

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ КОМПЛЕКСНОГО АНАЛИЗА РЕГИОНАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ
Дальневосточного отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Потурай Валерий Алексеевич

**ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ПОЛУОСТРОВНЫХ И
КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ДАЛЬНЕГО
ВОСТОКА**

25.00.07 – «Гидрогеология»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
кандидат геолого-минералогических наук
Владимир Николаевич Компаниченко

Биробиджан – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ РОССИИ	15
1.1. Основные определения и понятия	15
1.2. Органическое вещество в термоминеральных водах России	16
1.3. Источник органического вещества в подземных водах	22
1.4. Сообщества термофильных микроорганизмов в гидротермальных системах	28
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	33
ГЛАВА 3. ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА	38
3.1. Гидротермальные системы полуострова Камчатка	38
3.1.1. Мутновский геотермальный район	39
3.1.2. Паратунский геотермальный район	46
3.2. Гидротермальные системы континентальной части юга Дальнего Востока	49
3.2.1. Кульдурское термальное поле	50
3.2.2. Анненское термальное поле	58
3.2.3. Тумнинское термальное поле	63
ГЛАВА 4. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПОЛУОСТРОВНЫХ И КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА	68
4.1. Органические соединения в высокотемпературном флюиде из глубоких скважин гидротермальных систем полуострова Камчатка	69
4.1.1. Органические соединения в конденсате пароводяной смеси Мутновского района	71
4.1.2. Органические соединения в высокотемпературном флюиде Паратунского района	72
4.2. Органические соединения в термальной воде из горячих источников Мутновского района	73

4.3. Органические соединения в термальной воде из неглубоких скважин гидротермальных систем континентальной части юга Дальнего Востока	76
4.3.1. Органические соединения и вариации их состава в Кульдурских термальных водах	79
4.3.2. Органические соединения в Анненских термальных водах	87
4.3.3. Органические соединения в Тумнинских термальных водах	90
4.4. Органические соединения в холодных водах и снежном покрове в пределах термальных полей	91
4.4.1. Органические соединения в поверхностных и холодных подземных водах районов гидротермальных систем континентальной части юга Дальнего Востока	91
4.4.2. Органические соединения в снежном покрове Мутновского геотермального района	97
ГЛАВА 5. ГЕНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА	99
5.1. Сравнительный анализ органического вещества в полуостровных и континентальных гидротермальных системах	99
5.2. Сравнительный анализ органического вещества в горячих и холодных водах в пределах термальных полей на континенте	103
5.2.1. Сравнение органического вещества в горячих, холодных подземных и поверхностных водах в пределах Кульдурского термального поля	103
5.2.2. Сравнение органического вещества в горячих, холодных подземных и поверхностных водах в пределах Анненского термального поля	105
5.2.3. Сравнение органического вещества в горячих и холодных поверхностных водах в пределах Тумнинского термального поля	107
5.3. Сравнительный анализ органического вещества в термальных водах и снежном покрове Мутновского геотермального района	108
5.4. Молекулярно-массовое распределения предельных углеводов в полуостровных и континентальных гидротермальных системах Дальнего Востока	109

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	125
СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА	156

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. На территории Российского Дальнего Востока широко распространены геотермальные месторождения с температурой до 100 °С и выше. Их формирование обусловлено как нормальным геотермическим режимом, при котором воды нагреваются за счет термоградиента в результате рециркуляции через глубокие области земной коры (континентальная часть юга Дальнего Востока), так и магматогенным геотермическим режимом, который поддерживается близким расположением магматического очага к поверхности (полуостров Камчатка) (рис. 1). В первом случае, термальные воды обладают сравнительно невысокой температурой (ниже 80 °С), что позволяет существовать разнообразным термофильным комплексам [Калитина и др., 2017; Фишер, Компаниченко, 2007]. Органическое вещество (ОВ) здесь большей своей частью продуцируется живыми организмами и формирует частный биотический круговорот, который поддерживается через деструкцию микроорганизмов с последующим вовлечением биогенного ОВ в процессы жизнедеятельности. Некоторая часть ОВ, вероятно, может образовываться за счет ре-синтеза экстрагированных из вмещающих пород органических остатков. Во втором случае, гидротермальные системы зачастую имеют более высокую температуру воды (выше 80 °С), и их приповерхностные области населены сообществами гипертермофилов [Варфоломеев, 2013; Бонч-Осмоловская, 2004]. Однако более глубокие области остаются стерильными (безжизненными), вследствие экстремально высоких температур (выше 110–120 °С). В таких областях биотический круговорот ОВ маловероятен, поскольку жизни там нет. Вследствие этого органические соединения составляют частный абиотический круговорот ОВ, происходящий без участия живых организмов. Учитывая слабую изученность данных процессов в различных гидрогеологических обстановках дальневосточных гидротермальных полей, изучение в них состава и генезиса ОВ представляется важным для понимания условий формирования вещественного состава подземных (термальных) вод.

Геотермальные месторождения широко используются в целях бальнеологии и теплофикации. Определяющим фактором при этом является ее химический состав и температура. Наряду с содержанием основных ионов, микрокомпонентов и газового состава, большую роль играют и органические соединения, которые также определяют геохимический облик воды. Эти соединения – неотъемлемый компонент природных

вод. Кроме этого, они являются показателем протекающих в них процессов [Левшина, 2010]. Вместе с тем, в термоминеральных водах содержится преимущественно летучее ОВ ($C_{орг}$ -летучие до 90 % [Швец, Кирюхин, 1974], а наиболее разнообразную и многочисленную группу органических компонентов составляют соединения средней летучести. Последние представляют наибольший интерес для генетических построений, будучи вовлеченными в частные биотический и абиотический круговороты вещества в гидротермальных системах. При этом ОВ в термальных водах Дальнего Востока изучено очень слабо. Исследования органических соединений проводились в основном в гидротермальных системах Камчатки, а ОВ в термальных водах континентальной части Дальнего Востока практически не изучалось.

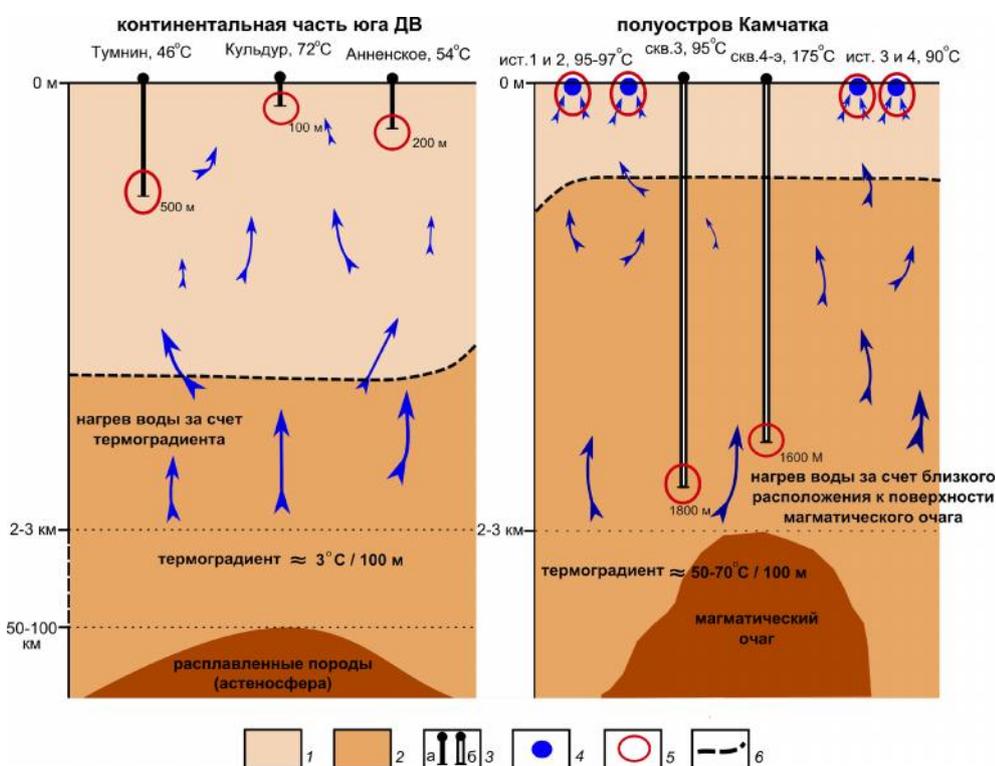


Рис. 1. Расположение мест опробования гидротермального флюида изученных гидротермальных систем.

1 – приповерхностная (населенная термофильными и гипертермофильными микроорганизмами) область гидротермальных систем; 2 – глубокая (безжизненная) область гидротермальных систем; 3 – скважины с выходом: а) термальной воды, б) двухфазного вододоминирующего флюида; 4 – естественные выходы горячих источников; 5 – области опробования гидротермальных систем; 6 – ориентировочная граница приповерхностной (обитаемой) и глубокой (необитаемой) областей гидротермальных систем.

Таким образом, актуальность работы определяется необходимостью получения новых данных по составу среднелетучего ОВ в различных гидрогеологических обстановках гидротермальных систем и выяснения механизмов образования здесь углеводородов (УВ) и их производных.

Степень научной проработанности. Внимание мирового научного сообщества в области органической гидрогеохимии термальных вод сосредоточено, в основном, на подводных океанических гидротермальных системах. Существенный вклад в исследование ОВ в них внесли работы русских (Л.В. Дмитриев, И.П. Моргунова, В.И. Пересыпкин, Н.А. Шульга и др.) и зарубежных авторов (А. Aubrey, J.L. Charlou, J.V. Corliss, J. Fiebig, Q. Fu, R.J.C. Hennem, N.G. Holm, J. Horita, M.I. Kennish, C. Konn, B.R.T. Simoneit, R. Sugisaki, J.J. Tiercelin, et al.). Кроме этого, механизмы образования УВ изучаются в лабораториях, моделирующих различные гидрогеологические обстановки в месторождениях термальных вод. Этому посвящены труды ряда отечественных (Л.В. Дмитриев, К.Г. Ионе, И.И. Кулакова, В.Г. Кучеров, А.П. Руденко и др.) и зарубежных исследователей (P. Canovas, J.L. Charlou, H.J. Cleaves, N.G. Holm, C. Konn, T.M. McCollom, A.I. Rushdi, J.C. Seewald, E. Shock, B.R.T. Simoneit, et al.).

Исследование ОВ в России широко ведется в морских акваториях (труды А.И. Агатовой, О.А. Гамаюновой, Л.А. Гаретовой, М.Г. Кулькова, А.В. Леонова, И.А. Немировской, А.М. Никанорова, В.И. Пересыпкина, А.Г. Страдомской, Н.К. Христофоровой и др.). Без внимания не остаются и пресные воды (поверхностные и подземные), находящиеся рядом с крупными объектами промышленности и населенными пунктами (работы В.Е. Кириченко, Л.М. Кондратьевой, А.Э. Конторовича, С.И. Левшиной, Н.В. Лобус, Т.Н. Луценко, Ю.В. Макушина, В.Л. Рапопорта, Н.М. Рассказова, И.В. Русских, Ю.П. Турова, В.П. Шестёркина). Однако, изученность ОВ в термоминеральных водах значительно меньше. В России исследование в них органических соединений связано с поиском и происхождением нефти (работы М.Е. Альтовского, Е.А. Барс, Н.С. Бескровного, С.Д. Варфоломеева, Э.М. Галимова, А.С. Зингера С.С. Коган, В.Ф. Козлова, А.Э. Конторовича, Т.П. Кудрявцевой, В.А.Кудрякова, В.М. Матусевича, О.В. Равдоникас и др.). Кроме этого, труды Ю.К. Василенко, В.В. Иванова, Н.А. Маринова, В.М. Швеца, Г.М. Шпейзера и др., посвящены изучению целебных свойств органических компонентов термоминеральных вод. Вопросам, связанным с региональной экологией и выяснением механизмов образования в подземных водах ОВ и его крупных таксонов, уделяли внимание: В.Ю. Абрамов, Г.М. Гановичева, В.А. Исидоров, И.П. Моргунова, Л.М. Мухин, В.И. Петрова, Писарский Б.И., В.М. Швец и др. При этом, остается слабоизученным поведение в термальных водах отдельных органических компонентов, особенно среди соединений средней

летучести. Для ряда органических соединений еще не выработаны методики их определения, а также малоизученными остаются генетические аспекты ОВ в гидротермальных системах.

Исследованию гидротермальных систем континентальной части юга Дальнего Востока посвящены труды Б.С. Архипова, Н.М. Богаткова, И.В. Брагина, В.Н. Завгорудько, В.А. Кирюхина, В.В. Кулакова, Я.А. Макерова, Г.А. Челнокова, О.В. Чудаева и др. Эти работы направлены в основном на изучение их общего ионного, микрокомпонентного, газового составов, изотопных характеристик, определение РЗЭ. Первые данные по ОВ появились только в 2007 году (В.Н. Компаниченко) для Кульдурских терм. В других термальных водах этой части ДВ ОВ вообще не изучались. Исследованию гидротермальных систем Камчатки уделяли внимание С.Х. Биджиева, Е.А. Бонч-Осмоловская, С.Б. Бортникова, Е.А. Вакин, С.Д. Варфоломеев, М.В. Ефимова, Г.А. Заварзин, Г.А. Карпов, А.В. Кирюхин, В.И. Кононов, Т.И. Кузякина, Ю.П. Трухин, О.В. Чудаев и др. В работах этих авторов приводятся данные по химическому составу, микробиологическим исследованиям; рассматриваются вопросы формирования и происхождения этих термальных вод. Кроме этого, в термальных водах Камчатки изучалось и ОВ. Эти исследования касались в основном отдельных групп и классов ОВ, включая высоколетучие органические компоненты, аминокислоты и нефтяные пленки (работы Н.С. Бескровного, С.Д. Варфоломеева, Э.М. Галимова, В.А. Исидорова, Г.А. Карпова, В.Н. Компаниченко, А.Э. Конторовича, Е.К. Мархинина, Л.М. Мухина, В.М. Швеца и др.). Однако в них мало рассматривается наиболее многочисленная группа органических веществ – соединения средней летучести.

Цель исследования: выявить состав и генезис органического вещества в различных гидрогеологических обстановках полуостровных и континентальных гидротермальных систем Дальнего Востока.

Задачи исследования:

1. Определить состав среднелетучего органического вещества в гидротермальных системах Дальнего Востока и в пространственно сопряженных с ними холодных подземных и поверхностных водах.

2. Провести сравнительный анализ набора органических соединений, установленных в различных гидрогеологических условиях гидротермальных систем (перегретая пароводяная смесь из глубоких скважин; высокотемпературный раствор из

глубокой скважины; естественные выходы термальной воды в источниках; термальная вода из неглубоких скважин), а также в сопряженных с ними холодных подземных и поверхностных водах.

3. Изучить генезис предельных углеводородов, включая характеристику их молекулярно-массового распределения, в разнообразных гидрогеологических обстановках гидротермальных систем Дальнего Востока.

Объект и предмет исследования. Для проведения данного исследования были выбраны 5 гидротермальных систем, из которых 2 развиты в зоне перехода от континента к океану (Мутновская и Паратунская в Камчатском крае), и 3 в континентальной части юга Дальнего Востока (Кульдурская в Еврейской автономной области, Анненская и Тумнинская в Хабаровском крае). В вулканогенных гидротермальных системах Камчатки были опробованы как естественные выходы (кипящие водяные и грязевые котлы, горячие лужи), так и глубокие скважины с выходом перегретой пароводяной смеси и высокотемпературного раствора. В этих объектах определялся состав ОВ средней летучести и относительные концентрации компонентов. Кроме этого, в целях сравнения в пределах термальных полей было дополнительно изучено ОВ в холодных подземных и поверхностных водах, а также в снежном покрове.

Научная новизна. Впервые для термальных, холодных подземных и поверхностных вод районов геотермальных месторождений континентальной части ДВ (Кульдурское, Анненское и Тумнинское термальные поля) и Камчатки (Мутновское и Паратунское месторождения) получены данные по качественному составу и относительным содержаниям среднелетучего ОВ.

Впервые изучен состав и молекулярно-массовое распределение предельных УВ в этих объектах и проведено сравнение состава ОВ в термальных водах континентальных термопроявлений с полуостровными гидротермальными системами, а также сравнение состава ОВ в термальных водах с холодными подземными и поверхностными водами и снежным покровом. Сделаны выводы о генезисе установленных органических соединений, которые в термальных водах могут иметь как биогенное, так и термогенное происхождение.

Впервые для термальных вод Кульдурского поля было установлено содержание общего углерода органического, а также выявлены вариации состава органических соединений средней летучести.

Теоретическая значимость работы. Результаты исследования могут быть использованы для выяснения механизмов образования органических соединений в природе под действием высоких температур и давления. Кроме этого, данные по ОВ в термальных водах (в т.ч. и в стерильной пароводяной смеси) необходимы для решения вопросов, связанных с развитием гидротермального сценария возникновения жизни на Земле. Полученные результаты способствуют более глубокому пониманию процессов, происходящих в системе «вода – порода – органическое вещество».

Практическая значимость работы. Полученные результаты по ОВ в термальных водах могут быть использованы санаторно-курортными службами для определения соединений, благотворно влияющих на организм человека или наносящих вред, а также для выявления соединений – индикаторов техногенного загрязнения в пределах геотермальных месторождений. Кроме этого, результаты исследования могут применяться для решения вопросов, связанных с происхождением нефти.

Методы исследования и фактический материал. Фактический материал получен автором в ходе работ, проводимых в качестве аспиранта, а затем младшего научного сотрудника Института комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН под руководством научного руководителя к.г.-м.н. В.Н. Компаниченко. В процессе работы также использовались данные производственных отчетов В.В. Кулакова, С.И. Батюкова, В.Е. Сидорова и других исследователей. Часть фактического материала получена при совместной работе с В.Л. Рапопортом (Хабаровский краевой центр экологического мониторинга и прогнозирования ЧС).

Основные методы исследования:

1. Полевые маршруты с целью обследования месторождений термальных вод на территории Дальнего Востока (Камчатский и Хабаровский края, Еврейская автономная область); гидрогеохимическое опробование термальных, подземных и поверхностных холодных вод.
2. Определение основных физико-химических параметров вод в полевых условиях (рН, Т°С);

3. Определение среднелетучих органических соединений, включая предельные насыщенные УВ методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией.

4. Определение концентраций общего углерода органического ТОС-анализатором фирмы Shimadzu.

5. Анализ и расшифровка хроматограмм органических соединений осуществлялась с использованием программного пакета GCMS Solution, АОС 5000 Option, NIST 11 MS Library and Amdis v.2.70 и ISQ EPA 625.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Распределение среднелетучего органического вещества в дальневосточных гидротермальных системах чрезвычайно дифференцировано в зависимости от гидрогеологических условий и температуры флюида. Наименьшим разнообразием отличается максимально высокотемпературный флюид из глубоких скважин на Камчатке, наибольшим – термальная вода из неглубоких скважин на континенте.

2. В составе органического вещества дальневосточных гидротермальных систем преобладают углеводороды, карбоновые кислоты и их эфиры. Холодные подземные и поверхностные воды отчетливо отличаются от термальных преобладанием явно биогенных компонентов (терпены и стероиды).

3. Предельные углеводороды в полуостровных гидротермальных системах образованы в результате термогенных процессов. Происхождение алканов в континентальных термальных водах связано с химическим ре-синтезом преимущественно растительных органических остатков и бактериальной деятельностью.

Достоверность результатов. Работа выполнена на основе фактического материала, полученного автором в результате лабораторных и полевых исследований гидротермальных систем Дальнего Востока. Анализ органических соединений полученных экстрактов проводился на аналитических приборах фирмы «Shimadzu», имеющих сертификат об утверждении типа средств измерений Государственного комитета РФ по стандартизации и метрологии. Для проверки достоверности результатов использованы международные стандарты химических соединений (Fluka), а также современные библиотеки масс-спектров (NIST, EPA). Автор прошел стажировку по теме «Хроматомасс-спектрометрия» в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования ЧС (г. Хабаровск). Полученные

результаты исследования были представлены в тезисах, докладах и подтверждены научными публикациями.

Апробация работы. Представленная работа была выполнена в лаборатории строения и динамики геосфер, а затем в лаборатории экологии, генетики и эволюции ИКАРП ДВО РАН. Результаты исследований и основные положения диссертации докладывались на научных семинарах лаборатории экологии, генетики и эволюции и ученых советах ИКАРП ДВО РАН. Устные доклады сделаны на следующих конференциях: на 2 международной конференции «The International Astrobiology Society and Bioastronomy» (Нара, Япония, 2014); на конференции по астробиологии «9th European Workshop on Astrobiology, EANA» (Брюссель, Бельгия, 2009); на III, IV, V, VI и VII международных конференциях «Современные проблемы регионального развития» (Биробиджан, 2010, 2012, 2014, 2016 и 2018 г.); на I международной конференции «Международный научно-образовательный форум Хейлунцзян-Приамурье» (Биробиджан, 2013); на второй и третьей Всероссийской конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (Владивосток, 2015 и Чита, 2018); на Российской конференции с международным участием «Регионы нового освоения: естественные сукцессии и антропогенные трансформации природных комплексов» (Хабаровск, 2017); на Всероссийской конференции с международным участием «VII Дружининские чтения» (Хабаровск, 2018); на XX совещании по подземным водам Сибири и Дальнего Востока (Иркутск, 2012); на XXIV Всероссийской молодежной конференции «Строение литосферы и геодинамика» (Иркутск, 2011); на IX региональной конференции «Актуальные проблемы экологии, морской биологии и биотехнологии» (Владивосток, 2010); на 3-й региональной конференции «Современные проблемы геологии, геохимии и геоэкологии Дальнего Востока России» (Владивосток, 2010), и других.

Личный вклад автора. Материал диссертации основан на данных химических анализов, выполненных лично автором или при его непосредственном участии. Отбор проб воды для анализа органического вещества осуществлен лично автором или в составе группы под руководством В.Н. Компаниченко. Автор проанализировал хроматограммы выделенных экстрактов образцов (52 образца и 1380 определений органических соединений). Обработка собственных и литературных данных, подготовка

табличного и графического материала, интерпретация, сопоставления и выводы, представленные в работе, сделаны лично автором.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 46 научных работ, из них 17 журнальных статей, в том числе 2 статьи в зарубежных и 4 статьи в отечественных переводных журналах, входящих в базу данных WoS; 5 статей в журналах, входящих в Перечень изданий ВАК РФ, и 1 глава в коллективной монографии.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 25.00.07 – Гидрогеология (геолого-минералогические науки) в пункте 1. «Условия образования месторождений различных типов подземных вод – пресных, минеральных (лечебных), промышленных (йодо-бромных и др.), термальных (теплоэнергетических)» и в пункте 3. «Условия и процессы формирования вещественного состава подземных вод (химического, газового, изотопного, бактериального)».

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы (326 источников, в том числе 65 англоязычных). Диссертация изложена на 160 страницах, иллюстрирована 35 рисунками и 30 таблицами.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю кандидату геолого-минералогических наук В.Н. Компаниченко за постановку задачи, ценные советы, критические замечания и поддержку на всех этапах работы. Автор благодарит сотрудников ИКАРП ДВО РАН: чл.-кор. РАН д-ра биол. наук Е.Я. Фрисмана, канд. биол. наук Е.А. Григорьеву за помощь и конструктивные замечания. Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории экологии, генетики и эволюции ИКАРП ДВО РАН за неоценимую помощь, обсуждение и поддержку на всех этапах работы. Автор искренне признателен сотрудникам лаборатории санатория «Кульдур» А.Л. Кравченко, Е.Г. Семушкиной и Е.В. Глушковой за предоставленные данные результатов гидрогеохимического мониторинга Кульдурских термальных вод и интерес к работе; благодарен сотрудникам ИВЭП ДВО РАН: д-ру геол.-минерал. наук В.В. Кулакову и канд. географ. наук С.И. Левшиной за интересные обсуждения результатов работы и помощь в проведении анализа. Автор благодарит В.Л. Рапопорта – ведущего инженера лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций за

обучение на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu, ценные советы и критические замечания.

Финансирование. Диссертация выполнена при частичной поддержке грантов Дальневосточного отделения РАН № 11-III-B-08-212, № 12-I-0-06-033, № 15-I-6-049. Грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 08-05-98504-р_восток_a, № 10-05-98003-р_сибирь_a, № 11-05-16010-моб_з_рос, № 12-05-98517-р_восток_a.

ГЛАВА 1. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ РОССИИ

1.1. Основные определения и понятия

В данной работе используется понятие *гидротермальная система*. По В.И. Кононову это гидродинамическая система, которая заключена в рамки отдельных геологических структур и формируется либо при нагревании вод в региональном тепловом поле в результате глубокой циркуляции, либо еще и при дополнительном поступлении в водоносные горизонты глубинного тепла, приносимого магмой или надкритическим флюидом [Кононов, 1983]. Под *термальными водами* понимают воды с температурой более 20 °С [Крайнов, Швец, 1992].

Для отображения солевого состава, в работе, используется вариант *формулы Курлова*. В левой стороне приводится общая минерализация (г/дм³). В нисходящем порядке приводятся все катионы (в знаменателе) и анионы (в числителе), с содержанием более 1 экв. %. При наименовании воды указываются сначала подчиненные ионы, а в конце – преобладающие (в названии учитываются ионы, превышающие 20 экв. %).

В работе также использованы понятия метеорных и инфильтрационных вод. *Метеорные* воды поступают в гидролитосферу из атмосферы. *Инфильтрационными* считаются воды, образовавшиеся в результате просачивания вод атмосферных осадков до уровня подземных вод.

В данной работе под *органическим веществом* понимаются углеводороды и их производные. *Углеводороды* – наиболее простые органические соединения, в состав которых входят только углерод и водород. При этом в геологии и геохимии под термином «органическое вещество» принято понимать комплекс соединений, возникших прямо или косвенно из живого вещества или продуктов его жизнедеятельности. В данной работе понятие «органическое вещество» не несет данных о его происхождении.

В данной работе используются понятия биогенное ОВ, термогенное ОВ и абиогенное ОВ. Под *биогенным* ОВ понимаются соединения, образованные в результате деятельности и деструкции организмов, то есть возникшие прямо или косвенно из живого вещества или продуктов его жизнедеятельности. Под *термогенным* ОВ автор подразумевает соединения, образованные в результате процессов термодиссоциации из захороненных органических остатков (в т.ч. и биогенного происхождения) в зоне

повышенных температур. Эти соединения образовались в результате цепи химических трансформаций, без участия живых организмов, поэтому автор не относит их к биогенным компонентам. Под *абиогенным* ОВ понимаются соединения, которые синтезируются из неорганических компонентов (например, из окиси углерода и воды). Выделяются еще *антропогенные* органические соединения – соединения, включенные в геосферу в результате деятельности человека (к ним относятся и нефтяные УВ, попавшие в водный объект в результате аварии).

В работе используется понятие «*органические соединения средней летучести*» или «*среднелетучее органическое вещество*» – соединения, которые составляют наиболее разнообразную и многочисленную группу органических веществ, представляющих наибольший интерес для генетических построений. Эта группа объединяет большинство гомологических рядов органических соединений с молекулярными массами от 50 до 500 а.е.м. Сюда не относятся высоколетучие компоненты (например: легкие углеводородные газы – метан, этан и т.д.) и относительно малолетучие или не летучие соединения (аминокислоты, полисахариды, высокомолекулярные вещества и др.). *Гомологический ряд* – группа органических компонентов которые имеют близкие химические свойства и обладают закономерным изменением физических свойств. По строению они отличаются друг от друга на одну или несколько CH_2 -групп [Артеменко, 2002]. Отдельные представители такой группы называют *гомологами*. Например, один из важнейших гомологических рядов органических соединений, который несет информацию о генезисе органических компонентов в водном объекте, является ряд *алканов (парафинов)* – алифатические предельные УВ (углеводороды, имеющие незамкнутую, открытую цепь углеродных атомов), в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) сигма-связью. При описании алканов будет приводиться знак углерода с индексом, отображающим число атомов углерода в молекуле: C_{11} – ундекан, C_{12} – додекан..., C_{25} – пентакозан и т.д.

1.2. Органическое вещество в термоминеральных водах России

Внимание мирового научного сообщества в области органической гидрогеохимии сосредоточено, в основном, на подводных океанических гидротермальных системах. Связано это, прежде всего, с поиском гидротермальной нефти и решением проблемы

происхождения жизни на Земле. Кроме этого, изучение ОВ в подводных гидротермах направлено на выяснение механизмов природного, химического синтеза УВ. В частности, вызывает интерес возможность химического синтеза УВ в результате процесса серпентинизации перидотитов, в результате которого органические вещества образуются в качестве побочных продуктов. Объектом исследования чаще всего становятся так называемые «черные курильщики», располагающиеся вдоль срединно-океанических хребтов и в задуговых центрах спрединга [Дмитриев и др., 2000; Краюшкин, 2008; Леин, Сагалевич, 2000; Разницин и др., 2018; Симонейт, 1995; Симонейт, 1986; Сорохтин и др., 2018; Шульга, Пересыпкин, 2012; Шульга и др., 2010; Aubrey et al., 2009; Corliss et al., 1981; Fiebig et al., 2007; Fu et al., 2007; Fu et al., 2015; Hennet et al., 1992; Holm, 1992; Holm, Charlou, 2001; Holm, Hennet, 1992; Horita, Berndt, 1999; Kennish et al., 1992; Konn et al., 2015; Kvenvolden et al., 1990; Simoneit, 1992; Simoneit, 1985; Simoneit, 2004; Simoneit et al., 1990; Sugisaki, Mimura, 1994; Tiercelin et al., 1999]. Исследования, проведенные здесь, доказывают возможность синтеза сложных углеводородных смесей из неорганических веществ путем восстановления оксидов углерода водородом при специфических термобарических условиях, в присутствии катализаторов, в роли которых выступают водовмещающие минералы. Возможность химического, не биогенного синтеза органических соединений, чаще всего насыщенных углеводородов, приводится и в работах, посвященных лабораторным экспериментам и компьютерному моделированию по синтезу ОВ в условиях моделирующих гидротермальную систему или верхнюю мантию земной коры [Барсуков, Рыженко, 2001; Дмитриев и др., 2000; Ионе, 2002; Кулакова, Руденко, 2003; Кучеров, 2013; Кучеров и др., 2010; Лаверов и др., 1996; Руденко, Кулакова, 1986; Рыженко и др., 2015; Рыженко и др., 1996; Сокол и др., 2017; Сонин и др., 2014; Томиленко и др., 2018; Cleaves et al., 2009; Holm, Charlou, 2001; Konn, Charlou, 2011; Konn et al., 2009; Kutcherov, 2002; McCollom, 2013; McCollom et al., 1999; McCollom, Seewald, 2007; Rushdi, Simoneit, 2001; Shock, Canovas, 2010]. В результате таких экспериментов синтезируются разнообразные органические вещества, чаще всего углеводороды, которые достаточно устойчивы в высокотемпературных водных условиях.

Как уже отмечалось, исследования ОВ в гидротермальных системах активно проводятся учеными, работающими по проблеме происхождения жизни на Земле. В последние годы геотермальные регионы мира становятся объектами все более

пристального внимания в связи с быстрым развитием представлений о гидротермальном сценарии зарождения биосферы [Компаниченко и др., 2015; Aubrey et al., 2009; Corliss et al., 1981; Deamer, 2011; Deamer et al., 2006; Hennes et al., 1992; Holm, Andersson, 2005; Mulkidjanian et al., 2012; Kompanichenko, 2012; Kompanichenko, 2009; Washington, 2000]. Такие исследования направлены, в частности, на определение происхождения ОВ в термальных водах, особенно на выявление соединений, которые могли образоваться в результате химического синтеза. Это имеет принципиально важное значение для проблемы зарождения биосферы, если предположить, что первичные формы жизни на ранней Земле сформировались из абиогенного материала. Проведенными исследованиями определена возможность синтеза УВ и аминокислот в высокотемпературных водных условиях гидротермальных систем. Кроме этого, установлено, что биомаркеры ОВ, которые ранее считались бесспорным доказательством биогенного происхождения ОВ, могут иметь абиогенный генезис. Так, порфирины абиогенно синтезированы в экспериментах, моделирующих реальные геолого-геохимические условия, а также выявлены в метеоритах. Пристан и фитан, абиотические амины и аминокислоты синтезированы абиогенно в лабораториях по реакциям Фишера-Тропша и найдены в метеоритах, а также в стерильно отобранных образцах еще не остывших вулканических лав, бомб и пеплов [Тимурзиев, 2013], то есть, там, где жизнь не может быть. По мнению Н.А. Кудрявцева [Кудрявцев, 1967] порфирины синтезируются в земной коре за счет глубинных газов (аммиака и углеводов, в первую очередь ацетилен).

Исследования ОВ в водных объектах, кроме этого, направлены на выявление токсичных органических веществ, способных наносить чрезвычайный вред. Поэтому исследования ОВ в России широко ведется в морских акваториях [Агатова и др., 2014; Агатова и др., 2015; Агатова и др., 2016; Агатова и др., 2013; Ветров и др., 2008; Гамаюнова и др., 2016; Гаретова, 2013; Кульков и др., 2012; Леонов и др., 2016; Марьяш и др., 2015; Немировская, 2013; Немировская, 2009; Немировская и др., 2009; Немировская, Травкина, 2014; Никаноров, Страдомская, 2009; Пересыпкин и др., 2011; Тищенко и др., 2018; Христофорова, 1989; Христофорова и др., 1998]. В таких работах приводятся критерии оценки распределения биомаркеров органического вещества, на основе которых можно выявить исходный тип ОВ – автохтонный, аллохтонный, нефтяной и т.д. Без внимания не остаются и поверхностные и подземные воды,

находящиеся рядом с крупными объектами промышленности и населенными пунктами [Иванова и др., 2018; Кириченко и др., 2002; Кондартьева и др., 2018; Кондратьева и др., 2007; Конторович и др., 2007; Конторович и др., 2000; Левшина, 2008; Левшина, 2010; Левшина и др., 2007; Лобус и др., 2015; Луценко, 2007; Луценко и др., 2014; Макушин и др., 2007; Огнетова, Домрочева, 2006; Рапопорт, Кондратьева, 2008; Рассказов и др., 1995; Русских и др., 2012; Туров и др., 1998; Филина и др., 1998; Шестёркин, 2012; Янин, 2013].

Термоминеральные воды в плане изучения ОВ значительно отстают. Антропогенный пресс на такие воды не высок, поскольку чаще всего минеральные воды используется вдали от крупных промышленных объектов, и находятся в санитарных зонах, где проводятся мероприятия по охране водных объектов. В России исследование ОВ в термоминеральных водах, прежде всего, направленно на решение вопросов, связанных с образованием нефти [Альтовский, 1967; Альтовский и др., 1962; Барс, Коган, 1965; Барс, Коган, 1979; Бескровный, Кудрявцева, 1977; Бескровный, Лебедев, 1971; Бескровный, Лобко, 1977; Варфоломеев и др., 2011; Галимов и др., 2015; Дюнин, Корзун, 2003; Зингер, Долгова, 1982; Карцев, 1972; Козлов, 1977; Конторович и др., 2011; Кудряков, 1982; Матусевич, 1976; Матусевич, Беспалова, 2015; Равдоникас, Балабанова, 1977], в частности установлено, что суммарное содержание в подземных водах органических веществ повсеместно возрастает по мере приближения к залежам углеводородов. Кроме этого, такие исследования связаны с оценкой влияния органических компонентов на человеческий организм [Василенко, 1965; Иванов, Невраева, 1964; Маринов, Пасека, 1972; Шапиро, 1967; Швец, Кирюхин, 1974; Шпейзер и др., 1999; Шпейзер и др., 2012; Шпейзер и др., 2006; Шпейзер и др., 2010; Щербак, Зеленина, 1972], например, установлено, что карбоновые кислоты, в сочетании со специфическим химическим составом, способны оказывать благотворное воздействие на организм человека. Вопросы, связанные с региональной экологией [Исидоров и др., 1991; Огнетова, Домрочева, 2006; Швец, 2016; Швец, 1973], с выяснением механизмов образования ОВ в подземных водах [Абрамов, 2014; Гановичева, 1969; Гановичева и др., 1969; Гептнер и др., 1999; Исидоров и др., 1991; Кирюхин и др., 1976; Моргунова и др., 2012; Мухин и др., 1979; Мухин, Пономарев, 1977; Петрова и др., 2009; Пиковский и др., 2004; Плюснин и др., 2018; Чернова, Верховская, 2003; Швец, Кирюхин, 1974; Швец,

Селецкий, 1968] также являются приоритетными в области органической гидрогеохимии термоминеральных вод.

Наиболее изученными в плане исследования ОВ являются геотермальные месторождения Камчатки. Так, проведенные исследования летучего ОВ сольфатар и гидротерм Мутновского вулкана и Узон-гейзерной вулканотектонической депрессии показали наличие в газах 73 летучих органических компонента состава C_1-C_{12} . При этом наибольший интерес представляют галогенуглеводороды, так как эти компоненты не синтезируются живыми организмами, следовательно, они не могут быть биогенными веществами [Исидоров и др., 1991]. В 1970-е годы Мухин с соавторами во флюидах ряда гидротермальных систем Камчатки изучал нелетучие органические соединения – аминокислоты [Мухин и др., 1979; Мухин, Пономарев, 1977]. В ходе исследования в конденсате пароводяной смеси на Паужетском геотермальном месторождении было установлено наличие простейшей аминокислоты – глицина. По предположению авторов, происхождение глицина – не биологическое. Также изучались органические соединения в только что извергнутых лавах и пеплах активных вулканов. В них были найдены углеводороды, аминокислоты (аспарагиновая, глютаминовая кислоты, треонин, аланин), альдегиды. Авторы считают найденные там органические соединения абиогенными, поскольку жизни там нет [Кузякина, 2000; Мархинин, 1980; Мархинин, 1974]. В Узон-Гейзерном геотермальном районе, в его западной части, где расположена известная кальдера Узон, с 1960-х годов изучаются фазово-обособленные выделения ОВ, представляющие собой нефтяные пленки, всплывающие на поверхность термальных вод при проходке неглубоких шурфов [Бескровный, Лебедев, 1971; Бескровный, Кудрявцева, 1977; Галимов и др., 2015; Калинин, 1975; Карпов, 1988; Коноплева и др., 2018; Vazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009]. Согласно имеющимся на сегодня данным, Узонская нефть имеет биогенное происхождение [Варфоломеев и др., 2011; Конторович и др., 2011; Фурсенко и др., 2014; Vazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009]. Источником ОВ здесь предполагается сформировавшаяся в посткальдерный период мощная толща вулканогенно-осадочных пород, содержащая многочисленные прослои с остатками высших растений и диатомовых водорослей. Также интересны данные, полученные по термальным водам Южной Камчатки (Начики, Малка, Паратунка и др.) [Швец, Кирюхин, 1974; Швец, Селецкий, 1968]. Здесь установлено мало ОВ (порядка 10 мг/дм^3). Примечателен тот факт, что здесь не

обнаружены жирные кислоты, которые являются типичными для подземных вод. Однако следует отметить, что в ходе предшествующих исследований термальных вод Камчатки осталась практически неизученной наиболее многочисленная группа ОВ – соединения средней летучести.

Остальные регионы, обладающие термоминеральными ресурсами, изучены значительно слабее, чем Камчатка. Так, проводились исследования ОВ в минеральных водах горноскладчатых областей Центральной Азии. Здесь был изучен состав растворенных органических соединений в основных типах углекислых термальных, минеральных водах, а также азотных гидротерм юга Восточной Сибири, Монголии и Китая [Шпейзер и др., 1999; Шпейзер и др., 2012; Шпейзер и др., 2006]. Установлено, что основным источником поступления растворенных ОВ в указанные типы вод являются ОВ водовмещающих пород и поступающие с инфильтрационными пресными водами зоны активного водообмена. Исследовалось ОВ в грязевых вулканах о. Сахалин и в вулканах Курильской островной дуги. Показано, что углеводородные газы о. Кунашир относятся к газам термогенного и метаморфогенного типов [Шакиров, 2014.]. ОВ грязевых вулканов о. Сахалин представлено преимущественно н-алканами, изопреноидами и ароматическими соединениями [Полоник и др., 2015]. Изучены закономерности распространения и формирования ряда органических веществ в различных типах минеральных вод, имеющих на территории Прибайкалья. Установлены содержания органического углерода, органического азота, сложных эфиров, аминокислот, органических кислот. Отмечается, что азотные воды отличаются низкими концентрациями органических веществ ($0,6\text{--}3,1\text{ мг/дм}^3$) [Гановичева, 1969; Гановичева и др., 1969]. Особое внимание в связи с уникальными лечебными свойствами привлекали Трускавецкие минеральные воды. Многие исследователи связывают такое действие этих вод с наличием органических компонентов нефтяного характера [Швец, Кирюхин, 1974; Маринов, Пасека, 1972]. Здесь установлено до 100 мг/дм^3 и более летучих и нелетучих ОВ. Среди них установлены УВ, органические кислоты, фенолы, гуминовые вещества, битумы, масла, сложные эфиры, аминокислоты и др. Для Кавказских минеральных вод (КМВ) также показано, что на бальнеологические свойства этих вод большое влияние оказывают водорастворенные ОВ [Швец, Кирюхин, 1974]. Здесь были установлены битумы, гумусовые кислоты, фенолы, ароматические углеводороды, жирные и нафтенновые кислоты. В углекислых минеральных водах

Нагутского и Ессентукского месторождениях изучены основные механизмы происхождения органического химического состава [Абрамов, 2014]. Дана характеристика ОВ основных типов минеральных вод Грузии. Содержание общего углерода органического здесь колеблется в пределах 2,4–8,9 мг/дм³. Здесь отсутствуют нафтеновые кислоты, а жирные кислоты найдены в небольших количествах (1,8–3,1 мг/дм³). Также были изучены основные группы ОВ в минеральных водах Прибайкалья [Швец, Кирюхин, 1974]. Следует обратить внимание на то, что ОВ в азотных термах континентальной части Дальнего Востока России вообще не изучалось.

Таким образом, исследования ОВ термоминеральных вод показали, что абсолютно во всех минеральных водах обнаружено то или иное количество ОВ – от нескольких до 100 мг/дм³ и более. Преобладающую роль играет летучее ОВ, которое включает в себя нейтральные, основные и кислые соединения. При этом компонентами ОВ являются представители всех групп (углеводы, белки, жиры) и классов ОВ (углеводороды, спирты, эфиры, карбоновые кислоты и др.). Показано присутствие в высокотемпературных термах Камчатки соединений, которые могли образоваться в результате химического синтеза. Основная часть ОВ термоминеральных вод имеет, вероятно, биогенное происхождение. Качественный состав ОВ минеральных, особенно термальных вод, изучен сравнительно слабо, особенно в отношении характеристики индивидуальных органических соединений. Это связано, прежде всего, со сложностью аналитического определения органических микропримесей. Для многих соединений еще не выработаны методики их определения. В результате режимных наблюдений выяснено, что состав и содержание ОВ в термоминеральных водах непостоянны во времени и во многом зависят от условий формирования вод. Проведенные ранее исследования ОВ в дальневосточных гидротермальных системах не дают целостной картины поведения органических соединений в термальных водах различных гидрогеологических обстановок, что и побудило нас к выполнению этой работы.

1.3. Источник органического вещества в подземных водах

Органическое вещество подземных вод по источнику и механизму его образования можно разделить на три основные группы – биогенные соединения, абиогенные и термогенные соединения и антропогенные соединения. Краткая информация по абиогенным соединениям в термоминеральных водах приведена в

разделах 1.1 и 1.2. В данном разделе приводится в основном информация о биогенных органических соединениях, т.к. именно они занимают основную часть ОВ в водных объектах. Эти компоненты образуются в результате деятельности и деструкции организмов, то есть возникают прямо или косвенно из живого вещества или продуктов его жизнедеятельности. Они могут быть синтезированы непосредственно живущими в подземных водах микроорганизмами и включены в состав ОВ воды в результате их жизнедеятельности или деструкции. Если рассматривать ОВ гидротермальных систем, то источником органических соединений здесь могут быть, в частности, сообщества термофилов. Например, на основании изучения биомаркеров незрелой гидротермальной нефти Красного моря предполагается значительный вклад от метаногенных и термофильных археобактерий [Michaelis et al., 1990]. Также они могут поступать в результате контакта воды с приповерхностным почвенным слоем, богатым биогенным органическим материалом. ОВ почв, как правило, содержит высокие концентрации гуминовых и фульвокислот – высокомолекулярных нелетучих компонентов, которые проникают и в контактирующие с почвенным слоем воды. Следует отметить, что для термальных вод, которые выводятся на поверхность скважинами, такой контакт минимален или вообще отсутствует. Скважины, как правило, обсажены металлическими трубами на глубину нескольких десятков метров, что исключает возможность контакта термальных вод с почвенным слоем. Кроме этого, биогенные соединения могут быть экстрагированы из водовмещающих пород, в пределах которых циркулирует гидротермальная система. При этом подавляющую часть рассеянного ОВ содержат осадочные породы, а в интрузивных толщах (например, гранитах) находятся незначительное количество ОВ [Петров, 1984]. При анализе состава органического вещества термальных вод необходимо учитывать литологию района геотермального месторождения. Например, Кульдурское термальное поле располагается практически в центре крупного гранитного массива палеозойского возраста, поэтому экстракция ОВ в Кульдурские термальные воды из водовмещающих толщ, вероятно, незначительна. С другой стороны, Анненское месторождение термальных вод сложено вулканогенно-осадочными отложениями, содержащими биогенное органическое вещество, а широко известная кальдера вулкана Узон на Камчатке, представлена мощными толщами, содержащими многочисленные прослой детрита [Simoneit et al., 2009].

Органическое вещество организмов делится на несколько основных групп: белки, углеводы, липиды, смолы, воски, эфирные масла и пигменты [Альтовский и др., 1962; Богданова и др., 2016; Гордадзе и др., 2012; Дедюхина и др., 1980; Рыженко и др., 2016; Рыженко и др., 2015; Degens, 1965; Hunt, 1979; Peters et al., 2005] (рис. 1.1).

Каждую из этих групп составляют органические соединения, которые относятся к различным классам и гомологическим рядам (табл. 1.1). Большинство гомологических рядов органических соединений образуются прямо или косвенно в результате жизнедеятельности организмов либо их деструкции.

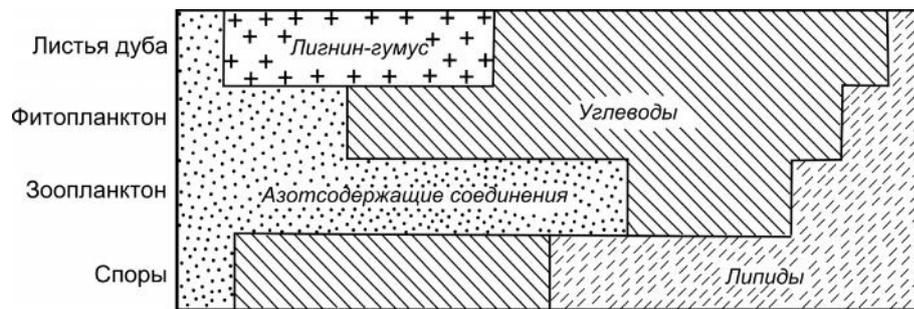


Рис. 1.1. Состав органического вещества организмов, по [Hunt, 1979].

Белки – это полимеры аминокислот. Эта группа занимает более половины сухого веса животных. Большинство соединений живых организмов, которые содержат в своей структуре азот, относятся к этим компонентам. Кроме этого, при их разложении образуются насыщенные углеводороды [Hunt, 1979].

Таблица 1.1

Гомологические ряды органических соединений, формирующие основные классы ОВ организмов, по [Hunt, 1979]

Белки	Углеводы	Липиды	Смолы	Воски	Эфирные масла	Пигменты
аминокислоты	моносахариды	эфиры	кислоты	эфиры	углеводороды	порфирины
азотсодержащие соединения	альдегиды	карбоновые кислоты	терпены	спирты	кетоны	спирты
	кетоны	алкены	фенольные соединения	карбоновые кислоты	альдегиды	углеводороды
				углеводороды	карбоновые кислоты	спирты
					эфиры	кетоны
					ароматические соединения	карбоновые кислоты

Углеводы – представляют собой полимеры моносахаридов. Моносахариды в свою очередь являются полиоксиальдегидами или кетонами. Одна из распространенных групп углеводов – лигнин. В состав лигнина входят ароматические структуры. Из углеводов также образуются углеводороды, путем удалений значительного количества кислорода [Degens, 1965].

Липиды – это животные жиры и растительные масла. Последние представляют собой сложные эфиры (глицериды) – соединения глицерина с карбоновыми кислотами. Карбоновые кислоты формируют животные жиры, а ненасыщенные олефины – это основа растительных масел. Пальмитиновая и миристиновая кислоты наиболее широко представлены в природе среди карбоновых кислот [Нестеров и др., 2013]. Липиды, так же как и углеводы, могут образовывать углеводороды после удаления кислорода [Hunt, 1979].

Растительные и животные *воски* – это смесь различных групп органических компонентов (эфиров, карбоновых кислот и спиртов). Кроме этого, в восках содержатся и углеводороды.

Смолы – это, прежде всего дитерпеновые кислоты и их производные. В их состав входят также монотерпены и фенольные соединения.

В состав *эфирных масел* входят различные органические соединения, такие как УВ, альдегиды, кетоны, эфиры, кислоты и ароматические кольца.

Растительные и животные пигменты также входят в состав живых организмов. К растительным пигментам относится хлорофилл, который образован из четырех пиррольных колец. В почвах и в процессе жизнедеятельности он гидролизуется с выделением фитола — длинноцепочечного спирта. К этим соединениям относятся и каротиноиды [Hunt, 1979].

Как уже отмечалось, в живых организмах было установлено присутствие широкого спектра углеводородов. К ним относятся алканы, алкадиены изопреновые углеводороды, нафтены, алкены и ароматические углеводороды [Багаева, 1994; Варфоломеев, 2013; Гордадзе и др., 2018; Дембицкий и др., 2001; Пошибаева, 2015; Серебренникова и др., 2014; Скобеева, 1999; Строева и др. 2013; Dembytsky et al., 1999; Dembytsky et al., 2000; Hunt, 1979; Jones, 1969; Lorenzen, 1967; Venkata, 2012] (табл. 1.2). Эти компоненты привлекают внимание, с точки зрения их образования в подземных (термальных) водах. В связи с этим наибольший интерес представляют алканы и

ароматические углеводороды, так как эти компоненты способны синтезироваться абиогенно в природе, в результате действия высоких температур и давления и при возможном участии минералов в качестве катализаторов.

Таблица 1.2

Углеводороды, обнаруженные в живом мире, по [Пошибаева, 2015]

Домен	Царство	Гомологический ряд	Углеводород
Эукариоты	Грибы	алканы	$C_{15}H_{32}$ – $C_{36}H_{74}$
	Растения	алканы	C_7H_{16} ; $C_{11}H_{24}$; $C_{22}H_{48}$; $C_{27}H_{58}$; $C_{29}H_{60}$; $C_{30}H_{62}$; $C_{31}H_{64}$; $C_{33}H_{68}$
		алкены	C_8H_{16} ; $C_{21}H_{42}$; $C_{21}H_{44}$ – $C_{29}H_{60}$
		алкадиены	C_5H_8
		изопреноиды	полиизопрен; $C_{10}H_{16}$ (терпены); каротиноиды
		тритерпеноиды	лупан
	Животные	алканы	$C_{21}H_{44}$; $C_{22}H_{46}$; $C_{24}H_{52}$; $C_{26}H_{54}$; $C_{27}H_{56}$; $C_{28}H_{58}$; $C_{29}H_{60}$; $C_{31}H_{64}$
		алкены	C_2H_4
		алкадиены	$C_{29}H_{56}$; $C_{30}H_{58}$
		изопреноиды	каротиноиды
Прокариоты	Домен архей	алканы	CH_4
		арены	алкилбензолы
		изопреноиды	ациклические C_{20} – C_{30} ; циклический C_{40} ; каротиноиды
	Домен бактерий	алканы	$C_{11}H_{24}$ – $C_{35}H_{72}$; 6 и 7-и 8-метилгептадекан; 2- метилгексадекан
		алкены	$C_{17:1}$; $C_{19:1}$; $C_{23:1}$ – $C_{30:1}$; этилен
		алкадиены	C_{19}
		изопреноиды	пристан, фитан, сквален,
		каротиноиды (каротины)	β -Каротин, ликопин, γ -каротин, хлоробактин, лепротин и др.
		циклоалканы (нафтены)	Гопан, циклопентан, циклогексан, циклооктан, алкилциклогексаны
		арены	ПАУ

Алканы – предельные насыщенные углеводороды ряда метана. Как видно из представленной выше информации, УВ составляют или могут образовываться в

результате разложения практически всех групп органического вещества, которые формируют живые организмы. Благодаря свойствам устойчивости алканов, они могут быть использованы для выяснения механизмов образования УВ в водных объектах, т.к. несут в себе информацию об источнике происхождения ОВ. Используя молекулярно-массовое распределение предельных УВ можно установить исходный тип ОВ – растительный, бактериальный, фитопланктонный, абиогенный и др. Об этом подробно будет описано в разделе 5.4 настоящей работы.

Высокое относительное содержание низкомолекулярных УВ характерно для водорослей. Однако гомологи C_{10} – C_{14} , при отсутствии дискриминации по четности-нечетности атомов углерода в молекуле, не характерны для живых организмов. Кроме этого, для морских водорослей характерно высокое содержание алканов C_{17} (красные и зеленые водоросли), C_{15} и C_{19} (бурые водоросли). Доминирование *n*-алканов C_{23-35} говорит о вкладе наземного ОВ. При этом, гомологи C_{20-24} характерны для бактерий. Гомолог C_{25} широко присутствует в цианобактериях. Алканы C_{27-35} характерны для высшей растительности [Hunt, 1979].

Соотношения четных и нечетных УВ (то есть содержащих четное или нечетное количество атомов углерода в молекуле) используется как для оценки вклада исходного ОВ различной природы, так и для оценки степени зрелости. Важное закономерность в биосинтезе нормальных алканов сделал. Он установил, что растения синтезируют в основном только нечетные гомологи. Вместе с алканами были установлены четные спирты и кислоты. В маслах из стволов сосен, были установлены низкомолекулярные нечетные алканы C_7 , C_9 и C_{11} , которые, не характерны для других растений. В результате деятельности бактерий состав ОВ изменяется, однако это практически не влияет на коэффициент нечетности [Немировская, 2009; Пошибаева, 2015; Bray, Evans, 1961; Hunt, 1979;].

В бактериях среди короткоцепочечных УВ образуются, в основном, *n*-алканы с нечетным числом атомов углерода (C_7 , C_9 , C_{11} , C_{13} , C_{15} , C_{17} , C_{19} , C_{21}) и четные карбоновые кислоты. Среди *n*-алканов с длинной цепью, преобладают четные гомологи (C_{22} , C_{24} , C_{30} , C_{32}) [Пошибаева, 2015].

Ароматические углеводороды. Основная часть ароматических колец в природе связана с лигнином. Кроме этого, ароматические структуры входят в состав эфирных масел и пигментов. Свободные АУВ в биомассе встречаются редко, возможно, потому,

что большинство ароматических углеводов токсично для живых организмов. Однако, в прокариотах установлены алкилбензолы и полициклические ароматические соединения. Кроме этого, у многих представителей растительного и животного мира в виде следов идентифицированы ПАУ. Также АУВ могут образовываться в природе и поступать в водные объекты в результате трансформации встречающихся в природе веществ и, по-видимому, в результате абиогенного хемосинтеза [Меленевский и др., 2015; Остроухов, 2018; Degens, 1965; Hunt, 1979].

Таким образом, все органическое вещество в природе образуется в результате биосинтеза (и связанных с ним превращений), хемосинтеза и попадает в природные среды в результате деятельности человека. Природные среды, в частности водные объекты, содержат преимущественно биогенные компоненты. Это большинство гомологических рядов органических соединений, которые прямо синтезируются живыми организмами или возникают в результате их жизнедеятельности. Живые организмы синтезируют широкий спектр углеводов, которые могут поступать и в водные объекты. Кроме этого, в подземных водах, которые характеризуются высокими температурами и давлением могут быть и абиогенные и термогенные компоненты, образованные вне биохимических превращений живых организмов. К таким соединениям, преимущественно, относятся предельные и ароматические УВ. По молекулярно-массовому распределению этих углеводов можно судить об источнике их происхождения в водном объекте.

1.4. Сообщества термофильных микроорганизмов в гидротермальных системах

Как упоминалось в разделе 1.3, потенциальным источником ОВ в термальных водах являются термофильные микроорганизмы, населяющие эти гидротермальные системы, поэтому в данном разделе приводится краткая информация об исследованиях термофильных микроорганизмов в гидротермальных системах. Термофилы – экстремофилы, обитающие в условиях высоких температур, обычно выше 45 °С. Выделяют 4 подгруппы термофилов: а) термотолерантные виды, растущие в температурном диапазоне от 10 до 55–60 °С, оптимум находится при 35–40 °С; б) факультативные (умеренные) термофилы – микроорганизмы, температура роста которых находится между 50 °С и 65 °С, максимальный температурный предел – 70 °С.; в) облигатные (экстремальные) термофилы – микроорганизмы, растущие при

температурах около 70 °С и не ниже 40 °С; г) гипертермофилы – оптимум в области 80–105 °С, температурный диапазон роста от 60 °С до 110 °С. На сегодняшний день верхней температурной границей жизни по разным данным считается температура 113 °С и 121 °С [Варфоломеев, 2013; Заварзин, 2008; Лебединский и др., 2007].

Наиболее изученным регионом в России, в отношении исследований термофильных сообществ в гидротермальных экосистемах, является Камчатка. Первоначальное описание термофильных сообществ было сделано А.А. Еленкиным в 1914 году [Кузякина, 2000]. Потом был продолжительный перерыв, и дальнейшее изучение термофилов в гидротермальных системах Камчатки начало проводиться с середины 20-го века. В это время микробиология термальных вод Камчатского полуострова изучалась С.И. Кузнецовым. В результате его работы сформулированы основные направления последующих исследований термофилов в их местообитаниях. Обнаружены гипертермофильные прокариоты, растущие при температурах выше 90 °С. [Бонч-Осмоловская, 2004]. Л.Г. Логиновой из Камчатских терм были выделены экстремально термофильные аэробные органотрофные бактерии *Thermus flavus*, а также новый вид *Thermus tuber*. Работа в этом направлении продолжена в трудах М.Л. Мирошниченко: из океанических глубоководных гидротерм были выделены два новых рода сем. *Thermaceae*: *Oceanithermus profundus* и *Vulcanithermus mediatlanticus* [Бонч-Осмоловская, 2004]. Кроме этого, из горячих источников полуострова В.Р. Крюковым была выделена аэробная водородная бактерия *Calderobacterium hydrogenophilum*. Это экстремальный термофил с оптимумом при 74–78 °С и облигатным автотрофом, растущим только на минеральной среде [Бонч-Осмоловская, 2004]. Также из Камчатских источников В.А. Светличным был выделен новый вид анаэробных органотрофных термофильных бактерий *Dictyglomus turgidus*, а также изолят, который был отнесен к новому роду и виду *Anaerocellum thermophilum*. Другие анаэробные органотрофные камчатские изоляты получены Д.Г. Заварзиной: это новый вид *Thermoanaerovibrio velox* и новый род и вид *Thermovenabulum ferriorganovorum*. Органотрофные анаэробные гипертермофильные археи были найдены Е.А. Бонч-Осмоловской и М.Л. Мирошниченко во многих наземных и подводных термальных источниках и отнесены к новым видам: *Desulfurococcus amylolyticus*, *Thermoproteus uzoniensis*, *Thermococcus stetteri*, *Thermococcus gorgonarius* и *Thermococcus pacificus* [Бонч-Осмоловская, 2004; Заварзин и др., 1989].

Кроме этого, проводились исследования метаногенных термофилов в термах Камчатки. Эти исследования показали, что метаногены развиты во многих исследованных наземных термальных водах с температурным интервалом 51–89 °С, но составляют, при этом, небольшую часть микробной популяции. Результаты говорят о разнообразии термофильных метаногенов, живущих в наземных горячих водах, и наличии среди них новых групп с неизвестной пока субстратной специфичностью. Из термальных местообитаний п-ова Камчатка и о. Кунашир выделены анаэробные гипертермофильные археи родов *Thermogladius* и *Desulfurococcus*, которые могут разлагать α - и β -кератины [Биджиева и др., 2014; Меркель и др., 2015; Меркель и др., 2016; Фролов и др., 2016; Slobodkina et al, 2009].

В результате микробиологических изысканий термальных вод центральной Камчатки (Эссовские, Апапельские, Оксинские, Двухъярточнские, Крерукские и Киреунские гидротермы) обнаружены разнообразные представители альгобактериальных сообществ, с преобладанием цианобактерий рода *Phormidium*. В 5 группах термальных вод Восточной Камчатки (Налычевские, Краеведческие, Таловские, Желтореченские и источники Долины Гейзеров) обнаружены цианобактерии рода *Phormidium*, *Microcystis* и *Oscillatoria* spp. Анализ альгобактериальных сообществ горячих источников южной Камчатки показал, что в Верхне-Виллючинских водах доминируют цианобактерии родов *Phormidium* и *Gloeocapsa*. Для Нижне-Виллючинских типично преобладание в некоторых пробах диатомей, а в других – цианобактерий рода *Phormidium*. В Карымшинских водах преобладают цианобактерии *Ph. laminosum*. В Больше-Баннских и Малкинских – *Ph. Ramosum* В.-Peters., *Ph. laminosum*. В Начикинских водах помимо *Ph. ramosum* и *Ph. laminosum*, находятся цианобактерии *Ph. ambiguum* Gom. В пробе из Опальских источников также типично доминирование цианобактерий рода *Phormidium*. В Верхне-Паратунских термальных водах доминируют цианобактерии родов *Phormidium* и *Oscillatoria*. В бассейнах нижней Паратунки сообщества формируют цианобактерии *Ph. ambiguum*. В термальных водах средней Паратунки преобладают цианобактерии *Ph. ramosum* [Ефимова, 2005; Ефимов, Ефимова, 2007а; Ефимов, Ефимова, 2007б; Ефимова, Кузякина, 2004; Кузякина, Ефимова, 2014; Кузякина, 2000; Кузякина и др., 2004].

В других регионах, обладающих термоминеральными ресурсами, микробные сообщества изучены значительно слабее. Однако проводились микробиологические

исследования термальных вод Приморья, ЕАО, Сибири. Так, в гидротермальных экосистемах Приморья широко распространены различные формы микроорганизмов. В теплых термальных водах (температура до 40 °С) установлены аэробные и анаэробные формы сапрофитов. Содержание анаэробных бактерий в несколько раз выше [Калитина, 2013; Калитина и др., 2014]. В биотопах мезотермального (температура около 35 °С) минерального источника Хойто-Гол (Бурятия) обнаружены представители 3 бактериальных филумов – Proteobacteria, Bacteroidetes и Firmicutes. Основу микробного сообщества термальной воды составляли широко распространенные в водных экосистемах микроорганизмы – преимущественно аэробные хемоорганотрофы родов *Acinetobacter*, *Pedobacter* и *Flavobacterium* [Кашкак и др., 2016; Татаринев, 2010]. Из термальных вод Байкальской рифтовой зоны (Бурятия, Россия) были выделены 13 штаммов аэробных алкалитермофильных органотрофных бактерий. Изучена их морфология, экофизиология и филогенетическое положение. На основе анализа последовательностей генов 16S рРНК выделенные культуры были отнесены к семейству Bacillaceae [Раднагуруева и др., 2016]. В теплых термальных водах (температура около 20 °С) Западной Сибири обнаружены бактерии Firmicutes, Ignavibacteria, Chloroflexi, Bacteroidetes, Proteobacteria и археи *Methanothermobacter*, *Methanosaeta* и *Methanomassiliicoccus* [Кадников и др., 2017].

Интересными являются и исследования термофилов в пределах Кульдурского термального поля, так как этот объект является и объектом исследования данной работы. Согласно им в термальной воде из скважин 1-87 и 2-87 (температура 72 °С), найдены термофильные микроорганизмы рода *Thermus aquaticus*, но развиты здесь незначительно. В воде из скважин 3-87 и 3 термофилы достигают большего разнообразия, что может быть связано с более благоприятной температурой для их развития (55–60 °С) и застойным гидродинамическим режимом [Фишер, Компаниченко, 2007]. Кроме этого, отмечается что особенности химического состава, низкое содержание органического вещества, наличие восстановительной обстановки в Кульдурских термах создает специфический микробиологический пейзаж [Калитина и др., 2017].

Таким образом, изучение термофильных микроорганизмов, населяющих разнообразные горячие источники и скважины гидротермальных экосистем, проводится с середины 20-го века. К настоящему времени наиболее изученным

регионом является Камчатка, где проводились исследования термофильных комплексов разными исследователями, как отечественными, так и зарубежными. Были найдены разнообразные термофильные микроорганизмы, населяющие горячие источники с температурой до 100 °С. Многие термофилы и гипертермофилы описаны впервые. Кроме этого, термофильные комплексы изучались и в гидротермальных экосистемах Приморья, ЕАО, Бурятии и др., где также были обнаружены сообщества термофильных микроорганизмов.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методические приемы и подходы являются очень важной частью любого исследования. Выбору методов анализа состава вод, особенно состава индивидуальных органических соединений, было уделено пристальное внимание. В ходе проделанной работы был собран обширный фактический материал химических анализов состава органических соединений средней летучести, гидрохимического состава (общего ионного), содержания общего углерода органического за большой промежуток времени, выполненные на современном аналитическом оборудовании.

На первом этапе был осуществлен сбор, анализ и обработка фактического материала гидрохимического, газового, микроэлементного состава вод, приведенного в отчетах различных организаций и в материалах предыдущих научных исследований на рассматриваемых объектах.

В работе также были использованы следующие компьютерные программы: MS Excel и MathCAD, при помощи которых производилась математическая обработка данных гидрохимического состава и молекулярно-массового распределения насыщенных углеводородов. Для проведения анализа и обработки полученных данных по ОБ средней летучести использовался программный пакет GCMS Solution, AOC 5000 Option, NIST 11 MS Library and Amdis v.2.70 и ISQ EPA 625.

Пробы воды отбирались как непосредственно из неглубоких скважин, вскрывающих континентальные термальные воды, из естественных источников горячих вод и глубоких скважин с высокотемпературным флюидом полуостровных гидротермальных систем, так и из холодных подземных и поверхностных вод и снежного покрова районов этих геотермальных месторождений. Для анализа качественного состава ОБ использовались бутылки из темного стекла с притертой крышкой, предварительно промытые хромовой смесью и дистиллированной водой. До проведения концентрирования органических соединений пробы воды хранились в холодном месте не более 2-х суток с момента отбора. Для определения гидрохимического состава и содержания общего углерода органического использовалась затемненная пластиковая посуда, промытая дистиллированной водой. Пробы воды хранились в холодном месте не более 2-х суток с момента отбора.

В ходе исследования определялись органические соединения средней летучести и их относительное содержание (в %). Для определения весовых значений ОБ были

выборочно проведены анализы на содержание общего углерода органического (в мг/дм³).

Концентрат органических соединений средней летучести получали методом твердофазной экстракции в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования ЧС (КЦЭМП). Через патрон с сорбентом ODS–C18 пропускали 100 мл анализируемой воды. После высушивания патрона в токе аргона, экстракт органических соединений получали путем промывки сорбента 500 мкл хлористого метилена и последующим упариванием до 50 мкл (при упаривании теряются высоколетучие соединения, вещества средней летучести остаются в экстракте). Для более надежной идентификации в упаренные экстракты добавляли 1 мкл раствора внутренних стандартов (ISTD 1,4 дихлорбензол d4, нафталин d8, аценафтен d10, фенантрен d10, хризен d12, перилен d12, с концентрацией 0.1 мкг/мкл каждого), которые не оказывают влияния на ход анализа.

Качественный анализ органических соединений осуществляли методом капиллярной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией [Другов, Родин, 2002; Soniassy et al., 1994] на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S в лаборатории КЦЭМП (аналитик В.Л. Рапопорт) и на Shimadzu GCMS-QP2010 ultra в лаборатории ИКАРП ДВО РАН (аналитик В.А. Потурай). Этот метод позволяет анализировать сложные многокомпонентные смеси, разделяя и регистрируя индивидуальные органические соединения, даже имеющие очень близкую структуру [Клюев, Бродский, 2002]. Разделение осуществлялось на кварцевой капиллярной колонке RTX-5 (неподвижная фаза 5 % – фенил, 95 % – диметил-полисилоксан), внутренний диаметр 0,25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0,25 мкм, длина колонки 30 м. Скорость потока газа-носителя (гелий марки 70 (99,99999)) 1 мл/мин. Для ввода пробы в хроматограф использовался автоматический дозатор Shimadzu AOC-5000. Объем вводимого экстракта 2 мкл. Скорость ввода пробы 2 мкл/с. Пробу в инжектор вводили с использованием вкладыша с малым внутренним объемом (0,2 мл). Режим ввода с делением потока (коэффициент деления 5,0). Анализ проводился в режиме полного ионного тока, значения m/z от 50 до 430, частота сканирования 0,2 сек. Температура инжектора 320 °С, температура ионного источника 250 °С, температура интерфейса 310 °С. Время задержки включения катода после ввода пробы образца в прибор – 4 мин. Программирование термостата колонки осуществлялось по двум

режимам: 1) начальная температура термостата колонки 40 °С, выдержка в течение 2 мин с последующим подъем температуры со скоростью 10 °С / мин до 100 °С, подъем со скоростью 15 °С / мин до 280 °С, выдержка при температуре 280 °С – 10 мин; 2) начальная температура термостата колонки 40 °С, выдержка в течение 4 мин с последующим подъемом температуры со скоростью 7 °С / мин до 300 °С, выдержка при температуре 300 °С в течение 10 мин. Оба режима позволили уверенно разделить ОВ средней летучести. Были получены хроматограммы по общему ионному току (ОИТ), по которым идентифицировались органические соединения средней летучести. Идентификация пиков осуществлялась по масс-спектрам и индексам удерживания (индекс Ковача) [Вульфсон и др., 1986; Зенкевич, Другов, 2013; Лебедев, 2003]. Сравнение проводилось с библиотечной (NIST, EPA) и собственной базой данных. Для более надежной идентификации спектры регистрировали в режиме селективного ионного мониторинга (СИМ) по характеристическим ионам (m/z 57; 60; 91; 112; 128; 142; 178; 256). Для каждого соединения была рассчитана относительная доля в процентах. Сумма всех соединений, установленных в пробе, равнялась 100 %. На хроматограммах также присутствовали пики, характеризующие незначительный унос фазы из колонки, определенные по m/z 73, 207, 281. Эти пики не интегрировались. Кроме того, также были идентифицированы пики молекулярной (циклической) серы.

На полученных в ходе исследования всех без исключения хроматограммах фиксировались пики эфиров фталевой кислоты. Эти соединения обычно рассматриваются как типичные загрязнители природных сред в результате антропогенного воздействия, так как являются универсальными пластификаторами и широко используются в пластмассовых и резиновых изделиях. Однако эти эфиры могут образовываться в природе и в результате процесса деструкции асфальтенов под воздействием гидротермальных факторов [Каюкова и др., 2012]. Эфиры фталевой кислоты присутствуют и в природных водах [Liang et al., 2008; Psillacis, Kalogerakis, 2003; Regueiro et al., 2008; Yan et al., 2010; Zhang, Lee, 2013]. С другой стороны фталаты входят в состав патронов С-18 (в состав пластиковых контейнеров, в котором находится сорбент), использованных для экстракции ОВ из воды. Кроме этого, их наличие также связано и с инструментальным загрязнением, локализующимся в системе узла ввода образца в прибор [Крылов, Волкова, 2015]. При вводе экстракта в испаритель игла микрошприца прокалывает септу (мембранная пластина). В результате этого в

испаритель попадают кусочки мембран, при разложении которых летучие соединения (фталаты) заносятся в хроматографическую колонку и фиксируются детектором [Крылов, Нестерова, 2016]. Источником фталатов могут быть и пластифицированные прокладки крышек виал, в которых содержится экстракт. Пики фталатов фиксировались и на хроматограммах дистиллированной воды, подготовленной для хроматографирования и растворителя, используемого при экстракции. Эфиры фталевой кислоты широко распространены в окружающей среде и могут поступать в анализируемый образец даже из загрязненного лабораторного воздуха [Крылов, Нестерова, 2016]. Все вышесказанное не позволяет определить реальное присутствие гомологического ряда фталатов в природных термальных водах. В связи с этим данные соединения исключены из сводных таблиц, в которых рассчитаны относительные содержания гомологических рядов органических соединений.

Общий углерод органический определялся в термальных и поверхностных водах Кульдурского геотермального месторождения. Анализ осуществлялся в лаборатории Института водных и экологических проблем (ИВЭП ДВО РАН) (аналитик – С.И. Левшина). Пробы воды фильтровались через фильтры с диаметром пор – 0,45 мкм. Фильтрация производилась под вакуумом. Определение растворенного углерода органического (C_p) осуществлялось на анализаторе модели TOC-Ve фирмы «Shimadzu» по ГОСТ 52991-2008 (2009). Взвешенный органический углерод (C_v) определялся по И.В. Тюрину с фотометрическим окончанием по Д.С. Орлову и Н.М. Гриндель [Бельчикова, 1975].

Определение гидрохимического состава термальных вод континентальной части ДВ (Кульдурские и Тумнинские термы), включающий анализа на NH_4^+ , Na^+K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2S , F^- , H_4SiO_4 , осуществлялся в лаборатории гидрогеологической режимно-эксплуатационной станции санатория «Кульдур» в соответствии с нормами [Бахман и др., 1960], аналитики – Е.Г. Семушкина, Е.В. Глушкова. Определение pH и температуры производилось прямо в устье скважин. При определении гидрохимических показателей использовались следующие методы: титриметрический, фотометрический, турбидиметрический, йодометрический и потенциометрический. Определение натрия и калия в сумме производился расчетным путем, исходя из разности суммы эквивалентов анионов и катионов. Общий химический анализ горячих и перегретых вод Камчатки, включающий определение NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , H_3BO_3 , H_4SiO_4 ,

был проведен в Аналитическом центре Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (аналитики С.В. Сергеева и А.А. Кузьмина) потенциометрическим, объемным, колориметрическим и атомно-абсорбционным методами.

ГЛАВА 3. ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

В этой главе приводится общая характеристика изученных термальных вод Дальнего Востока. Выделяются полуостровные гидротермальные системы (Мутновский и Паратунский геотермальные районы) и термальные воды континентальной части юга Дальнего Востока России (Кульдурские, Анненские и Тумнинские термальные воды). Рассматриваются история освоения, изученность геотермальных месторождений, различные аспекты геологических и гидрогеологических условий районов исследуемых месторождений. Дается общий химический, газовый, микроэлементный состав, изотопные характеристики.

3.1. Гидротермальные системы полуострова Камчатка

В настоящее время полуостров Камчатка является активным вулканическим регионом, который изобилует вулканами и гидротермальной деятельностью. Вулканическая деятельность полуострова сосредоточена в его Восточном вулканическом поясе. Здесь сосредоточено 27 действующих вулканов. Как уже было отмечено [Кононов, 1983], наиболее крупные кальдеры, мощные зоны гидротермально-измененных пород и почти все высокотемпературные горячие воды располагаются в узкой полосе (около 15 км), которая, в свою очередь, приурочена к Восточно-Камчатскому вулканическому поясу. Подобный кислый вулканизм определяется близповерхностными магматическими очагами. С такими очагами связаны и крупные гидротермальные системы [Авдейко и др., 1998; Чудаев, 2002].

Общее число выходов горячих источников на полуострове свыше 100 [Кононов, 1983]. Они могут быть классифицированы по газовому составу на 5 основных типов: сероводородно-углекислый, азотно-углекислый, углекислый, азотные щелочные термы и метановые.

В данной работе будут рассматриваться геотермальные районы различных геодинамических обстановок. С одной стороны, это термальные воды, которые не имеют ярко выраженной связи с вулканизмом – Паратунский геотермальный район. С другой стороны – гидротермальная система, которая тесно связана с вулканической

деятельностью – Мутновский геотермальный район (рис. 3.1) [Компаниченко и др., 2016; Kompanichenko et al., 2015].

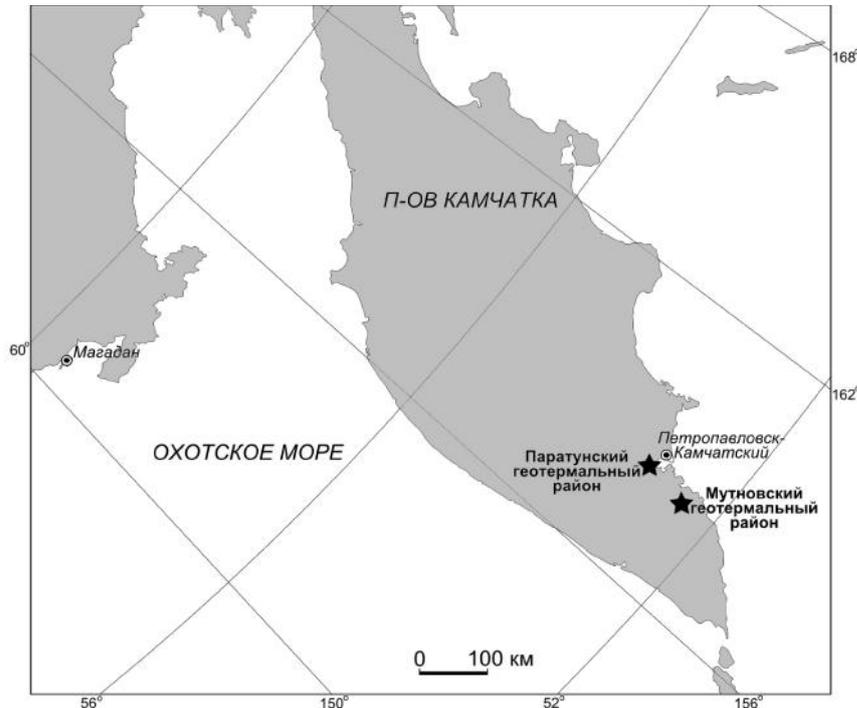


Рис. 3.1. Обзорная карта с местом расположения исследуемых термальных вод Камчатского полуострова.

3.1.1. Мутновский геотермальный район

Мутновский геотермальный район располагается в южной части Восточно-Камчатского вулканического пояса Олюторско-Камчатской складчатой системы Кайнозойской (Тихоокеанской) складчатой системы, в 70 км к юго-западу от г. Петропавловска-Камчатского (рис. 3.2). Район сложен эффузивными и вулканогенно-осадочными отложениями от олигоценового до современного возраста. Четвертичные породы представлены вулканическими образованиями: лавами, туфами, игнимбритами и пемзами [Чудаев и др., 2000]. С юга в него входит вулкан Мутновский, с запада замыкает структура вулкана Горелый. Оба вулкана являются действующими (последнее фреатическое извержение Мутновского вулкана произошло в 2000 г.) и характеризуются наличием многочисленных выходов фумарол. Наиболее мощные фумарольные поля проявляются в кратерной зоне сложно построенного разновозрастного массива вулкана Мутновский. Гидротермальная и фумарольная активность в пределах вулкана Горелый, включая кальдеру на вершине его древнего конуса, невелика. Термальные поля района пространственно и структурно связаны с Северо-Мутновской вулканотектонической зоной субмеридионального простирания, представляющей собой узкую (3–10 км)

депрессию, раздробленную густой сетью тектонических нарушений [Вакин и др., 1976]. В этой связи вулканическая и сейсмическая активность вулканов может оказывать непосредственное влияние на характер флуктуаций в Мутновской гидротермальной системе.

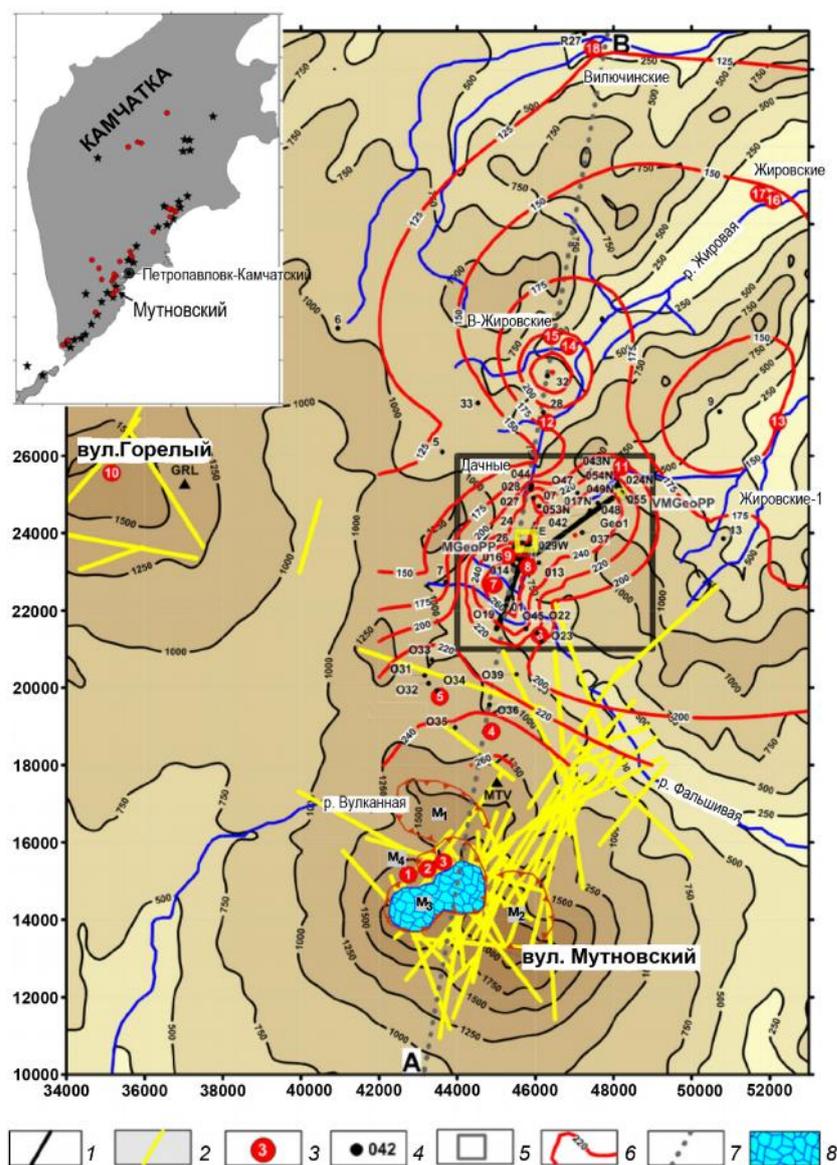


Рис. 3.2. Схематическая карта и топография Мутновского геотермального района, врезка карты, на которой показано расположение Мутновского геотермального поля в структуре вулканов (звездочки) и основных геотермальных областей (кружки) на Камчатке [Kiryukhin et al., 2018].

1 – 2D план продуктивной зоны прослеженной по горизонтали 250 м над уровнем моря; 2 – Магматические внедрения (дайки) 2009–2016 прослеженные на 3000 м над уровнем моря; 3 – термальные поля (1–18, см. ниже); 4 – скважины; 5 – детальная область модели ТН; 6 – изолинии температуры 250 метров над уровнем моря; 7 – АВ – линия поперечного сечения, показанная на рис. 3.3; 8 – Ледник в кратере Мутновского вулкана. Примечание-1: М1, М2, М3, М4 – воронки Мутновских вулканов 1, 2, 3 и 4 соответственно. Примечание-2: МГеоЭС – существующая Мутновская геотермальная электростанция мощностью 50 МВт; ВМГеоЭС – существующая Верхне-Мутновская геотермальная электростанция мощностью 12 МВт. Термальные поля: 1 – Активная воронка, 2 – Нижнее поле, 3 – Верхнее поле, 4,5 – Северо-

Мутновское, Восточное и Западное соответственно, 6 – Новое 2003, 7 – Дачное (Активное), 8 – Радоновый источник, 9 – Медвежий, 10 – газоэмиссионные струи вулкана Горелый, 11 – Верхне-Мутновское, 12 – Пиратовский источник, 13 – Войновский источник, 14,15 – Верхне-Жировской хлоридный горячий источник и фумаролы соответственно, 16,17 – Нижне-Жировской хлоридный горячий источник и 18,19 – Вилючинские хлоридные горячие источники и скважина R27 соответственно.

Мутновский геотермальный район приурочен к верхнемиоцен-плиоценовому-четвертичному Восточному вулканическому поясу Камчатской гидрогеологической складчатой области. Вулканогенный бассейн стратовулкана Мутновского представляет собой гидрогеологическую структуру, сложенную среднеплейстоцен-голоценовыми вулканогенными водоносными горизонтами и комплексами, фундаментом которой служат водоносные комплексы вулканогенно-осадочных отложений палеоген-неогенового возраста (рис. 3.3) [Кирюхин и др., 2010].

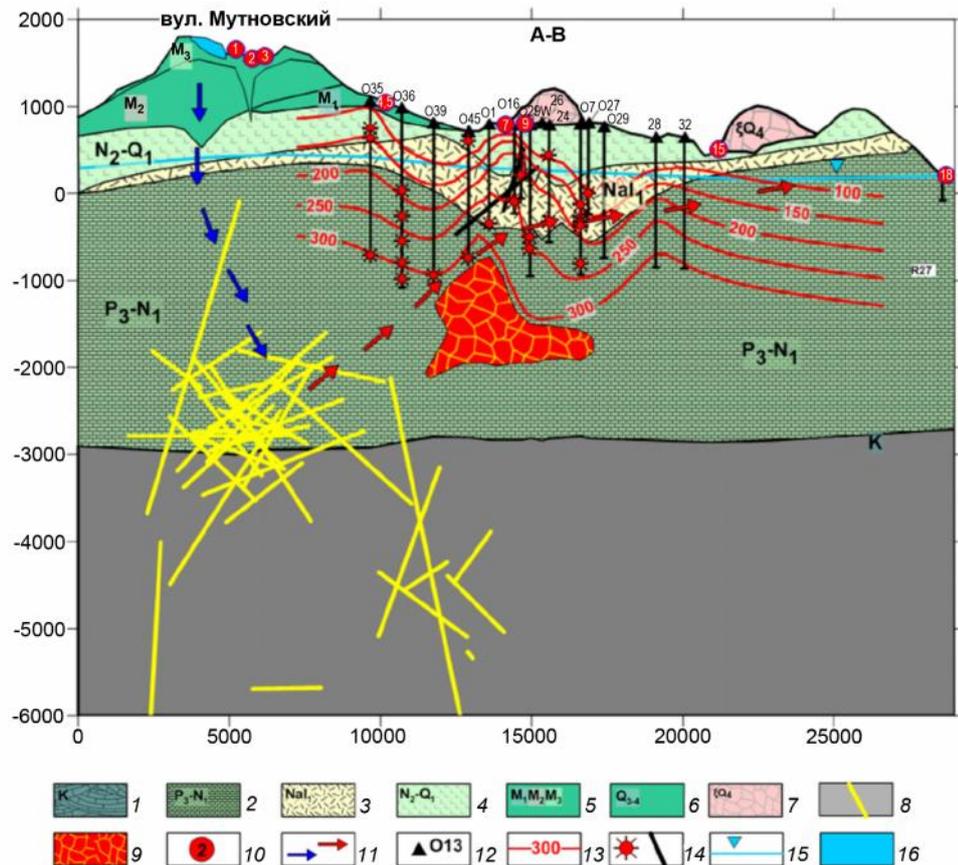


Рис. 3.3. Геологический разрез АВ [Kiryukhin et al., 2018].

Условные обозначения: 1–Меловой фундамент; 2 – Миоценовые песчаники и Третичные вулканогенно-осадочные отложения; 3 –Миоценовые дацитовые и риолитовые туфы и лавы; 4 – Плиоцен-Четвертичные базальты и андезитовые туфы и лавы; 5 –Мутновский 1, 2 и 3 вулканические конуса соответственно; 6 – Верхнеплейстоценовые и Голоценовые андезиты и базальты; 7 – Верхнеплейстоценовые и Голоценовые риолитовые экструзии; 8 –Магматические внедрения (дайки) 2009-2016; 9 –Интрузия диорита (зона предшествующих даек); 10 – термальные поля (см. подрисуночную подпись к рис. 1); 11–предполагаемые потоки растворов (холодный - синий, термальный - красный); 12 –скважины с соответствующими номерами; 13 –

изотермы, °С; 14 – Продуктивные зоны подачи и следы продуктивной зоны 2D плоскости (подробности см. В таблице 1); 15 –уровень воды в геотермальном пласте; и 16 –ледник Мутновского вулкана.

Концептуальная модель продуктивного резервуара в центральной части участка «Дачный», разработанная А.В. Кирюхиным с соавторами [Кирюхин и др., 2010], представлена на рис 3.4 и 3.5. Продуктивная зона «Основная» находится в пределах Северо-Мутновской вулканотектонической зоны. Это однофазный резервуар с температурой 300–310°С (на глубине 1500–2000 м), теплоноситель с температурой более 280°С переходит в двухфазное состояние в приповерхностной области. В пределах Верхнемутновского участка – двухфазный резервуар с температурой 250–270°С на глубине 950 м, давление 27–28 бар [Кирюхин и др., 2010].

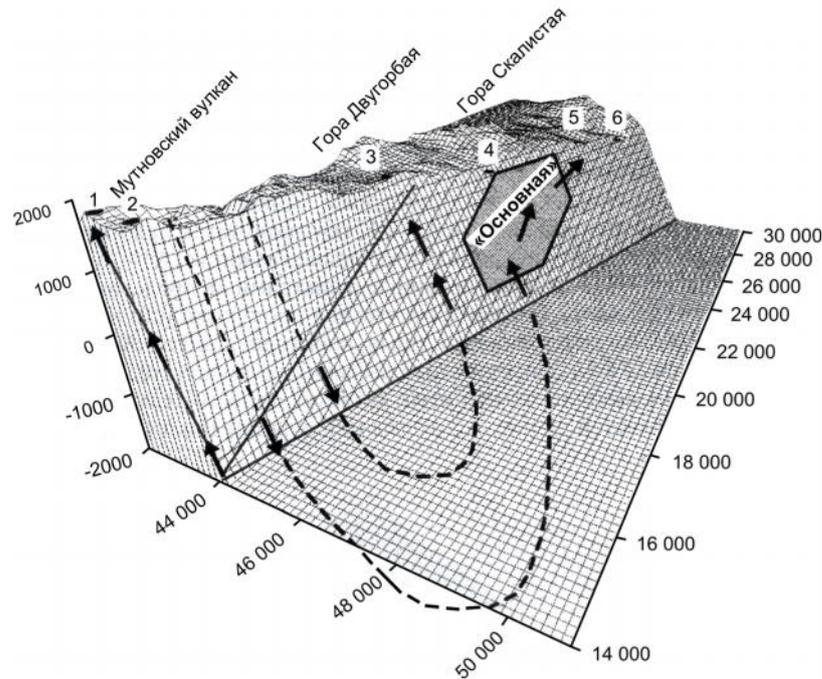


Рис. 3.4. Блок-схема Северо-Мутновской вулканотектонической зоны с вырезом в плоскости продуктивной зоны «Основная» (продуктивный геотермальный резервуар) [Кирюхин и др., 2010].

Стрелками и пунктиром показаны вероятные линии тока флюида от области метеорного питания в постройке Мутновского вулкана через область транзита (происходит нагрев и обогащение магматической составляющей) до продуктивного геотермального резервуара и очагов естественной разгрузки. Естественные термопроявления на поверхности: 1 – Активная воронка, 2 – Донное поле кратера Мутновского вулкана, 3 – Северо-Мутновские Западные, 4 – Дачные, 5 – Пиратовские, 6 – Верхнежировские.

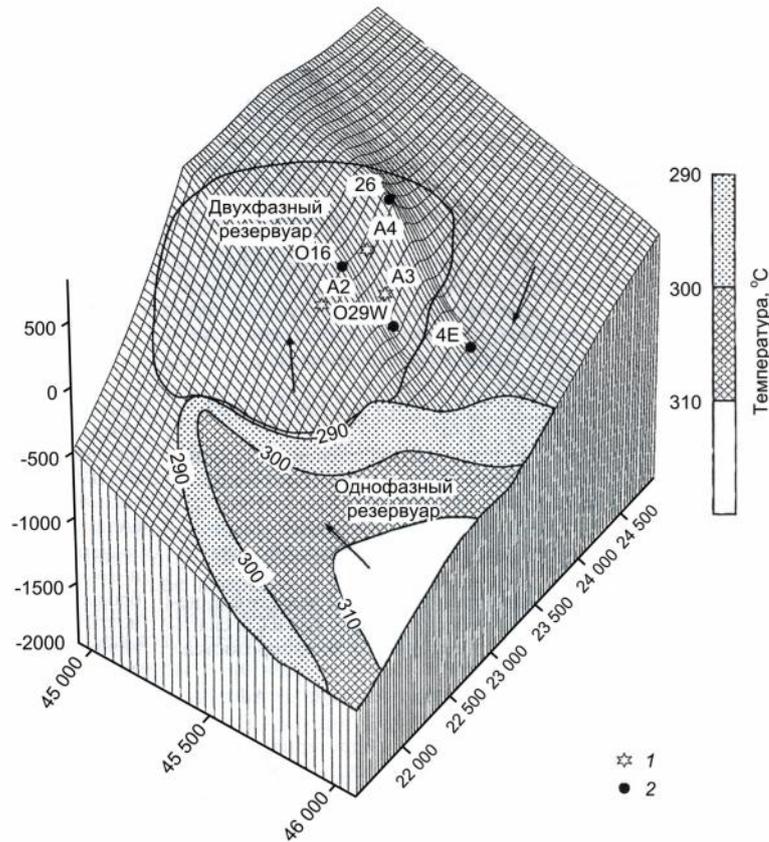


Рис. 3.5. Блок-схема продуктивной зоны «Основная» с распределением температур (изолинии 290, 300 и 310 °С) и фазового состояния теплоносителя в пределах зоны [Жирюхин и др., 2010].

Цифры на схеме – точки вскрытия зоны продуктивными скважинами: 1 – проекции (на кровлю) точек отбора образцов при бурении из скв. А2, А3 и А4 проекции совпадают с фактическими координатами точек отбора, для скв. А2 – точка отбора находится на 200 м ниже кровли продуктивной зоны); 2 – точки газогидрохимического опробования (скв. 016, 26, 029W, 4E).

В пределах Мутновского геотермального района находятся три мощных термальных поля – Донное (непосредственно в кратере вулкана Мутновский), Дачное, Северо-Мутновское (в 3–4 км на север от кратера) и несколько более мелких (рис. 3.2). Каждое термальное поле состоит из большого количества, от нескольких десятков до нескольких сотен, горячих источников, грязевых котлов и парогазовых струй (фумарол). Донное поле находится в пределах многостадийного кратера Мутновского вулкана, располагаясь ниже активной воронки (действующего кратера). Здесь на площади в несколько тысяч квадратных метров находится область интенсивной разгрузки парогазогидротерм, включающая кипящие водяные и грязевые котлы (размером от 0,1x0,1 до 5x10 м), горячие лужи и парогазовые струи, окаймленные ореолами самородной серы. Состав гидротермальных растворов преимущественно кислый (рН 2–4). Из-за высокой сейсмической активности Донное поле подвержено постоянному

геологическому и геоморфологическому обновлению. Растительность здесь полностью отсутствует [Бортникова и др., 2007].

Северо-Мутновское термальное поле находится на склонах Мутновского вулкана. Оно включает две группы источников – Западную и Восточную, объединяющие несколько сотен небольших (до 1 м²) горячих, вплоть до кипящих, водяных и водно-грязевых котлов кислого или нейтрального состава и паро-газовых струй. Термальное поле разведано отдельными скважинами глубиной порядка 1 км. Наиболее удаленным от активной воронки кратера Мутновского вулкана (13–14 км) является Дачное термальное поле, состоящее из небольших горячих и кипящих источников, а также паро-газовых струй. Гидротермы имеют кислый (рН 2,5–4), иногда нейтральный (рН 6) состав. В парогазовых струях резко превалирует водяной пар (более 99 %). Среди остальных компонентов значительное распространение имеют CO₂, H₂S, CH₄, SO₂. Состав конденсата пара обычно сульфатно-гидрокарбонатный, рН около нейтральных значений, минерализация низкая (0,4 г/дм³) [Бортникова и др., 2009]. Мантийная фракция в глубинном флюиде оценивается в 2–2,3 % для газов Донного поля [Зеленский и др., 2012].

В пределах Дачного и прилегающего к нему Верхне-Мутновского термальных полей действует Мутновская и Верхнемутновская геотермальные электростанции. Всего здесь пробурено около 100 скважин со средней глубиной 1,5 км (рис. 3.6). Третью часть из них составляют скважины, в которых обнаруживается большое давление (до 40 атмосфер) и высокая температура (до 240 °С) флюида [Кирюхин и др., 2006; Кирюхин и др. 2010]. Здесь обследовалась скважина № 4Е, с температурой на выходе 175 °С, вскрывающая продуктивную зону «Основная».

В приведенной ниже таблице 3.1 показан химический состав отобранных проб термальных вод Дачного, Донного и Северо-Мутновского полей. Вода в Дачном поле слабоминерализованная, кислая (сульфатная), смешанного катионного состава; в Донном фумарольном поле вода солоноватая, кислая, хлоридно-сульфатная, магниево-кальциевая; Северо-Мутновское поле характеризуется выходами солоноватой, щелочной, хлоридно-сульфатно-натриевой воды с повышенным содержанием борной кислоты. Во всех пробах установлена высокая концентрация кремниевой кислоты. На рисунке 3.7 представлены фотографии Мутновского геотермального района.

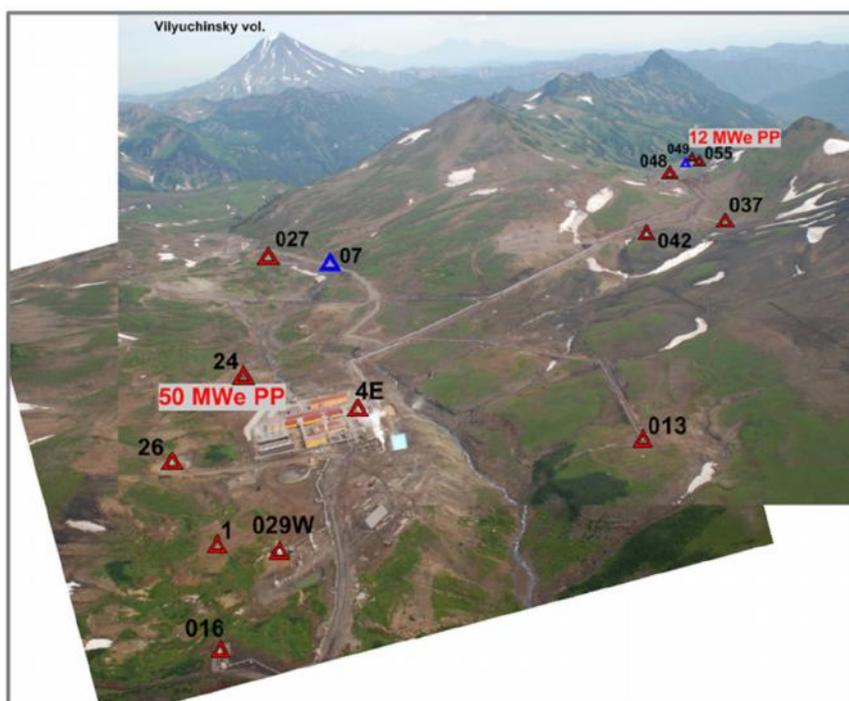


Рис. 3.6. Панорамный вид на Мутновское геотермальное поле (Дачный). Фото А.В. Кирюхина, 2007. [Kiryukhin et al., 2018].

Таблица 3.1

Химический состав термальных вод Мутновского района

Компоненты	Дачное термальное поле*		Донное фумарольное поле**		Северо-Мутновское термальное поле***	
	мг/дм ³	экв. %	мг/дм ³	экв. %	мг/дм ³	экв. %
Na ⁺	14	14,6	11,3	1	287,1	89,1
K ⁺	4,8	2,9	10,3	0,5	55,8	10,2
NH ₄ ⁺	15	19,8	0,1	—	0,1	—
Ca ²⁺	12,4	14,8	470,5	46	2	0,7
Mg ²⁺	3,2	6,2	180,4	29,1	—	—
Fe ²⁺	0,3	—	0,6	0,1	—	—
Fe ³⁺	6	7,6	18,4	1,9	—	—
Al ³⁺	3,1	8,1	25,6	5,6	—	—
H ₂ ⁺	1,1	26	8,1	15,9	—	—
Сумма катионов	59,6	100	725,2	100	344,9	100
CO ₃ ²⁻	—	—	—	—	40,2	9,3
HCO ₃ ⁻	—	—	—	—	82,4	9,4
Cl ⁻	1,4	0,9	620,6	32,7	198,6	38,9
SO ₄ ²⁻	211,3	98,9	1529,3	59,6	278,6	40,2
HSO ₄ ⁻	0,2	0,2	357	6,9	—	—
F ⁻	—	—	7,9	0,8	6	2,2
Сумма анионов	212,9	100	2514,8	100	605,8	100
H ₃ BO ₃	1,8	—	28,4	—	255,9	—
H ₄ SiO ₄ р.	279,2	—	359	—	215	—
H ₄ SiO ₄ к.	9,3	—	557	—	273,9	—
pH	2,99	—	2,17	—	8,98	—
Минерализация, г/дм ³	0,56	—	4,18	—	1,69	—

Примечание: аналитики – Сергеева С.В. и Кузьмина А.А., лаборатория ИВиС ДВО РАН; * Кипящий водяной котел 2 Дачного поля, T 97 °С; ** кипящий грязевой котел 2 Донного поля, $T > 90$ °С; *** скважина № 3, конденсат пароводяной смеси, T 95 °С (на выходе); «←» – компонент не обнаружен.

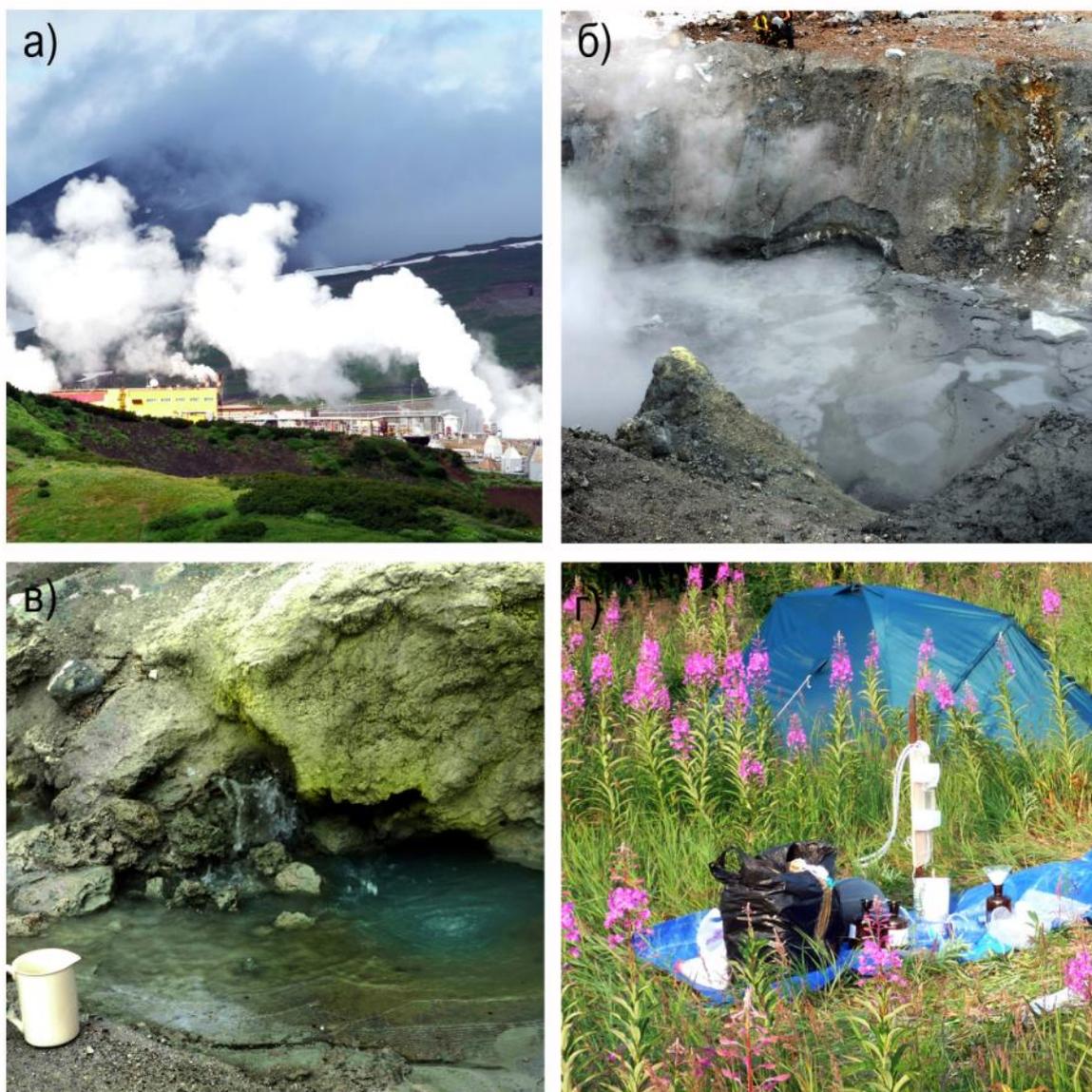


Рис. 3.7. Фотографии Мутновского геотермального района:

а) Мутновская геотермальная электростанция (Дачное термальное поле); б) кипящий грязевой котел 2 (Донное фумарольное поле); в) кипящий источник 1 около крупной фумаролы (Донное фумарольное поле); г) проведение твердофазной экстракции в полевых условиях.

3.1.2. Паратунский геотермальный район

Паратунский геотермальный район располагается на п-ове Камчатка в 25 км западнее г. Петропавловск-Камчатский, севернее п. Паратунка (рис. 3.8). Этот район объединяет целый ряд термопроявлений. Это собственно Паратунская гидротермальная система, которая подразделяется на Верхнепаратунские, Среднепаратунские и Нижнепаратунские источники, а также Банные и Начикинские проявления термальных

вод. По мнению О.В. Чудаева с соавторами [Чудаев и др., 2000], сюда следует отнести и Карымшинские термы. В данной работе будут рассмотрены источники Северного участка Паратунского геотермального месторождения, вскрываемые скважиной № ГК-9. Термы из этой скважины используются в санатории «Жемчужина Камчатки», который расположен на полуострове Камчатка в Елизовском районе Камчатской области.

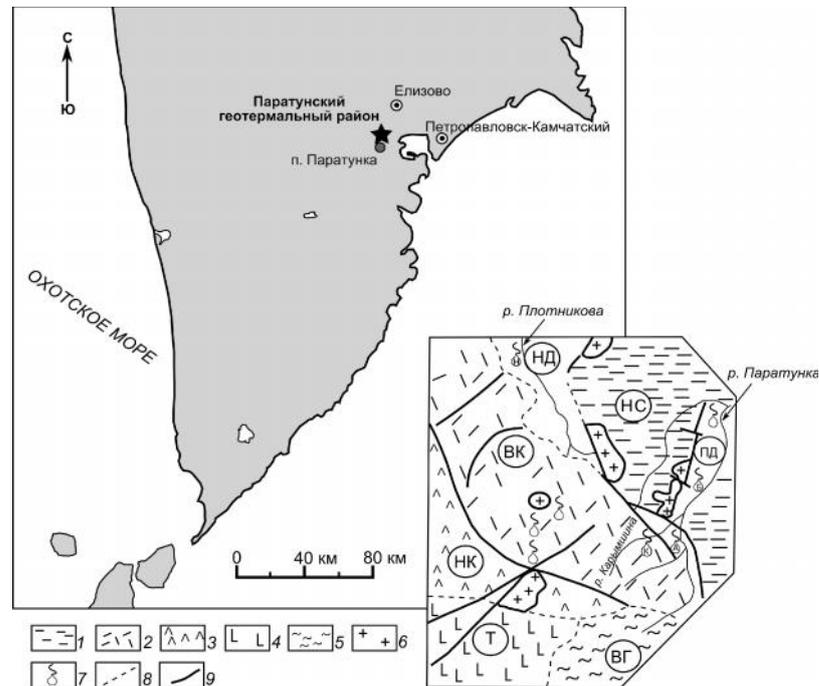


Рис. 3.8. Обзорная карта с местоположением Паратунского геотермального района и упрощенная схема геологического строения Паратунского геотермального района, по [Чудаев, 2003].

1 – Начикинская структурная зона (НС); 2 – Верхнекарымчинская вулканическая зона (ВК); 3 – Нижнекарымчинская вулканическая зона (НК); 4 – Толмачевская зона ареального вулканизма (Т); 5 – Северная часть вулкана Горелого (ВГ); 6 – Крупные интрузии; 7 – Термальные источники; 8 – Границы структурных зон; 9 – Важнейшие разрывные нарушения; ПД – Паратунская депрессия; НД – Начикинская депрессия; А – Верхнепаратунские источники; Б – Среднепаратунские источники; С – Нижнепаратунские источники; К – Карымшинские источники; Н – Начикинские источники.

На месторождении выработана следующая гидрогеологическая стратификация: 1 – аллювиальные песчано-гравийно-галечные отложения, заключающие поток холодных грунтовых вод; 2 – нижнечетвертичные алевролиты с прослоями тонкозернистых песчаников, мощностью от 10 до 150 м (на глубине 40–180 м); 3 – нижнечетвертичные конгломераты с прослоями алевролитов и туфопесчаников (верхний водоносный горизонт термальных вод); 4 – туфопесчаники, туфоконгломераты и туфы алнейской серии (Северный участок); 5 – туфогенно-пирокластические породы паратунской свиты (основные термовмещающие); 6 – интрузивные породы [Кирюхин и др., 2017]. Система

продуктивных субвертикальных разломов, питающих геотермальный резервуар, характеризуется различными простираниями – ЗЗС, ССЗ, ССВ [Кирюхин и др., 2017].

Паратунское геотермальное месторождение приурочено к продуктивному трещинно-блоковому вулканогенному резервуару в грабене р. Паратунка, мощностью 1200 м (рис. 3.9). Фундамент включает 4 основные зоны поступления глубинного теплоносителя на Нижнем, Среднем, Северном и Микижинском участках. Вероятная область питания месторождения – постройка Вилючинского вулкана, покрытая многолетними снежниками и ледниками [Кирюхин и др., 2017].

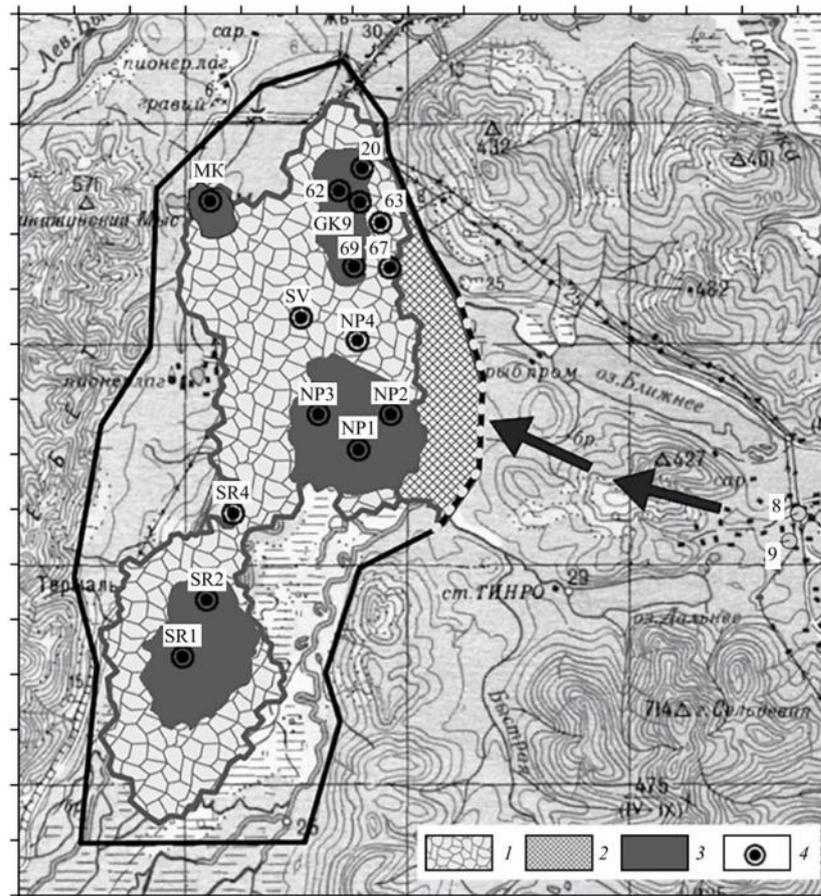


Рис. 3.9. Зонирование и граничные условия численной термогидрогеохимической модели Паратунского геотермального месторождения [Кирюхин и др., 2017]:

1 – контуры продуктивного резервуара; 2 – контуры проницаемой буферной зоны; 3 – проекции зон притока глубинного теплоносителя из фундамента; 4 – добычные скважины на различных участках месторождения.

Источники выходят в пределах Паратунской депрессии, водовмещающими толщами являются породы олигоцен-нижнемиоценового возраста. В основном это базальты, андезиты и их туфы. Температурный градиент здесь может достигать значений 50–70 °С/100 м. Скважина № ГК-9 имеет глубину 1080 м, температура воды достигает 82,5 °С и давления 1,5 атмосферы. Воды солоноватые, слабощелочные,

хлоридно-сульфатные, кальциево-натриевые [Гидрогеология СССР, 1972; Манухин, Ворожейкина, 1976; Трухин, 2003; Чудаев и др., 2000].

3.2. Гидротермальные системы континентальной части юга Дальнего Востока

Гидротермальные системы континентальной части юга Дальнего Востока России представлены преимущественно азотными термами. Они обладают рядом характерных признаков, таких как – невысокая общая минерализация, щелочность, высокое содержание кремнекислоты, преимущественно натриевый катионный состав и азот в качестве основного компонента в газовом составе. Они широко распространены на территории бывшего СССР, прежде всего, в его южных и восточных частях: районы Закавказья, Центрального Памира, Тянь-шань, Джунгарской Ала-тау, Тарбагатай, Алтай, Прибайкалье, Охотское побережье, отдельные районы Камчатки. Одним из основных и важнейших факторов формирования указанных типов терм являются молодые тектонические разрывы в сочетании со сложной сетью тектонической трещиноватости, пронизывающей массивы кристаллических пород. Выходы терм наблюдаются как в вулканических областях с «магматогенным» геотермическим режимом (Камчатка, Курильские острова, Закавказье), так и в областях с нормальным и «криогенным» геотемпературными режимами [Барабанов, Дислер, 1968; Басков, Суриков, 1975; Шварцев, 1996].

Барабанов и Дислер (1968) выделяли 9 областей распространения азотных терм на территории СССР, среди которых стоит отметить Буреинско-Охотскую область. Это гидротермальная область развита в юго-восточной части Тувы и продолжается на территории Монголии. К ней пространственно приурочены и термальные воды континентальной части юга Дальнего Востока, среди которых наиболее мощными термопроявлениями являются Кульдурские, расположенные в ЕАО, а также Анненские и Тумнинские, выходящие в пределах Хабаровского края (рис. 3.10). Это типичные напорные трещинно-жильные воды, поднимающиеся из глубин порядка 1–3 км. Их формирование происходит за счет инфильтрационных вод атмосферного происхождения, а нагревание обусловлено эффектом нормального геотермического градиента. Среди газов преобладает атмосферный азот. Крайне низкие отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ $(0,1-0,24)\times 10^{-6}$ говорят об отсутствии поступления глубинных эманаций [Чудаев и др., 2010; Bragin et al., 2016]. Данные соотношений изотопов кислорода и водорода в

исследуемых термах указывают на то, что вода, в основном, имеет метеорное происхождение [Кулаков, 2011; Чудаев и др., 2010]. Содержание общего углерода органического в азотных термах, как правило, невелико и редко достигает 1 мг/дм^3 [Калитина, 2013; Потурай, 2013]. В результате термодинамических расчетов было установлено, что рассматриваемые термальные воды Дальневосточного региона пересыщены, в основном, по отношению к глинистым минералам (сметкиту, иллиту, каолиниту), группе низкотемпературных цеолитов (гейландиту, клиноптилолиту, мордениту) и альбиту. Расчет форм нахождения основных ионов в растворе показывает, что до 85 % они находятся в ионной форме и до 15 % в комплексах с гидрокарбонат-ионом (Чудаев, 2003; Чудаев и др., 2008; Чудаев и др., 2010).

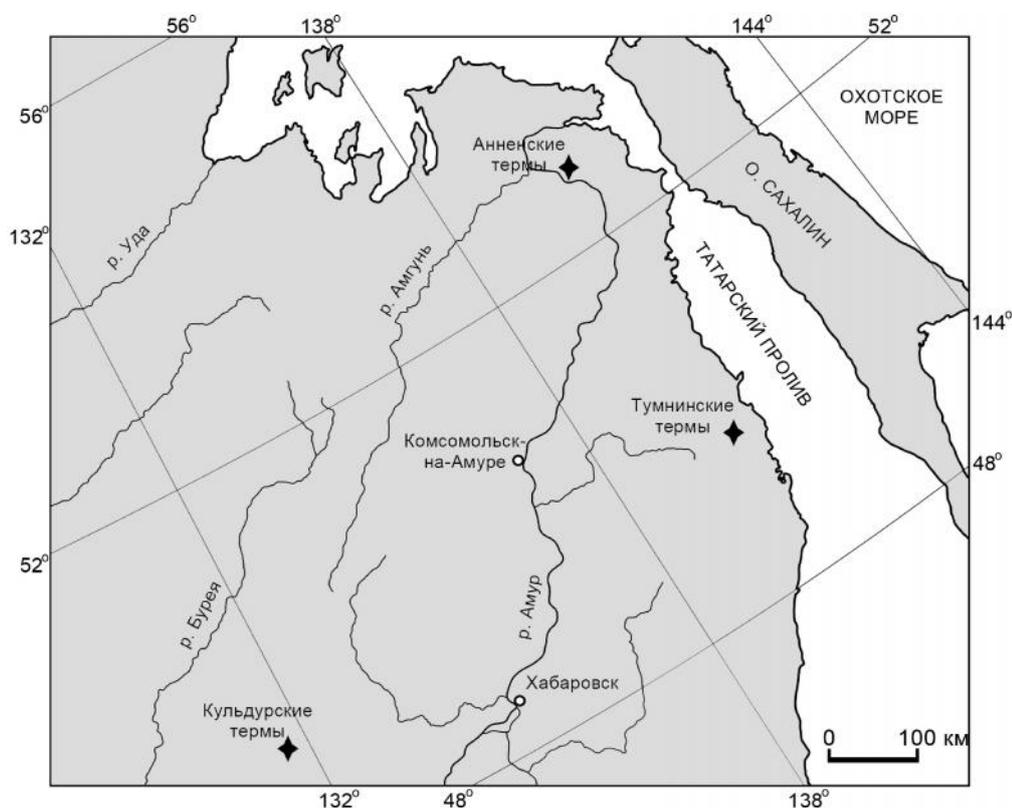


Рис. 3.10. Обзорная карта с местом расположения исследуемых термальных вод континентальной части юга Дальнего Востока.

3.2.1. Кульдурское термальное поле

История геологического изучения. Кульдурские термы известны с первой половины 19-го столетия. В 1910 году Э.Э. Анерт сделал первую геологическую характеристику месторождения [Анерт, 1911]. Переселенческим управлением в 1917 году здесь была пробурена первая разведочная скважина глубиной 8,5 м. В 1926–1927 годах под руководством Я.А. Макарова [Макаров, 1938] были пробурены 74 неглубокие

скважины, из которых только одна скважина вскрыла на глубине 14,3 м термальную воду (температура воды 71 °С). В 1938 году разведку терм продолжила комплексная экспедиция Центрального института курортологии. В это время была пробурена скважина глубиной 23 м. В 1950–1951 гг. работы продолжило Дальневосточное геологическое управление, руководил которым Н.М. Богатков [Гидрогеология СССР, 1971]. За этот период также велось бурение скважин, которые достигали глубин 120–140 м. Температура на изливе оставалась стабильной – 72 °С. М.С. Сустина установила в растворах ионную и коллоидную формы кремневой кислоты. Н.А. Кривицкая определила свободный сероводород [Богатков, 1962]. Микрокомпоненты Кульдурских терм были исследованы В.А. Кирюхиным и А.А. Резниковым [Кирюхин, Резников, 1960]. В 1961–1963 гг. на Кульдурском термальном поле проводились разведочные работы гидрогеологическим отрядом № 7 Сибирской гидрогеологической каптажной партии конторы «Геоминвод». Результаты этих трудов были изложены в отчете [Сидоров, 1963]. В это время были пробурены новые скважины (глубина от 80 до 129 м), а также изучались различные аспекты гидрогеологии Кульдурского района. Эксплуатационные запасы азотно-кремнистых вод Кульдурского месторождения для целей бальнеологии и теплофикации были утверждены в количестве 1910 м³/сут. В начале 70-х годов XX века имевшиеся на то время данные по Кульдурским источникам были обобщены в работах Н.М. Богаткова [Богатков, 1962; Гидрогеология СССР, 1971]. В 1987 году были пробурены три скважины глубиной 100 м. Скважины № 1-87 и 2-87 запущены в эксплуатацию летом 1995 г. В таблице 3.2 приведены удельные дебиты, температуры и глубины скважин, пробуренных на Кульдурском термальном поле.

Структурная позиция поля и вмещающие породы. Кульдурское месторождение термальных вод находится в пределах Турано-Буреинской области азотных терм. Площадь ее совпадает с Буреинским массивом, сложенным докембрийскими метаморфическими образованиями, в котором в палеозое произошло внедрение громадных масс гранитной магмы, сопровождавшихся возникновением разрывных дислокаций меридионального направления [Гидрогеология СССР, 1971; Иванов и др., 1960].

Таблица 3.2

**Дебит, температура и глубина скважин, пробуренных на Кульдурском термальном поле
[Богатков, 1962; Ганеева, 1998 г., Сидоров, 1963 г.]**

Дата замеров	№ скважин	Глубина скважин, м	Температура, °С	Дебит, м ³ /сут
1917*	1-17	8,5	41,5	8
1927*	1-27	14,27	71	135
1938*	2-38	23,5	72,5	130
14.10.1951	4-51	142,5	70	102,3
18.11.1951	5-51**	126,5	72,1	86,4
07.10.1961	2-61	100,25	72	1538
15.10.1961	3-51**	116,7	72	432
21.11.1961	1-61	126,2	72	648
04.12.1961	4-61	80,4	58	47,4
03.03.1962	5-61	129,6	70	200
1987*	3-87**	100	67,9	43,2
30.04.1987	1-87***	100	71	650
30.04.1987	2-87***	100	72	1250

Примечание: * более точная дата отсутствует в производственных отчетах; ** скважины, на которых в настоящее время проводятся режимные наблюдения; *** эксплуатационные скважины.

В районе выделяются разломы четырех направлений – меридионального, северо-восточного, субширотного и северо-западного. Кульдурские источники выходят в центральной части Пионерского гранитного массива и приурочены к зоне Меридионального разлома на участке пересечения с оперяющим его нарушением северо-восточного направления [Кулаков, 2014]. Наряду с Кульдурским месторождением в районе выделяется и ряд других термопроявлений, которые приурочены к Кульдуру-Быссинской термальной линии, вытянутой в субмеридиональном направлении на протяжении около 400 км (рис. 3.11) [Барабанов, Дислер, 1968]. Кульдурское месторождение термальных вод, являясь наиболее высокодебитным и высокотемпературным среди термальных полей континентальной части юга Дальнего Востока, замыкает эту цепочку термопроявлений. Вмещающими породами являются палеозойские граниты и гранодиориты (рис. 3.11) [Богатков, 1962; Гидрогеология СССР, 1971]. Результаты изучения глубинного строения района позволяют сделать вывод, что он находится на периферии Средне-Амурского плюма [Петрищевский, 2008], характеризующимся частично расплавленными породами, которые находятся в астеносферном слое на глубине порядка 40–50 км.

составляют 365–367 м при относительных превышениях окружающих долину гор 150–350 м. В соответствии со структурно-гидрогеологическим районированием Хабаровского края и сопредельных территорий район месторождения относится к Туранскому гидрогеологическому массиву Селемджа-Буреинской группы гидрогеологических массивов, входящих в состав Амура-Охотской гидрогеологической складчатой области.

Согласно результатам геолого-разведочных работ в районе выделяются 2 водоносных горизонта: горизонт современных аллювиальных отложений и горизонт палеозойских гранитов. Также проявляются воды спорадического распространения аллювиально-делювиальных отложений и термальные воды зон тектонических разрывов в гранитах. В пределах термальной площадки современные аллювиальные отложения, слагающие пойму р. Кульдур, представлены гравийно-галечным материалом с песчаным заполнителем и валунами мощностью до 5–6 м [Сидоров, 1963 г.].

Воды Кульдурского термального поля щелочные кремниевые хлоридно-фторидно-гидрокарбонатные натриевые, слабominерализованные [Компаниченко, Потурай, 2015; Потурай, Глушкова, 2010] (табл. 3.3). Суммарный дебит эксплуатационных скважин составляет около 2000 м³ в сутки, водоотбор примерно 1500 м³/сут. Температура воды достигает 73 °С. По разным данным рассчитанная базовая температура составляет 103–110 °С [Кулаков, 2011; Чудаев и др., 2010]. Растворенная газовая составляющая терм представлена азотом (до 99 %), в незначительном количестве метаном (0,8 %), кислородом (0,5 %) и аргоном (0,16 %). Содержание растворенных в воде газов не превышает 0,04 г/дм³. Значение 100Ar/N₂ (1,39) близко к соотношению этих газов для нижних частей атмосферы (1,18), что позволяет предполагать воздушное происхождение азота в термах [Богатков, 1962; Кулаков, 2011].

Распределение температур в пределах месторождения. В ходе поисково-разведочных работ, проведенных на Кульдурских термальных источниках в различные годы, здесь пробурено несколько десятков мелких скважин и 13 более глубоких. Имеющиеся данные замеров температур выхода термальной воды в скважинах позволяют наметить температурную зональность месторождения. Наиболее высокотемпературные воды (71–73 °С) вскрываются скважинами 1-87 и 2-87 (рис. 3.12 и 3.13). Эти скважины характеризуются не только наивысшей температурой, но и наибольшим дебитом, что позволяет рассматривать эту часть месторождения как его

центральную зону, совпадающую с областью максимальной разгрузки терм. Скважины 3-87 и 3 на поверхности располагаются на удалении от центральных скважин всего в 20–30 м, и тоже, по-видимому, попадают в водоподводящую зону дробления, но температура воды (55–60 °С) и дебит здесь уже существенно ниже. На основе этих показателей данная часть месторождения рассматривается как промежуточная зона, располагающаяся между центральной и фланговой зонами. На флангах скважины (№ 5 и другие) вскрывают только теплые или холодные воды. Вода из скважин № 3-87, 3 и 5 не используется санаториями вследствие более низкой температуры. Эти скважины являются закрытыми. На них проводятся только режимные наблюдения, водоотбор из них не осуществляется, поэтому они характеризуются достаточно застойным гидрохимическим режимом. На рисунке 3.14 представлены фотографии Кульдурского геотермального месторождения.

Таблица 3.3

Краткая характеристика опробованных водопунктов Кульдурского геотермального месторождения

Место отбора проб воды	Т, °С	рН	H ₄ SiO ₄ , мг/дм ³	Формула ионного состава*
скважина № 1-87	72,6	9,5	142	M0.41 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)51 \text{ F}21 \text{ Cl}20 \text{ SO}_4 6 \text{ HS}2}{(\text{Na} + \text{K})97 \text{ Ca}2}$
скважина № 2-87	71,4	9,5	143,8	M0.41 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)51 \text{ F}21 \text{ Cl}20 \text{ SO}_4 6 \text{ HS}2}{(\text{Na} + \text{K})97 \text{ Ca}2}$
скважина № 3-87	59,3	9,6	84	M0.37 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)57 \text{ F}19 \text{ Cl}18 \text{ SO}_4 5}{(\text{Na} + \text{K})98}$
скважина № 3	54,8	9,5	141,6	M0.4 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)51 \text{ F}21 \text{ Cl}20 \text{ SO}_4 6 \text{ HS}2}{(\text{Na} + \text{K})98}$
скважина № 5	22	9,5	137,8	M0.4 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)51 \text{ F}21 \text{ Cl}20 \text{ SO}_4 6 \text{ HS}2}{(\text{Na} + \text{K})98}$
скважина № 10-1**	5,6	7	6,1	M0.13 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)92 \text{ Cl}3.5 \text{ SO}_4 3.5}{\text{Ca}62 (\text{Na} + \text{K})37}$
скважина № 10-4**	5,4	6,5	7,9	M0.18 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)82.5 \text{ Cl}10 \text{ SO}_4 6}{\text{Ca}75 (\text{Na} + \text{K})24}$
р. Кульдур***	3,2	7,1	18,2	M0.08 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)83.5 \text{ HS}15.5}{(\text{Na} + \text{K})50 \text{ Ca}47 \text{ NH}_4 2}$

Примечание: аналитик – Семушкина Е.Г., лаборатория Кульдурской гидрогеологической станции; * формула ионного состава рассчитывалась по средним значениям концентраций ионов за 2010 г., (анализ проводился 3 раза в месяц); ** скважины, вскрывающие холодные подземные воды района Кульдурского геотермального месторождения; *** Отбор производился выше по течению геотермального месторождения.

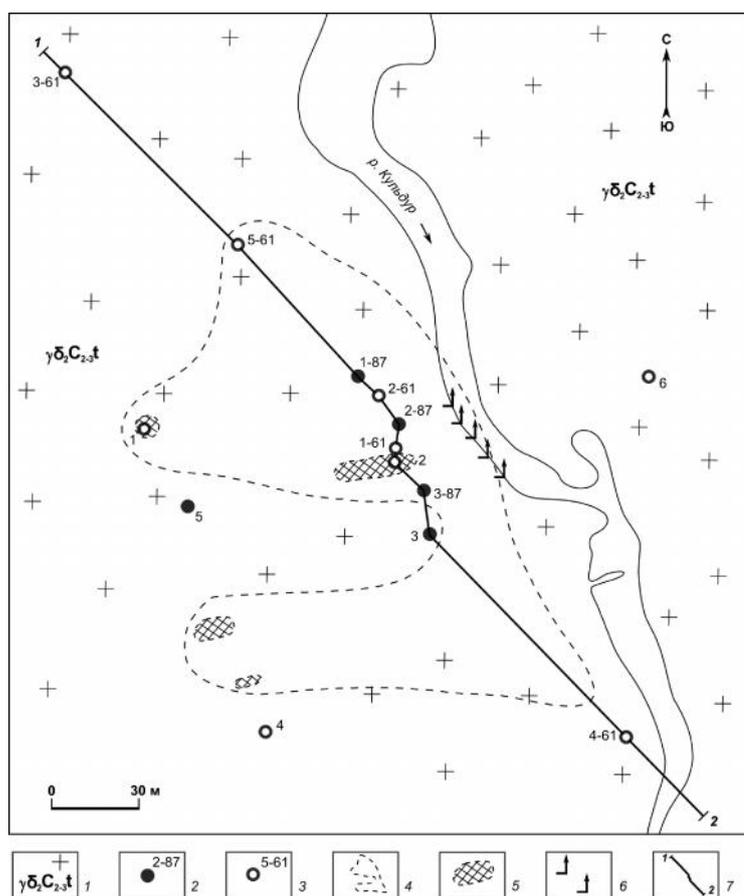


Рис. 3.12. Схема Кульдурского геотермального месторождения, по [Кулаков, 2014].

1 – позднепалеозойская водоносная зона трещиноватости интрузивных пород – граниты (современные аллювиальные отложения сняты); 2 – скважина, на которой осуществляется мониторинг температуры, уровня и химического состава, ее номер; 3 – разведочная скважина и ее номер; 4 – контур температуры подземных вод (60–70°C) на глубине 50–100 м от поверхности; 5 – очаги приповерхностной разгрузки термальных вод с температурой более 70 °С, зафиксированные в 1927 г.; 6 – разгрузка термальных вод в русло р. Кульдур; 7 – линия гидрогеологического разреза.

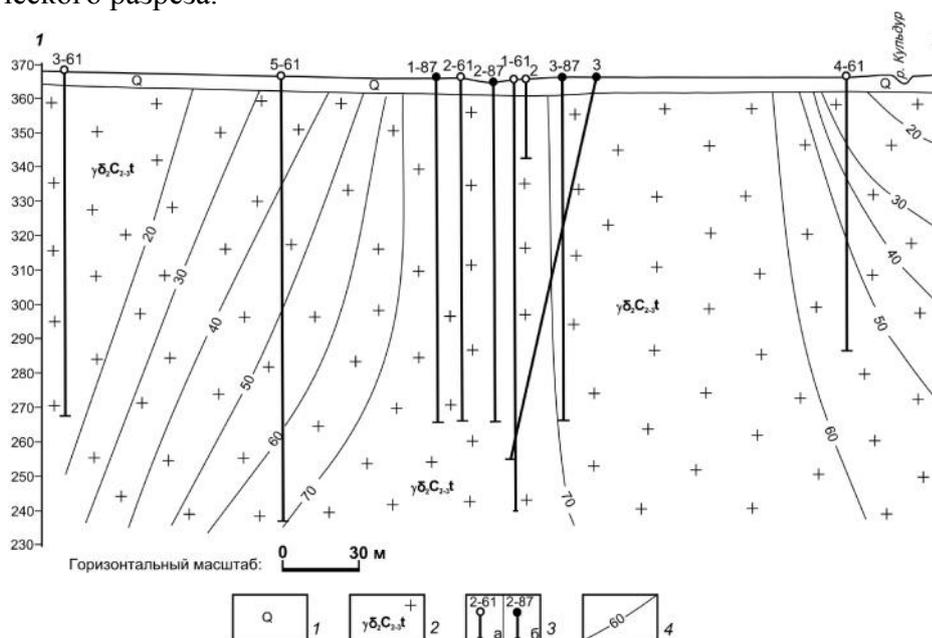


Рис. 3.13. Гидрогеологический разрез Кульдурского месторождения по линии 1–2, по [Кулаков, 2014].

1 – водоносный горизонт современных аллювиальных отложений; 2 – водоносная зона трещиноватости интрузивных пород; 3 – скважины и их номера: а – разведочная скважина; б – скважина, на которой осуществляется мониторинг температуры, уровня и химического состава; 4 – изотермы подземных вод, °С.

Кроме этого, санаторий «Кульдур», находящийся в 150 м юго-западнее Кульдурского геотермального месторождения, ввел в эксплуатацию четыре скважины, используемые для водоснабжения (№ 10-1, № 10-2, № 10-3, № 10-4). Они расположены в склоновой части долины р. Кульдур. Подземные воды из этих скважин поступают в санаторий для питьевых нужд.

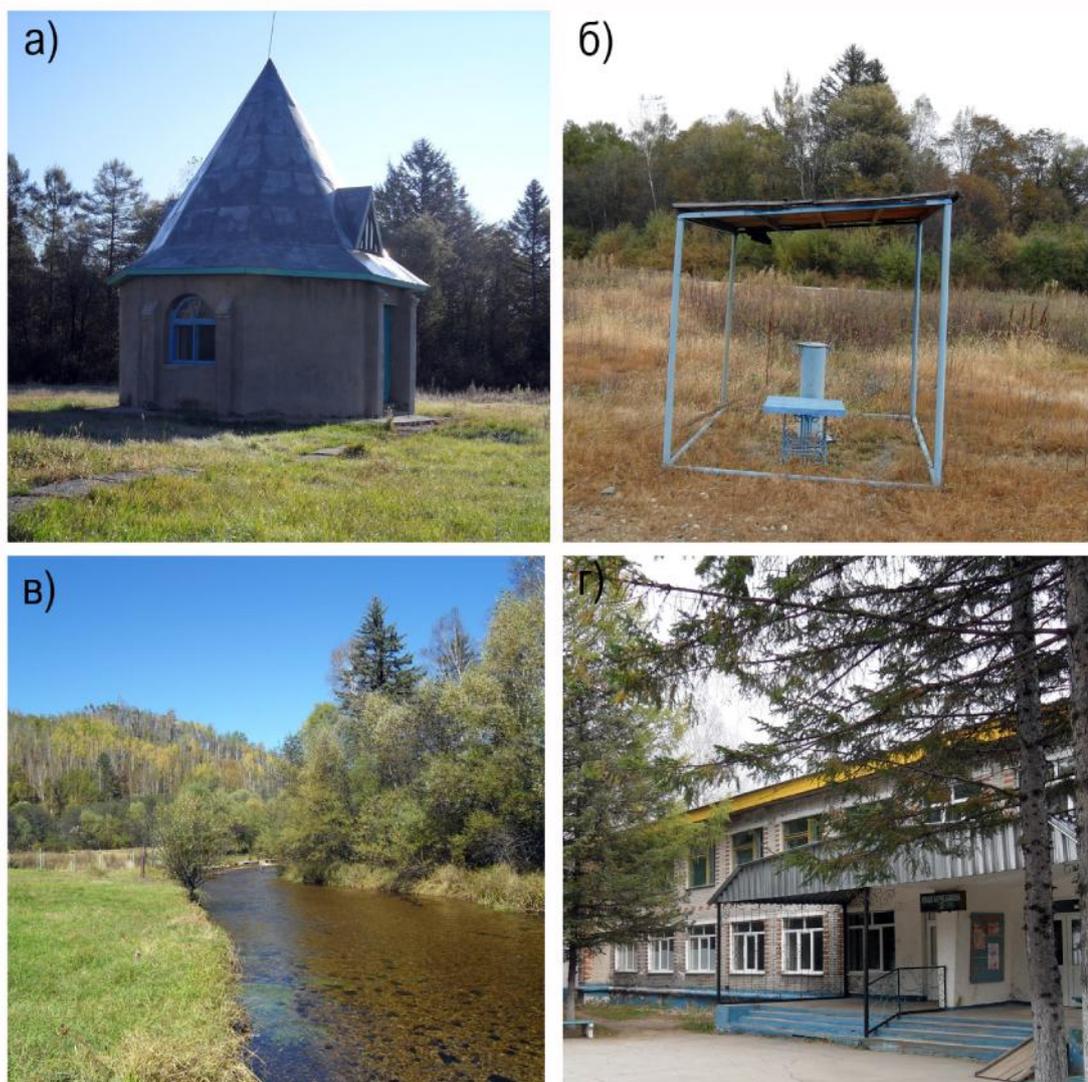


Рис. 3.14. Фотографии Кульдурского геотермального месторождения и окрестностей:
 а) каптажное сооружение, скважина № 1-87; б) скважина № 3-87; в) р. Кульдур; г) водолечебница № 1 санатория «Кульдур».

3.2.2. Анненское термальное поле

История геологического изучения. Естественные выходы Анненских терм были известны местному населению издавна, однако, первое обследование и медицинское заключение эти горячие воды получили во второй половине 19-го века, тогда же была заложена и первая больница бальнеологического лечения. Температура воды в резервуаре на то время составляла 47–52 °С [Кулаков, Романова, 2012г.]. В конце 19-го века источники посетил горный инженер Л. Бацевич, описавший выходы горячих вод и разделивший их на 4 группы [Бацевич, 1897]. Первые химические анализы были сделаны фармацевтом Фишером в 1866 и 1882 гг., затем в 1882 г. Людорфом в Гамбурге, в 1887 г. профессором Шмидтом, в 1892 г. доктором Кучинским [Кулаков, Романова, 2012г.]. В 1909 г. источники обследовал Н.В. Виттенбург [Виттенбург, 1910]. Им был произведен замер дебита терм объемным способом. Суммарный дебит терм составил около 110 м³/сутки. В 1915 г. Анненский термы посетил геолог П.И. Полевой, который отнес Анненские источники к «виндифферентным термам» с температурой 50–53,8 °С. В период 1909–1917 гг. источники находились в аренде доктора В.М. Порватова, которым был организован разлив минеральной воды [Кулаков, Романова, 2012г.]. В 1936 г. геологическую съемку м-ба 1:100000 по правому берегу р. Амур проводил В.А. Кузнецов, который зафиксировал в предварительном отчете температуру воды в среднем 50 °С и дебит до 100 м³/сут. Б.М. Штемпель в 1938 г. отмечает, что ежедневный дебит Анненского источника приблизительно равен 61,5 м³/сут, а средняя температура 45–48 °С. Минерализация воды, определенная в период с 1868 по 1893 гг., колебалась в пределах 0,2–0,6 г/дм³. В 1909 году она была определена в размере 0,24 г/дм³. Обобщенные сведения об истории изученности Анненских терм имеются, кроме того, в опубликованных работах Н.М. Богаткова и В.В. Кулакова [Богатков, Кулаков, 1966; Гидрогеология СССР, 1971; Кулаков, 1964]. В 1960–1962 гг. В.В. Кулаковым и др. под руководством Н.М. Богаткова была выполнена разведка Анненского месторождения термальных вод. Запасы Анненского месторождения термальных вод утверждены ГКЗ СССР в количестве 600 м³/сутки [Кулаков, Романова, 2012г.].

В 1963–2001 гг. Амуро-Уссурийской гидрогеологической станцией под руководством Э.А. Борман, Д.Л. Горейко, А.А. Бучинского выполнялся мониторинг Анненского месторождения термальных вод с выпуском гидрогеологических ежегодников по изучению режима подземных вод [Борман, 1971г.; Горейко, 1989г.]. По

результатам мониторинга за 2007–2012 гг., С.И. Батюковым подготовлены ежегодные информационные отчеты, в которых отражены данные по уровням термальных вод по наблюдательным скважинам за период 1962–2012 гг., по качеству и температуре термальных вод, прослежено изменение основных лечебных компонентов за 1972–2012 гг.

Структурная позиция поля и вмещающие породы. Анненское геотермальное месторождение располагается в Хабаровском крае, в 125 км от г. Николаевска-на-Амуре и в 6,5 км от пристани Сусанино, в пределах низкогорного рельефа низовьев р. Амур, у западных отрогов северной оконечности хребта Сихотэ-Алинь (рис. 3.15). Согласно схеме геолого-структурного районирования Хабаровского края и Амурской области территория находится на северной краевой части Восточно-Сихотэ-Алиньского вулканогенного пояса Сихотэ-Алиньской складчатой области [Архипов, 2009; Гидрогеология СССР, 1971; Кулаков, 2014]. Район месторождения имеет максимальные абсолютные отметки 400–500 м и сложен, главным образом, верхнемеловыми эффузивными и туфогенно-осадочными отложениями больбинской и татаркинской свит (рис. 3.15). Больбинская свита представлена порфиритами и их лавобрекчиями, туфами с редкими прослоями туфоконгломератов, а татаркинская – переслаивающимися туфоконгломератами, туфопесчаниками, туфами кварцевых порфиров с прослоями туфов фельзитов [Гидрогеология СССР, 1971]. Четвертичные аллювиальные и элювиально-делювиальные отложения маломощны (2–6 м) и представлены суглинками, глинами и песками. Разрывные нарушения многочисленны и объединяются в четыре группы: СВ, СЗ, субширотного и субмеридионального простираний. Анненские термы приурочены к зоне разлома СВ простирания, наиболее древнего по времени заложения [Кулаков, 2014].

Гидрогеологическая характеристика и состав терм. Анненские источники приурочены к Сихотэ-Алинскому вулканическому поясу Сихотэ-Алинской гидрогеологической складчатой области. Выход Анненского термального источника располагается в узкой долине горного руч. Амурчик – правого притока р. Холодный Ключ, впадающей в озеро Гавань, которое протокой сообщается с р. Амур. Ширина долины по дну изменяется от 50 до 100 м, склоны долины крутые (15–30°). Абсолютная отметка выхода термальных вод на поверхность составляет около 53 м. С востока и северо-востока абсолютная высота водораздела с р. Холодный Ключ изменяется от 260

до 430 м, с юго-запада и запада абсолютная высота водораздела с р. Амур изменяется от 120 до 310 м.

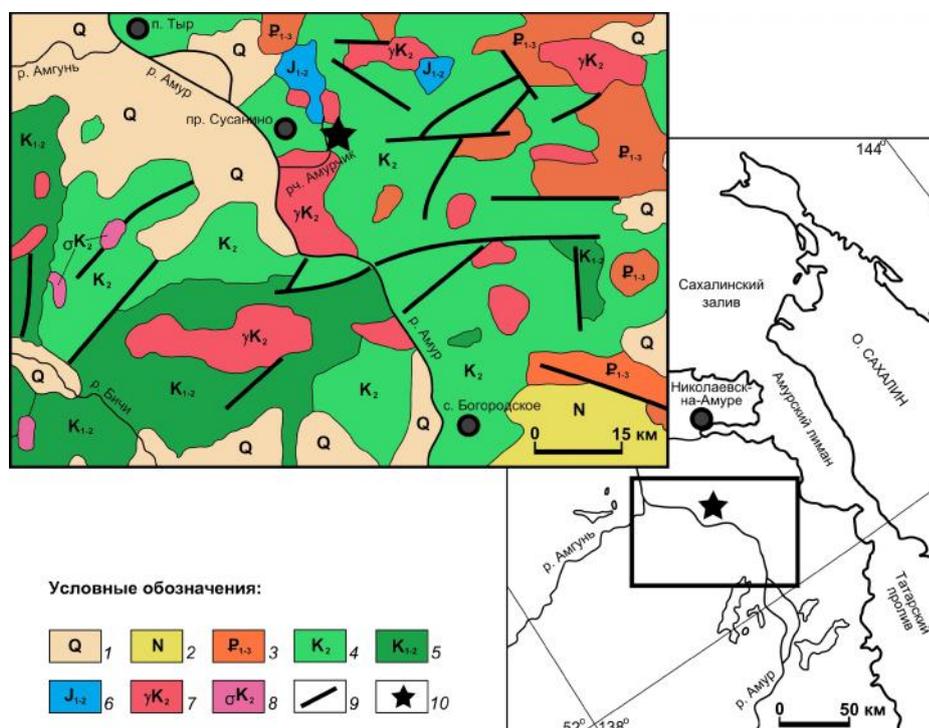


Рис. 3.15. Обзорная карта с местоположением Анненского месторождения термальных вод и схематическая геологическая карта района анненских терм, по [Геологическая карта Хабаровского края, 1986].

1 – четвертичные отложения; 2 – неогеновые отложения; 3 – палеогеновые отложения (Олигоценные, Эоценовые, Палеоценовые); 4 – верхнемеловые отложения; 5 – нижне и верхнемеловые отложения; 6 – нижне-среднеюрские отложения; позднемеловые интрузивные образования: граниты, лейкограниты, гранодиориты, граносиениты, сиениты, монцониты, щелочные граниты, кварцевые диориты (7) и диориты, монцодиориты, кварцевые диориты, габбродиориты, монцониты (8); 9 – разломы; 10 – Анненское месторождения термальных вод.

Среди подземных вод территории выделяются поровые воды, приуроченные к аллювиальным отложениям, слагающим чехол артезианского бассейна, трещинно-грунтовые и трещинно-пластовые подземные воды олигоцен-миоценовых и мезозойских вулканогенных образований, а также трещинные воды, приуроченные к мезозойским интрузивным и осадочным породам. По совокупности геологических и гидрогеологических признаков на изучаемой территории выделяются следующие гидрогеологические подразделения:

1. Голоценовый аллювиальный водоносный горизонт (Q_{IV});
2. Плиоцен–четвертичный водоносный горизонт (N₂-Q);
3. Эоцен-миоценовый водоносный вулканогенный комплекс (P₂-N₁);

4. Мезозойская водоносная зона трещиноватости вулканогенных, интрузивных и осадочных пород (MZ) [Кулаков, Романова, 2012г.].

На месторождении в различные годы было пробурено около двух десятков скважин (рис. 3.16). В настоящее время эксплуатируются скважины № 2 – глубиной 43,8 м, и № 21 – глубиной 201,6 м (рис. 3.17). Скважины оборудованы обсадной трубой до глубин 12–14 м. Дебит эксплуатационных скважин в среднем около 300 м³/сут (до 650 м³/сут). Суммарный водоотбор из эксплуатационных скважин составляет около 250 м³/сут.

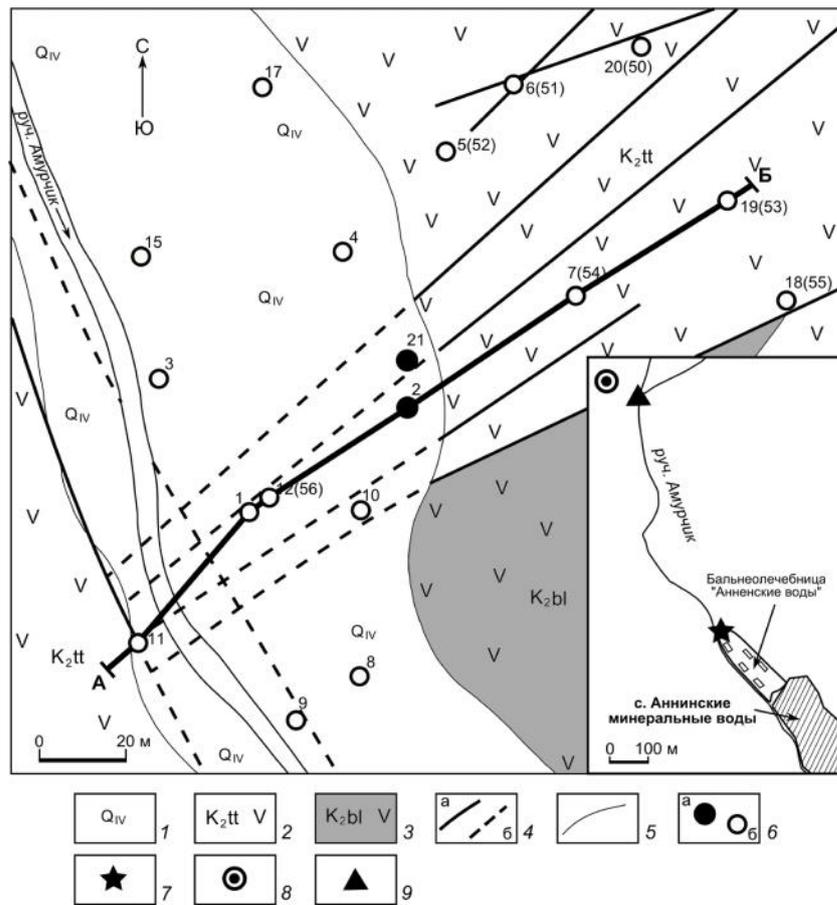


Рис. 3.16. Геологическая схема Анненского месторождения, по [Кулаков, 2014]. В правом нижнем углу врезка схемы точек отбора проб воды.

1 – современные аллювиальные отложения долины руч. Амурчик; 2 – верхнемеловые вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования татаркинской свиты (туфопесчаники, туфоконгломераты, риолиты); 3 – верхнемеловые вулканогенные образования большбинской свиты (андезиты); 4 – тектонические нарушения: а – выходящие на поверхность, б – перекрытые аллювиальными отложениями); 5 – границы геологических подразделений; 6 – гидрогеологические скважины и их номера: а – эксплуатационная, б – разведочная. На врезке: 7 – Анненское термальное поле; 8 – водозабор холодных вод хозяйственно-питьевого назначения (скважина № 30-460); 9 – точка отбора проб воды из руч. Амурчик. Линия АБ – линия гидрогеологического разреза на рис 3.17.

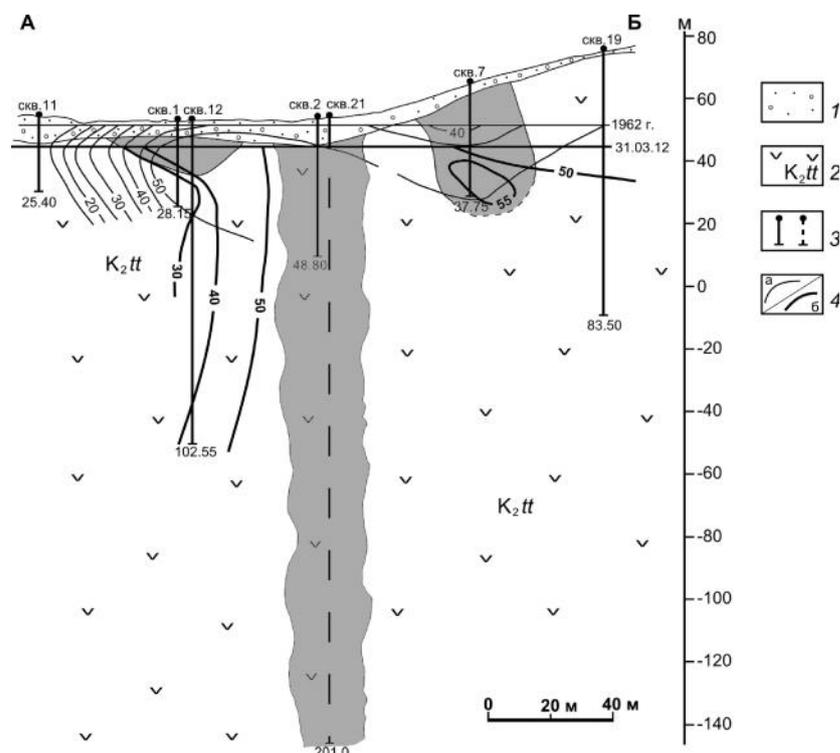


Рис. 3.17. Гидрогеологический разрез Анненских терм по линии АБ, по [Кулаков, 2012].

1 – современные аллювиальные отложения; 2 – верхнемеловые вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования татаркинской свиты; 3 – скважины, вверху их номер, внизу глубина в метрах; 4 – изотермы подземных вод, °С (а – на 1962 г., б – на 2012 г.). Серым цветом выделен путь разгрузки термальных вод (жерло) в пределах зоны тектонического нарушения.

Воды имеют температуру на выходе 54 °С, без запаха, бесцветные, прозрачные (при длительном стоянии осадка не дают), слабоминерализованные (минерализация до 0,3 г/дм³), щелочные кремниевые гидрокарбонатные натриевые с повышенным содержанием фтора (2,5–3 мг/дм³) (таблица 3.4). В газовом составе преобладает азот воздушного происхождения с примесью других газов (СН₄, СО₂, О₂) [Брагин, Челноков, 2009; Брагин, 2011]. Базовая температура горячих вод Анненского поля, рассчитанная по кварцевому геотермометру – 99 °С [Чудаев и др., 2010]. Химический состав и температура терм Анненского месторождения на протяжении уже 150-летнего мониторинга остаются постоянными.

Таблица 3.4

Краткая характеристика опробованных водоупунктов Анненского месторождения

Место отбора проб воды	Глубина скважин, м	Т, °С	рН	Формула ионного состава
скважина № 2	43,8	54	9	$M0.3 \frac{(CO_3 + HCO_3)71SO_417Cl17F4}{(Na + K)96Ca4}$
скважина № 21	201,6	54	9	$M0.3 \frac{(CO_3 + HCO_3)70SO_418Cl17F4}{(Na + K)96Ca3}$

Примечание: формулы ионного состава рассчитывались по данным [Кулаков, Романова, 2012г.].

Питьевое и хозяйственно-бытовое водоснабжение населения с. Аннинские минеральные воды и пациентов бальнеолечебницы осуществляется за счет подземных вод из эксплуатационных скважин, расположенных в 750 м выше термальной площадки, в долине руч. Амурчик (скважина № 30-460 и ХБ 435) (рис. 3.16). Термальные воды Анненского месторождения показаны для лечения при болезнях системы кровообращения, нервной, костно-мышечной, эндокринной системы, болезнях кожи и гинекологических заболеваний, а также для внутреннего применения как лечебно-столовые. На рисунке 3.18 представлены фотографии Анненских терм.



Рис. 3.18. Фотографии Анненского геотермального месторождения:
а) каптажное сооружение (скважины № 2 и 21); б) вид на ванный корпус бальнеолечебницы «Анненские минеральные воды» (слева) и столовую (справа).

3.2.3. Тумнинское термальное поле

История геологического изучения. Тумнинские термы были обнаружены местными охотниками в 1903 году. Однако первые сведения об этих термах появились в конце 1939 года благодаря инженеру Черепанову. Первое обследование Тумнинского источника в 1959 году проводила Приморская курортологическая партия комплексной курортологической экспедиции. На тот период имелось два выхода термальных источников. Дебит первого источника $242 \text{ м}^3/\text{сут}$, а температура воды $44,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Дебит второго источника равен $43 \text{ м}^3/\text{сут}$, температура – $43,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Характерно, что воду этого источника больные использовали для питья. В 1979–1985 гг., в районе п. Тумнин работала Хабаровская экспедиция ПГО «Дальгеология», установившая крупную текто-

ническую структуру глубинного залегания, проницаемую для восходящих потоков термальных вод. В процессе изыскательских работ в это время было пробурено несколько скважин, из которых наиболее стабильные и приемлемые для курортологии характеристики дали скважины № 8 и № 9. В период производства детальных работ (1985–1986 гг.) из скважин № 8 и № 9 производили систематический отбор проб на полный и спектральный анализ воды. Исследования показали стабильность дебита (716 м³/сут), общей минерализации (0,18–0,19 г/дм³). Анионный состав: гидрокарбонатный, сульфатный; катионный – в основном натриевый [Завгорудько и др., 1999; Завгорудько и др., 2007].

Структурная позиция поля и вмещающие породы. Тумнинские термы находятся в Хабаровском крае, примерно в 30 км от Татарского пролива, северо-западнее г. Советская Гавань (рис. 3.19). Тумнинские источники принадлежат Буреинско-Охотской области распространения азотных терм и связаны с крупной зоной тектонического контакта гранитов и андезито-базальтов кузнецовской свиты эоцена. На Тумнинском участке развиты в равной степени интрузивные умеренно кислые породы на западной и эффузивные основные на восточной половине участка, разделяемые сбросом. К наиболее древним породам здесь относятся палеогеновые гранодиориты. В восточной половине участка развиты миоценовые базальты и их туфы, отнесенные к кизинской свите. Толщу основных эффузивов прорывают дайки андезитов, долеритов и вкрапленниковых базальтов. В зонах циркуляции термальных вод в миоценовых эффузивах отмечается вторичное минералообразование: аргиллизация, каолинизация, цеолитизация, хлоритизация и др. [Батюков, 1986]. Тектоническое строение участка сложное. Главной структурой является крупноамплитудный сброс, представляющий собой фрагмент крупного дугового разлома, опоясывающего купольную структуру г. Айча. По наблюдениям С.И. Батюкова сброс сейсмически активен. Второе крупное тектоническое нарушение на участке – сдвиг субширотного простирания, который представляет собой радиальный разлом купольной постройки г. Айча. Мощность зоны сдвига 20–30 м, амплитуда незначительна – около 20 м [Батюков, 1986].

Гидрогеологическая характеристика и состав терм. Тумнинские термы относятся к Сихотэ-Алинскому вулканическому поясу Сихотэ-Алинской гидрогеологической складчатой области. Выходы источников приурочены к левобережной части долины горного ручья Чопэ, правого притока р. Тумнин. В

пределах участка существуют порово-пластовые, трещинно-пластовые и трещинно-жильные воды. Из стратифицирующихся водоносных горизонтов на участке развиты (сверху вниз): водоносный горизонт в современных аллювиальных отложениях малых рек и ручьев, а также слабоводоносный горизонт в гранодиоритах и базальтах (зона надвига) [Батюков, 1986].

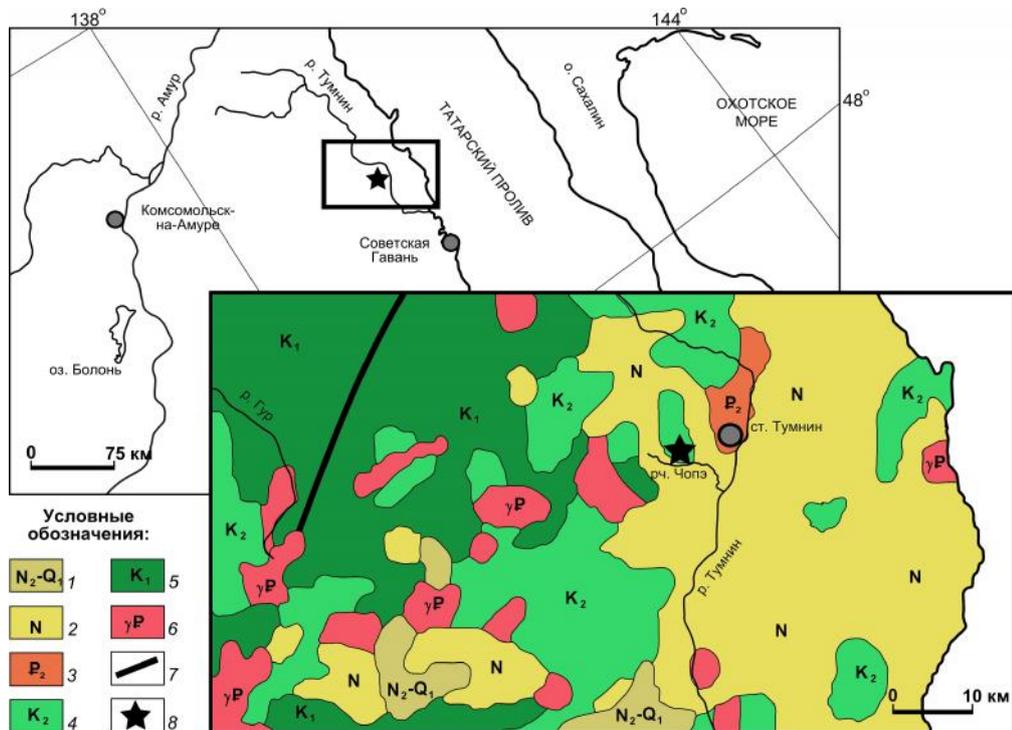


Рис. 3.19. Обзорная карта с местоположением Тумнинского термального поля и схематическая геологическая карта района Тумнинского геотермального месторождения, по [Геологическая карта Хабаровского края, 1986].

1 – плиоцен-нижний неоплейстоцен; 2 – неогеновые отложения; 3 – палеогеновые нерасчлененные отложения; 4 – верхнемеловые отложения; 5 – нижнемеловые отложения; 6 – палеогеновые интрузии: граниты, лейкограниты, гранит-порфиры, гранодиориты, гранодиорит-порфиры, граносиенит-порфиры, щелочные граниты; 7 – разломы; 8 – Тумнинское месторождение термальных вод.

По геолого-структурным особенностям, типу коллекторов и другим характеристикам Тумнинский участок относится к группе месторождений с весьма сложными гидрогеологическими условиями. Термальные воды здесь локализуются лишь в зонах тектонической трещиноватости и характеризуются очаговым распространением. Гидрохимические и геотермические границы подвижны и могут меняться в зависимости от величины водоотбора. Источник формирования эксплуатационных запасов – естественные ресурсы [Брагин, 2011].

На месторождении эксплуатируются две скважины № 8 и № 9, с температурой воды 46 °С и 43 °С и глубиной 532 и 300 м соответственно (рис. 3.20 и 3.21). Скважины

располагаются в санитарной зоне строгого режима, выше поселка Тумнин и инфраструктуры санаториев по течению ручья. Базовая температура по кварцу – 86 °С [Чудаев и др., 2010]. Дебит скважин составляет 700 м³/сут.

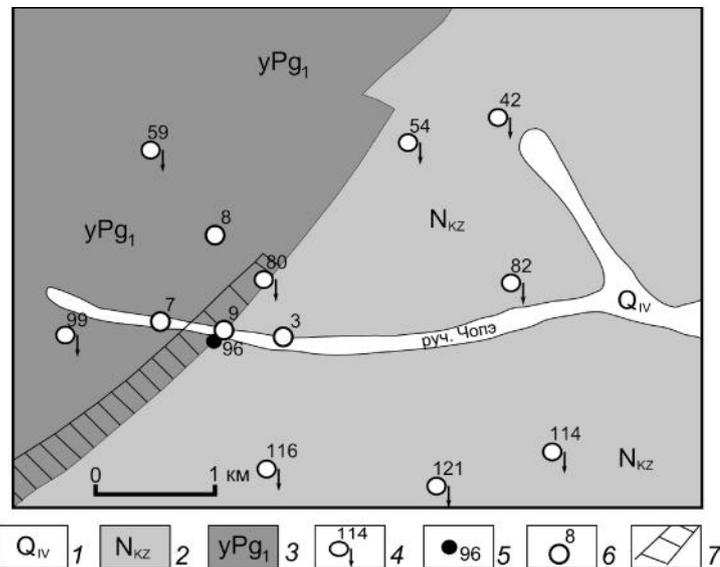


Рис. 3.20. Гидрогеологическая схема Тумнинского геотермального месторождения, по [Кулаков, Сидоренко, 2017].

1 – водоносный горизонт современных аллювиальных отложений малых рек и ручьев; 2 – водоносный горизонт в миоценовых эффузивных образованиях кизинской свиты; 3 – подземные воды зоны выветривания в палеогеновых интрузивных породах; 4 – родник нисходящий, цифра сверху – номер на карте водопунктов; 5 – родник восходящий термальный, цифра снизу – номер на карте водопунктов; 6 – Скважины, цифра сверху – фактический номер; 7 – зоны трещинно-жильной водоносной системы, перспективные для поиска термальных вод.

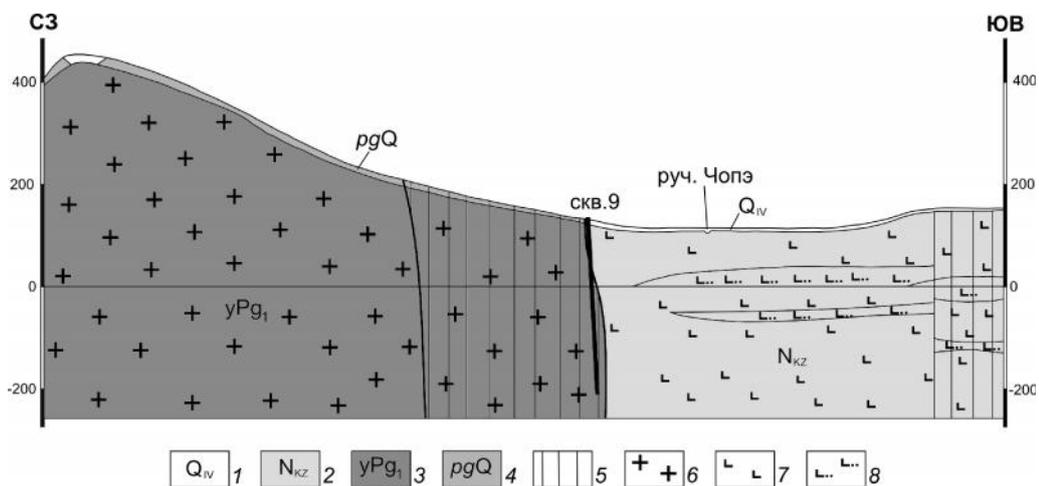


Рис. 3.21. Геологический разрез-схема Тумнинского геотермального месторождения, по [Батюков, 1986].

1 – водоносный горизонт в современных аллювиальных отложениях малых рек и ручьев; 2 – водоносный горизонт в миоценовых эффузивных образованиях кизинской свиты; 3 – практически безводные палеогеновые интрузивные образования; 4 – полигенетические отложения; 5 – трещинно-жильные водоносные системы в региональных тектонических зонах; 6 – гранодиориты, граниты; 7 – базальты; 8 – туфы, кластолавы базальтов.

Термальные воды Тумнинского района слабоминерализованные, щелочные, кремниевые, гидрокарбонатные натриевые (таблица 3.5). Растворенные газы представлены, в основном, атмосферным азотом с незначительной примесью других газов (O_2 , CO_2 , CH_4) [Брагин, Челноков, 2009]. На рисунке 3.22 приведены фотографии Тумнинского термального поля и окрестностей.

Таблица 3.5

Краткая характеристика опробованных водопунктов Тумнинского геотермального месторождения

Место отбора проб воды	Глубина скважин, м	Т, °С	рН	Формула ионного состава**
скважина № 8	532	46	9.53	$M0.2 \frac{(CO_3 + HCO_3)89SO_4 9}{(Na + K)93 Ca6}$
скважина № 9	300	43	9.43	$M0.17 \frac{(CO_3 + HCO_3)88 SO_4 9 Cl2}{(Na + K)90 Ca8 Mg2}$

Примечание: аналитик – Семушкина Е.Г., лаборатория Кульдурской гидрогеологической станции.



Рис. 3.22. Фотографии Тумнинского геотермального месторождения:

а) въезд на территорию санатория; б) главный корпус санатория «Горячий ключ»; в) каптажное сооружение (скважины 8 и 9); г) руч. Чопэ.

ГЛАВА 4. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПОЛУОСТРОВНЫХ И КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

В этой главе приводятся оригинальные данные по составу и относительным содержаниям органических компонентов средней летучести в полуостровных и континентальных гидротермальных системах Дальнего Востока. Всего в термальных водах (в т.ч. и пароводяной смеси) обнаружено 210 органических соединений, принадлежащих 22 гомологическим рядам. Доминирующими компонентами в исследованных термальных водах и конденсате пароводяной смеси являются алканы и ароматические углеводороды. В высокотемпературном флюиде из глубокозалегающего резервуара на Камчатке (стерильная пароводяная смесь и высокотемпературный раствор из глубоких скважин Мутновского и Паратунского геотермальных районов) обнаружено 56 органических компонента, которые относятся к 12 гомологическим рядам. В естественных выходах горячих источников Мутновского района выявлено 59 компонентов органической природы, принадлежащие 13 гомологическим рядам. В неглубоких скважинах термальных вод на континенте установлен наиболее разнообразный состав ОВ. Здесь найдено 151 органическое соединение средней летучести, формирующие 19 гомологических рядов.

Кроме этого, здесь приводятся данные по ОВ в холодных подземных и поверхностных водах в пределах континентальных термальных полей и снежном покрове Донного фумарольного поля на Камчатке. В холодных фоновых водах исследуемых термальных полей на континенте установлено 75 компонентов органической природы, которые принадлежат 15 гомологическим рядам. Характерными соединениями в холодных водах являются терпены, стероиды, эфиры и алканы, имеющие биогенное происхождение. В снежном покрове установлено 28 компонентов органической природы, принадлежащих 7 гомологическим рядам. Наиболее типичными компонентами здесь являются алканы, ароматические углеводороды и спирты.

4.1. Органические соединения в высокотемпературном флюиде из глубоких скважин гидротермальных систем полуострова Камчатка

В пределах полуострова Камчатка были опробованы три глубоких скважины (глубиной более 1000 м). Две скважины Мутновского геотермального района: скважина № 4Е Дачного термального поля, глубиной 1600 м и температурой на выходе 175 °С; скважина № 3 Северо-Мутновского термального поля, глубиной 1800 м и температурой на выходе 97 °С, и одна скважина Паратунского геотермального района – скважина № ГК-9 Северного участка Паратунской гидротермальной системы, глубиной 1080 м и температурой на выходе 82 °С. Здесь установлено 56 органических соединений, относящихся к 12 гомологическим рядам (табл. 4.1. и 4.2) [Компаниченко и др., 2016; Потурай, 2017; Kompanichenko et al., 2016; Kompanichenko et al., 2010; Kompanichenko et al., 2015].

Как уже упоминалось в главе 1, в пределах Мутновского геотермального месторождения и кальдеры Узон ранее были проведены исследования летучего ОВ сольфатар и гидротерм, в результате которых определены в газах 73 летучих органических компонента состава C₁–C₁₂ [Исидоров и др., 1991]. При этом были установлены галогенуглеводороды, имеющие, вероятно, abiогенный генезис, так как эти компоненты не синтезируются живыми организмами. Кроме этого, определена концентрация метана в газах fumarol Донного поля – 0,0018–0,0033 mmol/mol [Зеленский и др., 2012]. Считается, что метан образуется в гидротермальных газах вследствие взаимодействия газ – порода.

Таблица 4.1

Соединения, идентифицированные в экстракте высокотемпературного флюида из глубоких скважин Мутновского и Паратунского геотермальных районов

№ п/п	соединение	Точка отбора	№ п/п	соединение	Точка отбора
алканы					
1	декан	1-3	30	бензол C ₉ (3 изомера)	1
2	ундекан	1-3	31	бензол C ₁₀ (5 изомеров)	1
3	додекан	1-3	32	бензол C ₁₁ (2 изомера)	1
4	тридекан	1-3	ПАУ		
5	тетрадекан	1-3	33	бифенил	1
6	пентадекан	1-3	34	метил-бифенил	1
7	гексадекан	1-3	35	нафталин	1, 3
8	гептадекан	1-3	36	2-метил-нафталин	1
9	октадекан	1, 2	37	1-метил-нафталин	1
10	нонадекан	1	38	флуорен	1
			39	фенантрен	1

11	эйкозан	1	40	метил-фенантрен	1
12	генэйкозан	1	СУВ		
13	докозан	1	41	нафто-тиофен	1
14	трикозан	1, 2	Кетоны		
15	тетракозан	1	42	циклопентанон	1-3
16	пентакозан	1-3	Альдегиды		
17	гексакозан	1-3	43	гексаналь	1
18	гептакозан	2, 3	Спирты		
19	октакозан	2	44	этил-гексанол	1
Изоалканы			45	2-этил-гексанол	2, 3
20	изодекан	1	46	циклопентандиол	2, 3
21	изоундекан	1	Карбоновые кислоты		
22	изододекан	1	47	гексадекановая кислота	2
23	изотридекан	1	Эфиры		
Изопрены			48	бутилацетат	3
24	пристан	1	Терпены		
25	фитан	1	49	сквален	3
АУВ			Фталаты		
26	толуол	1-3		диэтилфталат	3
27	м+п ксилолы	1-3		диизобутилфталат	1-3
28	о-ксилол	1-3		дibuтилфталат	1-3
29	этилбензол	2		бис(2-этил-гексил)фталат	1-3

Примечание: аналитик – Рапопорт В.Л., лаборатория КЦЭМП. Точки отбора проб воды: 1 – скважина № 4Е (Мутновская ГЕОТЭС); 2 – скважина № 3 (Северо-Мутновское поле); 3 – скважина № ГК-9 (Паратунка).

Таблица 4.2

Гомологические ряды органических соединений в высокотемпературном флюиде из глубоких скважин Мутновского и Паратунского геотермальных районов

№ п/п	Наименование гомологического ряда	Содержание, % (количество соединений ряда)		
		скв. № 4Е	скв. № 3	скв. № ГК-9
1	н-алканы	16,7 (17)	32,6 (14)	19,3
2	изоалканы	7 (4)	–	–
3	изопрены	след (2)	–	–
4	АУВ	33,5 (13)	40,5 (4)	49,6
5	ПАУ	31,3 (8)	–	след
6	спирты	6,5 (1)	17,6 (2)	13
7	альдегиды	0,5 (1)	–	–
8	кетоны	2,3 (1)	5,9 (1)	9,4
9	карбоновые кислоты	–	3,4 (1)	–
10	эфиры	–	–	2,6
11	СУВ	2,2 (1)	–	–
12	терпены	–	–	6,1
Итого		100 (48)	100 (22)	100 (20)

Примечание: «след» – соединения обнаружены только на хроматограммах СИМ.

4.1.1. Органические соединения в конденсате пароводяной смеси Мутновского района

Скважины № 4Е и 3 Мутновского района дают на выходе пароводяную смесь. На органические компоненты был опробован конденсат этой смеси. Интерес к изучению ОВ в конденсатах заключается в том, что при очень высокой температуре (заметно превышающей 100 °С) они являются стерильными. Соответственно, обнаруженные в них органические соединения не могут являться прямыми продуктами деструкции микроорганизмов, что предполагает их генезис за счет хемосинтеза, включая ре-синтез первично биогенного материала, извлеченного из вмещающих пород.

В скважине № 4Е Мутновской геотермальной электростанции (Дачное поле) был опробован конденсат пароводяной смеси (содержание жидкой фазы в пределах 10 %). Флюид поднимается из глубины 1600–2000 м. Его температура на устье скважины 175 °С, давление 8,1 бара, рН 4. В конденсате установлено 48 органических соединений, принадлежащих 9 гомологическим рядам (табл. 4.1, проба 1). Наибольшее распространение имеют ароматические УВ как с одним, так и с несколькими бензольными кольцами (содержание в пробе более 60 %), нормальные и изомерные (разветвленные) алканы (более 15 %) (табл. 4.2). Также зафиксированы изопрены, серосодержащие и кислородсодержащие УВ (альдегиды, кетоны, спирты). Состав нормальных алканов находится в пределах C_{10} – C_{26} , причем доля высокомолекулярной фракции незначительна (отношение низкомолекулярных к высокомолекулярным алканам – 55,5). Максимум приходится на C_{11} . Обращает на себя внимание полное отсутствие карбоновых кислот и их эфиров, терпенов и стероидов, соединений явно биогенного происхождения.

Другая опробованная скважина № 3 в Северо-Мутновском поле является открытой и фонтанирует на высоту до 40–50 м. На выходе температура пароводяной смеси составляет 95 °С, рН 9. Возможность наличия микроорганизмов в смеси представляется маловероятной, учитывая высокий геотермический градиент в пределах термального района (быстрое повышение температуры с глубиной) и существенное преобладание пара над жидкой фазой. Оголовок скважины оброс гейзеритом (слоями аморфного кремнезема). В конденсате скважины идентифицировано 22 органических соединения, относящихся к 5 гомологическим рядам (табл. 4.1, проба 2). Наиболее типичными здесь являются алканы, занимающие более 30 % от состава всех органических компонентов, АУВ (40 %) и спирты (табл. 4.2). Причем среди

ароматических соединений выявлены только соединения с одним бензольным кольцом, а спирты представлены 2-этил-гексанолами и соединением, содержащим цикл – циклопентандиолом. Присутствуют также карбоновая кислота (гексадекановая) и кетон – циклопентанон, который также содержит циклическую структуру. Состав алканов характеризуется бимодальным распределением гомологов, наблюдаются две фракции C_{10} – C_{18} с пиком на C_{11} и C_{23} – C_{28} с максимумом на C_{27} (2 % от фракции алканов). Отношение низкомолекулярных алканов к высокомолекулярным – 14,6. Пентадекан занимает 4 % от фракции алканов.

Таким образом, в конденсате скважин обнаружено 56 органических веществ, принадлежащих 10 гомологическим рядам. Широкое распространение здесь достигают алканы, ароматические УВ и спирты. Наиболее разнообразный состав ОВ наблюдается в скважине № 4Е, где были установлены 48 органических компонентов, образование которых связано, по-видимому, с термогенными процессами.

4.1.2. Органические соединения в высокотемпературном флюиде Паратунского района

Другая глубокая скважина, которая была опробована, вскрывает Северный участок Паратунской гидротермальной системы. На выходе температура воды – 82 °С. В пределах Паратунского геотермального района велись микробиологические исследования, и в естественных горячих источниках были установлены различные термофильные цианобактерии [Ефимов, Ефимова, 2007; Ефимова, Кузякина, 2004]. Флюид из глубоких скважин, вскрывающих Паратунскую гидротермальную систему не подвергался микробиологическому анализу, однако, учитывая высокую температуру воды на выходе, высокий термоградиент в пределах месторождения (50–70°С на каждые 100 метров) [Чудаев и др., 2003] и глубину скважины (1080 м) наличие здесь термофильных микроорганизмов представляется маловероятным. Кроме этого, температура воды в гидротермальном резервуаре составляет около 126 °С [Чудаев и др., 2016], поэтому на глубине это практически стерильный высокотемпературный флюид, в котором жизни быть не может. При этом следует отметить и сходство состава ОВ здесь с составом ОВ в стерильном конденсате пароводяной смеси Мутновского района. Однако вопрос о наличии в термальной воде из скважины ГК-9 гипертермофилов остается открытым. Термальная вода из этой скважины сравнительно бедна ОВ. Всего здесь установлено 20 органических веществ, принадлежащих 7 гомологическим рядам

(табл. 4.1). Наиболее распространенными рядами здесь являются ароматические углеводороды с одним бензольным кольцом (около 50 %) и алканы (около 20 %) (табл. 4.2). Причем среди алканов значительно преобладают низкомолекулярные гомологи. Также здесь найдены ароматические соединения с несколькими бензольными кольцами, кетоны, эфиры, спирты и терпены.

4.2. Органические соединения в термальной воде из горячих источников Мутновского района

Всего было опробовано 4 горячих источника – по 2 в Дачном и Донном термальных полях. Во всех источниках наблюдается заметный выход газовых пузырьков. Их температура превышает 90 °С, являясь близкой к точке кипения для соответствующего гипсометрического уровня. Микробиологический анализ этих источников нами не проводился, но имеющиеся данные по микробиоте гидротерм Камчатки, описанные в главе 1, позволяют предполагать наличие в них гипертермофильных архей и бактерий.

В верхней части Дачного поля опробован кипящий водяной котел 1 с небольшой примесью глины размером 0,4x0,4 м, имеющий рН 3,5. Здесь обнаружено 16 органических соединений, которые относятся к 7 гомологическим рядам (табл. 4.3, проба 1). Преобладающие гомологические ряды здесь – нормальные алканы (парафины), ароматические углеводороды и эфиры (табл. 4.4, проба 1).

Таблица 4.3

Соединения, идентифицированные в экстракте термальных вод Мутновского геотермального района

№ п/п	соединение	Точка отбора	№ п/п	соединение	Точка отбора
Алканы			28	деканаль	2
1	декан	1-3	Спирты		
2	ундекан	1-3	29	2-этил-гексанол	1, 3
3	додекан	1-3	30	гексадеканол	3
4	тридекан	1-4	31	фарнезол	4
5	тетрадекан	1-4	Карбоновые кислоты		
6	пентадекан	1-4	32	декановая кислота	2
7	гексадекан	1-4	33	додекановая кислота	2
8	гептадекан	1-4	34	9-тетрадеценная кислота	2
9	октадекан	4	35	тетрадекановая кислота	2
Изоалканы			36	9-пентадеценная кислота	2
10	3-метил-нонан	3	37	пентадекановая кислота	2
11	изодекан	1	38	9-гексадеценная кислота	2

12	изоундекан (6 изомеров)	3	39	гексадекановая кислота	2, 3
13	изотридекан	3	40	ненасыщенная кислота	2
14	изоалкан	3	41	насыщенная кислота	2
Циклоалканы (нафтены)			42	олеиновая кислота	2
15	пентаметил-циклопентан	3	43	октадекановая кислота	2
16	циклогексан	2	Эфиры		
Изоалкены			44	2,2,4-триметил-1,3-пентандиол диизобутират	1, 2, 4
17	3-метил-2-нонен	2	45	изопропилтетрадеcanoат	2-4
АУВ			46	винил-пальмитат	2
18	толуол	1, 3, 4	47	эфиры глицерола	2
19	м+п ксилолы	1, 3	48	9-гексадеcanoат	2
20	о-ксилол	1, 3	49	метил 3-оксо-2-пентил-циклопентаэтанат	4
21	бензол C ₉ (2 изомера)	2	Терпены		
ПАУ			50	сквален	2
22	нафталин	1-3	Стероиды		
23	фенантрен	1, 3, 4	51	стероиды (3 изомера)	2
24	7-изопропил-1-метил1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенатрен	3	Фталаты		
Кетоны				диэтилфталат	1, 4
25	циклопентанон	1, 3		диизобутилфталат	1-4
26	геранил-ацетон	2		дибутилфталат	1-4
Альдегиды				бис(2-этил-гексил)фталат	1-4
27	нонаналь	2, 3		диметилфталат	2

Примечание: аналитик – В.Л. Рапопорт, лаборатория КЦЭМП. Точки отбора проб воды: 1 – кипящий водяной котел 1 (Дачное поле); 2 – кипящий водяной котел 2 (Дачное поле); 3 – кипящий водяной котел 1 (Донное поле); 4 – кипящий грязевой котел 2 (Донное поле).

Таблица 4.4

**Гомологические ряды идентифицированных компонентов в термальных водах
естественных выходов Мутновского геотермального месторождения**

№ п/п	Наименование гомологического ряда	Содержание, % (количество соединений ряда)			
		1	2	3	4
1	н-алканы	31,8 (7)	2,9 (8)	32,8 (8)	19,4 (6)
2	изоалканы	0,7 (1)	0,2 (1)	6,9 (8)	–
3	циклоалканы (нафтены)	–	0,6 (1)	2,3 (1)	–
4	изоалкены	–	0,5 (1)	–	–
5	АУВ	31,9 (3)	0,8 (2)	23,6 (3)	след (1)
6	ПАУ	след (2)	След (1)	6,3 (3)	след (1)
7	кетоны	5,8 (1)	0,1 (1)	3,3 (1)	–
8	альдегиды	–	0,9 (2)	4,2 (1)	–
9	спирты	5,9 (1)	–	13,2 (2)	6,5 (1)
10	эфиры	23,9 (1)	14,1 (5)	3,3 (1)	74,1 (3)
11	карбоновые кислоты	–	43,4 (12)	4,1 (1)	–
12	терпены	–	27,8 (1)	–	–
13	стероиды	–	8,7 (3)	–	–
Итого		100 (16)	100 (38)	100 (29)	100 (12)

Примечание: аналитик – Рапопорт В.Л., лаборатория КЦЭМП. Точки отбора проб воды: 1 – кипящий водяной котел 1 Дачного термального поля; 2 – кипящий водяной котел 2 Дачного термального поля; 3 – кипящий водяной котел 1 Донного фумарольного поля; 4 – кипящий

грязевой котел 2 Донного fumarольного поля; «след» – соединения установлены только на хроматограммах СИМ.

Эфиры здесь представлены одним компонентом: 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол диизобутират, который достигает 24 %. Изобутираты могут иметь техногенное происхождение. Этот же эфир также широко распространен в термальных водах Дачного и Донного поля, а также в снегу из кратера Мутновского вулкана. Кроме этого, присутствуют также изоалканы (изодекан), ПАУ (нафталин и фенантрен), кетоны и спирты. В составе алканов найдены только низкомолекулярные гомологи (C_{10} – C_{16}) с максимумом, приходящемся на ундекан (C_{11}).

Другой опробованный кипящий котел 2 Дачного поля, имеющий сходный состав (рН 3) и размеры 0,8x1 м, расположен в его нижней части. Установленные в нем органические компоненты более разнообразны: 38 органических соединений из 12 гомологических рядов (табл. 4.3, проба 2). Здесь развиты биогенные компоненты (терпены, стероиды, эфиры, карбоновые кислоты). При этом среди эфиров максимального распространения достигают эфиры явно биогенного происхождения, производные карбоновых кислот, широко распространенных в животном мире (табл. 4.4, проба 2). Терпены представлены скваленом, который является биохимическим предшественником тритерпенов – полициклических изопреноидных соединений, входящих в состав липидов высших растений. В небольших количествах установлены алканы и изоалканы (алканы состава C_9 – C_{17} с максимумом на C_{11}), нафтены, изоалкены, АУВ и ПАУ, кетоны и альдегиды. Среди карбоновых кислот максимального распространения достигают тетрадекановая (миристиновая) и гексадекановая (пальмитиновая) кислоты. Эти соединения широко представлены в живом мире. Реакция декарбоксилирование этих компонентов приводит к образованию парафинов с числом атомов углерода на один меньше [Hunt, 1979]. Однако соответствующие им алканы находятся в минимальных относительных содержаниях. Это может свидетельствовать о проявлении здесь иного механизма образования основной части алканов.

В нижней части Донного fumarольного поля для опробования был выбран большой кипящий источник 1 с прозрачной водой, имеющий размер 1x1,5 м, располагающийся под большой fumarолой. В нем определено 29 органических соединений, относящихся к 10 гомологическим рядам (табл. 4.3 и 4.4, проба 3). Характерными здесь являются нормальные и изо- алканы, АУВ и ПАУ, спирты.

Установлены также карбоновые кислоты (гексадекановая кислота), эфиры (изопропилтетрадеканоат), альдегиды (нонаналь) и кетоны (циклопентанон). В составе алканов присутствуют гомологи C_{10} – C_{17} с максимумом на C_{11} . Соответствующий гексадекановой кислоте пентадекан составляет 5 % фракции алканов. Следует обратить внимание на присутствие здесь производного смоляных кислот (7-изопропил-1-метил1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенатрен), появление которого связано с ре-синтезом органических остатков. Этот компонент образуется в результате реакции гидрирования под действием высокой температуры. Смоляные кислоты входят в состав органического вещества хвойных деревьев семейства сосновых. По-видимому, исходные соединения были в инфильтрационных водах, питающих гидротермальную систему, а высокую температуру обеспечил близповерхностный магматический очаг и ре-циркуляция воды в глубокие горизонты земной коры.

Наиболее крупным в пределах Донного фумарольного поля является кипящий грязевой котел 2, расположенный в его самой верхней части. Размер котла примерно 5x10 м. Вода в нем сравнительно бедна ОВ – всего 12 соединений, принадлежащих к 5 гомологическим рядам (табл. 4.3, проба 4). Доминирующими являются нормальные алканы и эфиры. Причем эфиры занимают около 75 % от состава ОВ. Среди них максимально распространен упомянутый ранее диизобутират (табл. 4.4, проба 4). Кроме этого, установлены ароматические (толуол) и полициклический ароматические (фенантрен) углеводороды и спирты (фарнезол). Фарнезол биогенного происхождения. Состав алканов соответствует узкому диапазону C_{13} – C_{18} с максимумом на C_{16} .

Таким образом, в термальных водах естественных выходов Мутновского района было установлено 59 органических веществ, которые относятся к 13 гомологическим рядам. Наиболее распространены алканы, ароматические углеводороды, эфиры и терпены.

4.3. Органические соединения в термальной воде из неглубоких скважин гидротермальных систем континентальной части юга Дальнего Востока

В пределах континентальной части юга Дальнего Востока, характеризующейся нормальным термоградиентом, были опробованы три термальных поля – Кульдурское, Анненское и Тумнинское, вскрытые неглубокими скважинами (глубина от 100 до 500 м). Наиболее высокотемпературная вода – Кульдурская – имеет температуру 72 °С,

позволяющая развиваться здесь термофильным комплексам. Даже на глубине порядка 2–3 км в глубинном резервуаре гидротермальной системы, температура воды по разным данным составляет от 103 до 110 °С, что позволяет даже на таких глубинах гипотетически предположить наличие гипертермофилов.

Исследование термальных полей на континенте велось в период с 2007 по 2014 гг. Всего здесь установлен 151 органический компонент, которые относятся к 19 гомологическим рядам (табл. 4.5). Наиболее характерными органическими компонентами являются ароматические углеводороды как с одним, так и с двумя и более бензольными кольцами и алканы.

Таблица 4.5

Соединения, идентифицированные в экстракте термальных вод неглубоких скважин геотермальных месторождений на континенте (Кульдурское, Анненское и Тумнинское термальные поля)

№ п/п	Соединение	Точка отбора	№ п/п	Соединение	Точка отбора
Алканы			79	гексадекановая кислота	<i>к, а, т</i>
1	нонан	<i>к</i>	80	ненасыщенная кислота	<i>к</i>
2	декан	<i>к, а, т</i>	81	насыщенная кислота	<i>к</i>
3	ундекан	<i>к, а, т</i>	82	олеиновая кислота	<i>к</i>
4	додекан	<i>к, т</i>	83	октадекановая кислота	<i>к</i>
5	тридекан	<i>к, а, т</i>	Эфиры		
6	тетрадекан	<i>к, а, т</i>	84	бутил бутират	<i>к, а</i>
7	пентадекан	<i>к, т</i>	85	3-оксо2-метилциклопентанэтанат	<i>к</i>
8	гексадекан	<i>к, т</i>	86	9-гексадецеаноат	<i>к</i>
9	гептадекан	<i>к, а, т</i>	87	2,2-диметил-1-(2-гидрокси-1-изопропил)пропил изобутират	<i>к</i>
10	октадекан	<i>к, а, т</i>	88	3-гидрокси-2,2,4-триметилпентил изобутират	<i>к</i>
11	нонадекан	<i>к, а, т</i>	89	9-оксо-метил нонаноат	<i>к, а</i>
12	эйкозан	<i>к, а, т</i>	90	1 трет-бутил,2-метил-1,3-пропандиол диизобутират	<i>к</i>
13	генэйкозан	<i>к, а, т</i>	91	метил-дигидрожасминат	<i>к, а</i>
14	докозан	<i>к, а, т</i>	92	этилгексил бензоат	<i>к</i>
15	трикозан	<i>к, а, т</i>	93	метилтетрадекананоат	<i>к</i>
16	тетракозан	<i>к, а, т</i>	94	изопропил миристанат	<i>к, т</i>
17	пентакозан	<i>к, а, т</i>	95	2-этилгексил-4 метилбензоат	<i>к</i>
18	гексакозан	<i>к, а, т</i>	96	метил пальмитат	<i>к, а</i>
19	гептакозан	<i>к, а, т</i>	97	изопропил пальмитат	<i>к, а</i>
20	октакозан	<i>к, а, т</i>	98	бутил ацетат	<i>а</i>
21	нонакозан	<i>к, а, т</i>	99	метил октадекананоат	<i>к, а</i>
22	триаконтан	<i>к, а, т</i>	100	3-(4-метоксифенил)-, 2-этилгексил пропеноат	<i>к</i>
23	гентриаконтан	<i>к, а, т</i>	101	2,2,4-триметил-1,3-пентандиол диизобутират	<i>т</i>
24	дотриаконтан	<i>к, а</i>	102	бутиловый эфир	<i>а</i>

25	тритриаконтан	<i>к, а</i>	103	10-оксометил октадеcanoат	<i>к</i>
26	тетратриаконтан	<i>к, а</i>	104	гексадецил октадеcanoат	<i>к</i>
27	пентатриаконтан	<i>к, а</i>	105	гексадецил тетрадеcanoат	<i>к</i>
Изоалканы			106	бутил пропаноат	<i>к, а</i>
28	изоалкан	<i>к, а, т</i>	107	2гидроксиметилтетрадеcanoат	<i>т</i>
29	изоалкан	<i>к, а, т</i>	108	метилдегидроабиетат	<i>т</i>
30	изоалкан	<i>а</i>	109	бутил акрилат	<i>а</i>
31	изоалкан	<i>а</i>	110	дибутил себацинат	<i>а</i>
32	изоалкан	<i>а</i>	111	миристил-миристат	<i>т</i>
33	изоалкан	<i>а</i>	АУВ		
34	изоалкан	<i>а</i>	112	толуол	<i>к</i>
35	изоалкан	<i>а</i>	113	этилбензол	<i>к, т</i>
Алкены			114	м+п- ксилолы	<i>к, т</i>
36	3-метил -2-нонен	<i>к</i>	115	о-килол	<i>к, т</i>
37	додецен	<i>т</i>	116	2,6-дитретбутил-п-крезол	<i>т</i>
38	алкен	<i>а</i>	117	2.4.6-три-трет-бутил-фенол	<i>т</i>
Диэтоксиалканы			118	этилтолуол	<i>к</i>
39	диэтоксидекан	<i>к</i>	119	триметилбензол	<i>к</i>
40	диэтоксинонан	<i>к</i>	120	алкил бензол С ₉	<i>к, т</i>
Диоксаалканы			121	алкил бензол С ₉	<i>к, т</i>
41	диокса алкан	<i>а</i>	122	бензол С ₉	<i>т</i>
42	диокса алкан	<i>а</i>	ПАУ		
Спирты			123	2-метилнафталин	<i>к, т</i>
43	2-этилгексанол	<i>к, а, т</i>	124	нафталин	<i>к, т</i>
44	1-(2-бутоксиэтокси)этанол	<i>а</i>	125	1-метилнафталин	<i>к, т</i>
45	алкоголь	<i>к, а</i>	126	фенантрен	<i>к</i>
46	алкоголь	<i>к, а</i>	127	7-изопропил-1-метил- 1,2,3,4,4а,9,10,10а- октагидрофенантрен	<i>к, т</i>
47	алкоголь	<i>к, а</i>	128	4b,8диметил -2-изопропил- 4b,5,6,7,8,8а,9,10-октагидро фенантрен	<i>т</i>
48	алкил-диоксан-метанол	<i>к, а</i>	129	7-изопропил-1,1диметил- 1,2,3,4,4а,9,10,10а- октагидрофенантрен	<i>т</i>
49	алкил-диоксан-метанол	<i>к, а</i>	ГАУ		
50	алкил-диоксан-метанол	<i>к, а</i>	130	хлорбензол	<i>а</i>
Альдегиды			АСС		
51	гексаналь	<i>к</i>	131	октадеканамид	<i>к</i>
52	октаналь	<i>к</i>	132	амид	<i>а</i>
53	нонаналь	<i>к, а, т</i>	133	N,N-диметил-1-гептадеканамин	<i>а</i>
54	деканаль	<i>к, а, т</i>	134	нонадеканамид	<i>а</i>
55	ундеканаль	<i>к</i>	СУВ		
56	додеканаль	<i>к, а</i>	135	додекантиол	<i>т</i>
57	тетрадеканаль	<i>к, а</i>	136	додецил-меркаптан	<i>т</i>
58	гексадеканаль	<i>к</i>	Моноглицериды		
59	5,9,13-триметил-4,8,12- тетрадекатриеналь	<i>т</i>	137	моноглицерид	<i>к</i>
60	дегидроабиеталь	<i>т</i>	138	моноглицерид	<i>к</i>
Кетоны			Хиноны		
61	геранил-ацетон	<i>к, т</i>	139	дигидрохинон	<i>к</i>
			140	2,6-дитретбутил-п-бензохинон	<i>т</i>
			Терпены		

62	4-tert-бутилацетофенон	к	141	сквален	к, а, т
63	фенил кетон	к	142	сквален	к, т
64	6,10,14-триметил-2-пентадеканон	к, а	143	сквален	к
65	кетон	к	Изопреноиды		
66	циклопентанон	к	144	стероид	к, а, т
67	циклогексанон	к	145	стероид	к, а
Карбоновые кислоты			146	стероид	к
68	гексановая кислота	к, а	147	стероид	к
69	октановая кислота	к, т	148	стероид	к
70	нонановая кислота	к, а, т	149	стероид	к
71	декановая кислота	к, а, т	150	стероид	к
72	додекановая кислота	к, а, т	151	глицерол трикаприлат	к
73	тридекановая кислота	к	Фталаты		
74	9-тетрадеценная кислота	к	диизобутилфталат		к, а, т
75	тетрадекановая кислота	к, а, т	дибутилфталат		к, а, т
76	9-пентадеценная кислота	к	бис(2-этилгексил)фталат		к, а, т
77	пентадекановая кислота	к, а	диметилфталат		т
78	9-гексадеценная кислота	к			

Примечание: аналитик – В.Л. Рапопорт, лаборатория КЦЭМП. Точки отбора проб воды: к – Кульдурское геотермальное месторождение: скважины № 1-87, 2-87, 3-87, 3, 5, термальный водоем возле скважины № 4-51 (годы опробования: 2007, 2008, 2011, 2013); а – Анненское геотермальное месторождения: скважины № 2 и 21 (годы опробования: 2012 и 2014); т – Тумнинское геотермальное месторождение: скважины № 8 и 9 (годы опробования 2010 и 2011).

4.3.1. Органические соединения и вариации их состава в Кульдурских термальных водах

Данные по органическим компонентам средней летучести в Кульдурских термальных водах были получены в ходе работ в период с 2007 по 2013 гг. Были опробованы две эксплуатационные скважины Кульдурского месторождения, представляющие центральную зону с температурой воды 71–73 °С (скважины 1-87 и 2-87), две режимные скважины промежуточной зоны с температурой воды 55–60 °С (скважины 3-87 и 3) и режимная скважина фланговой зоны с температурой воды 20–25 °С (скважина 5) (рис. 3.9). Кроме этого, был опробован термальный водоем, расположенный вблизи законсервированной скважины 4-51 с температурой 40–45 °С [Компаниченко, Потурай, 2015а; Компаниченко, Потурай, 2015б; Компаниченко, Потурай, 2015в; Компаниченко и др., 2009; Потурай, 2010; Потурай, 2015; Потурай, 2013; Потурай, 2012; Потурай, 2018]. Всего в Кульдурских горячих водах найдено 119 компонентов, которые составляют 17 гомологических рядов (табл. 4.5). На основе полученных данных оценены вариации состава органического вещества во времени и пространстве (по выделенным температурным зонам).

Кроме этого, в водах Кульдурского района было определено содержание общего углерода органического (табл. 4.6). Оно имеет не высокие значения и колеблется в пределах 0,3–3,7 мг/дм³. Наименьшее содержание общего углерода органического наблюдается в скважинах 1-87 и 2-87 центральной части Кульдурского месторождения, а максимальные его значения в скважинах 3 и 3-87 и р. Кульдур.

Таблица 4.6

Общий углерод органический в Кульдурских термальных водах и р. Кульдур

Место отбора проб	Содержание, мг С/дм ³		
	С _р	С _в	С _{общ}
Скважина 1-87	0,4	0,04	0,4
Скважина 2-87	0,3	0	0,3
Скважина 3-87	3,2	0,5	3,7
Скважина 3-51	2,2	0,03	2,2
Скважина 5-51	1	0,02	1
Скважина 4-51	1,3	0,25	1,6
(водоем)			
р. Кульдур	2,7	0,04	2,7

Примечание: аналитик – С.И. Левшина, лаборатория ИВЭП ДВО РАН. С_р – углерод органический растворенный; С_в – углерод органический взвешенный; С_{общ} – общий углерод органический.

Минимальные концентрации общего С_{орг} в центральной части Кульдурского месторождения термальных вод, вероятно, объясняются незначительным распространением микробных сообществ, в то время как в воде с широко развитыми сообществами термофильных микроорганизмов (скважины 3-87 и 3) концентрация С_{орг} имеет максимальное значение. Основная часть углерода органического содержится в растворенной форме, а доля взвешенного углерода органического минимальна.

Пробы термальной воды для изучения вариаций состава ОВ отбирались в течение четырех лет – в июле 2007, октябре 2008, сентябре 2011 и октябре 2013 гг. Наиболее полными являлись выборки 2008 и 2011 годов, представляющие все 5 скважин (две эксплуатационные и три режимные) Кульдурского поля и термальный водоем около законсервированной скважины № 4-51. Эти данные позволили рассмотреть распределение ОВ в пространстве поля по выделенным температурным зонам. Дополнительно в 2007 и 2013 гг. выполнен анализ из скважины 1-87 центральной части поля. На основе этих материалов проведена оценка вариаций состава ОВ во времени. Гомологические ряды установленных органических соединений в воде из скважин 1-87, 3, 5 и их относительные содержания представлены на рисунке 4.1.

Результаты анализа проб, отобранных в 2008 и 2011 гг. позволили выявить значительные качественные и количественные различия в составе ОВ воды из центральной, промежуточной и фланговой зон (наметить пространственную изменчивость ОВ). При этом пространственная изменчивость (зональность) гидрогеохимического (ионного) состава терм проявлена слабо и характеризуется небольшим увеличением содержаний ионов натрия, хлора и серы в наиболее высокотемпературной области максимальной разгрузки флюида [Компаниченко, Потурай, 2015б].

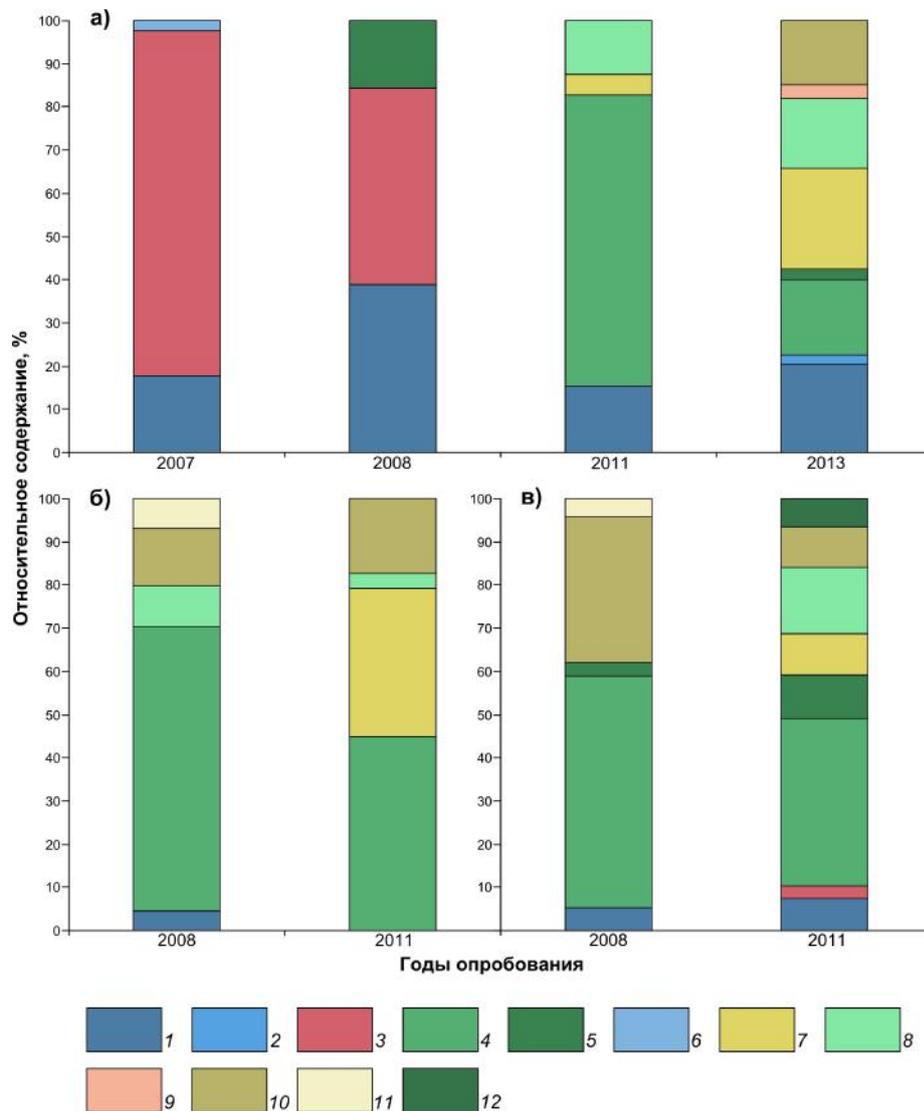


Рис. 4.1. Процентное соотношение гомологических рядов органических соединений Кульдурских терм: а) скважина 1-87; б) скважина 3; в) скважина 5.

1 – алканы; 2 – изоалканы; 3 – ароматические углеводороды; 4 – карбоновые кислоты; 5 – альдегиды; 6 – диэтоксиды; 7 – терпены; 8 – эфиры; 9 – спирты; 10 – стероиды; 11 – моноглицериды; 12 – кетоны. Фталаты и молекулярная сера исключены из представленных данных. Гомологические ряды, занимающие в пробе менее 1 %, не отображены.

Характерными органическими соединениями в воде из центральной зоны (скважина 1-87) являются алканы и АУВ (которые обнаружены в выборках всех четырех лет, а в ряде проб резко доминировали). Ароматические углеводороды не являются типичными для живых организмов, однако, они были найдены в фито и зоопланктоне [Меленевский и др., 2015]. Их присутствие в подземных водах также может объясняться контактом воды с вмещающими породами, в которых могут содержаться ароматические структуры, поступающие в результате разложения изопреноидов, ненасыщенных жирных кислот и ароматических аминокислот [Degens, 1965].

Обращает внимание присутствие в термальной воде из скважины 3-87 ПАУ (7-изопропил-1-метил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен) – как уже описывалось, это производное смоляных кислот, образовавшееся путем гидрирования при высокой температуре.

Также в воде из центральной зоны установлены карбоновые кислоты, альдегиды, эфиры и терпены. Следует отметить, что количество среднетемпературной ОВ в наиболее высокотемпературной воде из центральных скважин низкое, что выражается, в частности, концентрацией общего углерода органического ($0,3\text{--}0,4\text{ мг/дм}^3$), поэтому пики фталатов и внутренних стандартов занимают основную площадь на хроматограммах (рис. 4.2). Вследствие этого, основная часть органических компонентов идентифицировалась только на хроматограммах СИМ по конкретным осколочным ионам. Это не позволяет оценить их относительное содержание в составе ОВ. В удалении от центральной зоны, в скважинах промежуточной и фланговой зон и термальном водоеме около скважины 4-51, количество ОВ увеличивается (Сорг до $3,7\text{ мг/дм}^3$).

Наиболее разнообразный состав ОВ в воде из фланговой зоны и термальном водоеме. Здесь присутствуют не только все органические компоненты, установленные в воде из центральной зоны, но и целый ряд соединений других гомологических рядов: моноглицеридов, изопреноидов и др. Это объясняется невысокой температурой воды и контактом терм с почвенным слоем, богатым остатками растительного и животного мира (термальный водоем). Здесь характерны соединения явно биогенного происхождения – карбоновые кислоты и их эфиры, альдегиды, терпены и стероиды. На биогенный генезис основной части ОВ здесь указывает и присутствие в основном только четных карбоновых кислот и альдегидов (содержащих четное число атомов углерода в

молекуле), которые синтезируют преимущественно живые организмы. Среди карбоновых кислот максимальные значения приходятся на тетрадекановую (миристиновую) и гексадекановую (пальмитиновую) кислоты, которые являются наиболее распространенными в живом мире [Hunt, 1979; Shorland, 1954]. Следует отметить, что алканы и АУВ, которые широко представлены в воде из центральных скважин, в промежуточной и фланговой зонах если и установлены, то в незначительных относительных содержаниях.

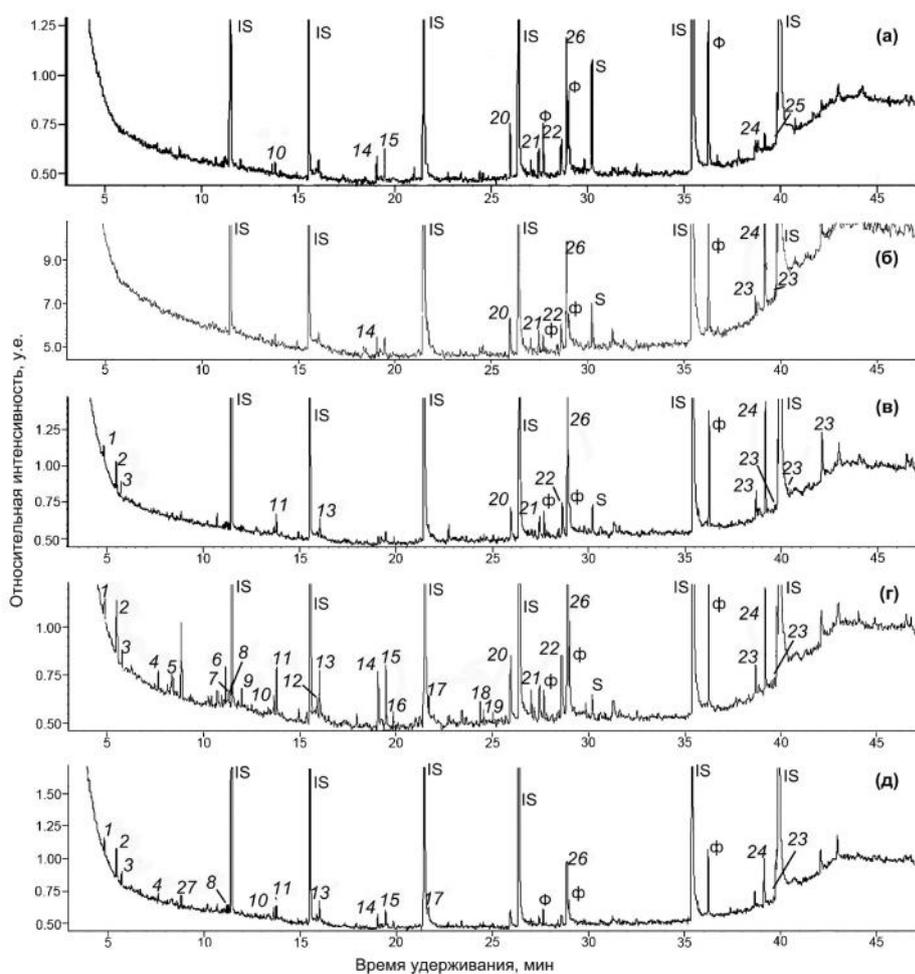


Рис. 4.2. Хроматограммы по ОИТ изученных вод Кульдурского района: скважина № 1-87 (а), скважина № 3 (б), скважина № 4-51 (водоем) (в), скважина № 5 (г), р. Кульдур (д). Полная временная развертка хроматограмм – 50 мин. Шкала интенсивности ионного тока хроматомасс-спектрометра на хроматограммах приведена в условных единицах.

1 – толуол; 2 – циклопентанон; 3 – гексаналь; 4 – м+п ксилолы; 5 – циклогексанон; 6 – бутил бутират; 7 – декан; 8 – октаналь; 9 – 2-этилгексанол; 10 – ундекан; 11 – нонаналь; 12 – додекан; 13 – деканаль; 14 – 2,2-диметил-1-(2-гидрокси-1-изопропил)пропил изобутират; 15 – 3-гидрокси-2,2,4-триметилпентил изобутират; 16 – тетрадекан; 17 – пентадекан; 18 – метиловый эфир 3-оксо-2-метилциклопентануксусной кислоты; 19 – гептадекан; 20 – тетрадекановая кислота; 21 – пентадекановая кислота; 22 – дис 9-гексадеценная кислота; 23 – стероид; 24 – сквален; 25 – нонакозан; 26 – гексадекановая кислота; 27 – бутил пропаноат. Ф – фталаты; IS – внутренние стандарты; S – молекулярная сера.

Как видно из данных, представленных на рисунке 4.1, вариации состава ОВ в горячих водах во времени очень велика и намного превосходит временную изменчивость ионного состава терм. Ранее было установлено, что состав и содержание ОВ в минеральных водах непостоянны во времени и во многом зависят от условий формирования вод [Швец, Кирюхин, 1974]. Кроме этого, в ходе проведенного нами ранее исследования была установлена временная изменчивость и гидрогеохимического (ионного) состава культурских вод за 12-летний период (между 1995–1996 и 2007–2008 гг.), которая заключается в значительном возрастании содержаний ионов натрия, хлора и гидрокарбоната (в 2–4 раза), и уменьшении – иона аммония и сероводорода [Компаниченко, Потурай, 2015б].

Наиболее высокими временными вариациями состава ОВ характеризуются термы из центральной скважины 1-87, где встречены соединения, принадлежащие 14 гомологическим рядам. Здесь относительно устойчивые содержания демонстрируют только алканы – 17,8 % (2007 г.), 38,9 % (2008 г.), 15,3 % (2011 г.) и 19,9 % (2013 г.). АУВ также установлены во всех выборках, но в 2007 г. резко преобладают ПАУ, а в 2008 и 2013 годах присутствуют соединения с одним бензольным кольцом. В 2011 году есть и те и другие, но в следовых концентрациях. Альдегиды встречены только в пробе 2008 и 2013 годах, а диэтоксиалканы – в пробе 2007 года. По данным 2011 года также были выявлены карбоновые кислоты в значительных относительных концентрациях, терпены и эфиры. Примечательно наличие в этой пробе и молекулярной серы.

Обращает на себя внимание резкое отличие между данными 2007, 2008 гг. и 2011, 2013 гг. (рис. 4.1). Причем наиболее разнообразный состав воды наблюдается в 2013 году (табл. 4.7). Здесь, наряду с предельными УВ и АУВ, также обнаружены карбоновые кислоты, терпены, эфиры, изоалканы, альдегиды, стероиды, амины, кетоны, хиноны и спирты. Соединения этих рядов типичны для биосферы и имеют, вероятно, биогенный генезис. Учитывая отсутствие смешения атмосферных осадков и холодных подземных вод с термальными (на это указывает стабильность температуры, уровня воды и ионного состава терм в течение года, даже в период сильных дождей), такое разнообразие состава ОВ в пробах 2011 и особенно 2013 гг., вероятно, связано с внутренними процессами, происходящими в термальных растворах или в системе вода–порода. Принимая во внимание, что такое отличие и разнообразие состава ОВ достигается компонентами явно биогенного происхождения, характерными и для воды из фланговой

зоны месторождения и для поверхностных вод, можно предположить, что источником их поступления послужили микроорганизмы и их деятельность, возможно за счет увеличения их численности в скважине.

Несколько меньшие вариации состава ОВ установлены в термальных водах из промежуточной зоны (скважина 3). В них за 3 года – с 2008 до 2011 – не произошло резких изменений в содержаниях карбоновых кислот (63 и 41,1 % соответственно), изопреноидов (12,4 и 15,4 %) и эфиров (9,3 и 3 %). Алканы и АУВ в небольших количествах присутствуют в обеих пробах, но их концентрации заметно снижаются. Алкены, циклоалканы, альдегиды, кетоны и моноглицериды обнаружены в пробе 2008 года, содержания этих соединений невелики. В 2011 году в значительной концентрации установлены терпены (29,9 %), а также молекулярная сера (10,6 %). В воде из скважины 5 (фланговая зона) также наблюдаются определенные вариации в составе ОВ по данным 2008 и 2011 гг. Стабильные относительные содержания наблюдаются только у алканов и карбоновых кислот. Доля терпенов значительно снижается к 2011 году, а моноглицериды вообще не обнаруживаются. По данным 2011 года установлены также эфиры, кетоны, спирты, терпены и АУВ. Всего в Кульдурских термах обнаружено 119 органических соединений 17 гомологических рядов.

Таблица 4.7

Гомологические ряды органических соединения в воде из скважины 1-87 Кульдурских терм

№ п/п	Гомологический ряд	Доля, %		
		1-87 вечер	1-87 утро	1-87 вечер
1	Алканы	18,9 (24)	16,6 (22)	15,5 (22)
2	Изоалканы	2 (2)	2,1 (2)	16,7 (13)
3	Ароматические углеводороды	0,3 (1)	0,6 (1)	–
4	Карбоновые кислоты	16,9 (11)	24,7 (12)	20,9 (9)
5	Альдегиды	2,3 (7)	3,4 (7)	2,6 (6)
6	Кетоны	1,5 (4)	1,5 (2)	2,2 (2)
7	Спирты	3,2 (6)	1,7 (2)	3,6 (5)
8	Эфиры	15,7 (16)	14,4 (16)	14,1 (13)
9	Хиноны	0,3 (1)	–	0,2 (1)
10	Молекулярная сера	1,7 (1)	2,7 (1)	7,4 (2)
11	Амины	0,3 (1)	0,6 (2)	3,9 (2)
12	Терпены	22,6 (4)	21,6 (6)	6,5 (1)
13	Изопреноиды (стероиды)	14,3 (7)	10,1 (5)	6,4 (4)
Всего		100 (85)	100 (78)	100 (80)

Примечание: лаборатория ИКАРП ДВО РАН, аналитик – В.А. Потурай. В скобках указано количество соединения для каждого гомологического ряда.

Для более детального рассмотрения изменчивости состава ОВ в Кульдурских термах во времени был произведен отбор проб термальной воды из скважины 1-87 в течение суток (3 раза через каждые 12 часов) в октябре 2013 года (табл. 4.7; рис. 4.3). В составе ОВ не произошло больших изменений, однако, наблюдается незначительное уменьшение доли терпенов, стероидов и увеличение относительного содержания изоалканов и аминов. Остальные гомологические ряды органических соединений не претерпели в своем составе и в относительных содержаниях видимых изменений в течение суток.

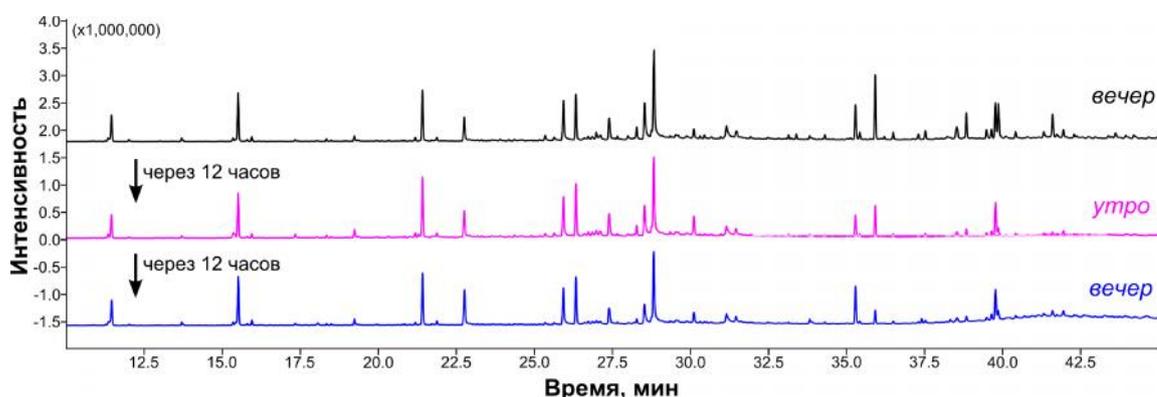


Рис. 4.3. Хроматограммы по ОИТ воды из скважины 1-87 Кульдурских терм, отобранной в течение суток.

Таким образом, были оценены вариации состава ОВ средней летучести в пространстве термального поля по выделенным зонам и во времени. В кульдурских термальных водах найдено 119 органических компонентов средней летучести 17 гомологических рядов, из них 98 соединений 14 гомологических рядов встречены в зоне максимальной разгрузки терм (скважина 1-87). В водах Кульдурского месторождения намечается слабо проявленная зональность состава ОВ. Характерными органическими соединениями, установленными в водах центральной зоны Кульдурского поля, являются алканы и ароматические углеводороды, которые установлены в выборках всех четырех лет, а в ряде проб резко доминируют. Для ОВ, определенного в водах промежуточной и фланговой зон Кульдурского месторождения, типичны соединения явно биогенного генезиса – это карбоновые кислоты и их эфиры, моноглицериды и стероиды, характерные для поверхностных вод. Изменчивость состава ОВ в растворах Кульдурского поля во времени очень велика и намного превосходит вариации неорганических компонентов (за исключением алканов). Наблюдается значительное отличие по данным 2007, 2008 гг. и 2011, 2013 гг., причем наиболее разнообразный

состав ОВ в термах из центральной зоны месторождения наблюдается в 2013 году. Учитывая биогенное происхождение компонентов, установленных только в пробах 2011 и 2013 гг. можно предположить, что такое разнообразие появилось вследствие микробиологической деятельности. С удалением от центральной зоны вариации состава ОВ уменьшаются.

4.3.2. Органические соединения в Анненских термальных водах

В ходе экспедиционных работ в 2012 и 2014 гг. в пределах Анненского термального поля были опробованы две эксплуатационные скважины № 2 и 21 (рис. 3.13). Всего в термальных водах Анненского района было установлено 72 органических соединения, принадлежащих 13 гомологическим рядам [Потурай, 2015а; Потурай, 2017; Потурай, 2015б; Потурай, 2015в; Poturay, 2017]. Данные приведены на рисунке 4.4 и в таблицах 4.5 и 4.8.

Наиболее характерными соединениями являются нормальные алканы, занимающие от 16 до 50 % от состава всех органических соединений и эфиры, которые в ряде проб достигают 60 %. Кроме этого, обнаружены спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, терпены и стероиды. Эти соединения типичны для природных вод, широко продуцируются в биосфере и имеют, вероятно, биогенный генезис. На это, в частности, указывает и присутствие, в основном, только четных карбоновых кислот и альдегидов (содержащих четное число атомов углерода в молекуле). Как уже было отмечено выше, эти соединения четного ряда характерны для живых организмов [Degens, 1965; Hunt, 1979; Shorland, 1954].

Эфиры, представляющие основную часть ОВ в термальных водах, являются производными карбоновых кислот биогенного происхождения. Спирты также биогенного происхождения, например, алкил-диоксан-матнолы образуются при разложении или сжигании древесины. Обращает на себя внимание присутствие только в термах изоалканов и алкенов, которые не установлены в холодных водах этого района. Это, по-видимому, связано с глубокой микробиологической переработкой ОВ (алканы с разветвленной цепью характерны для бактерий [Dembytsky et al., 1999; Dembytsky et al., 2000]).

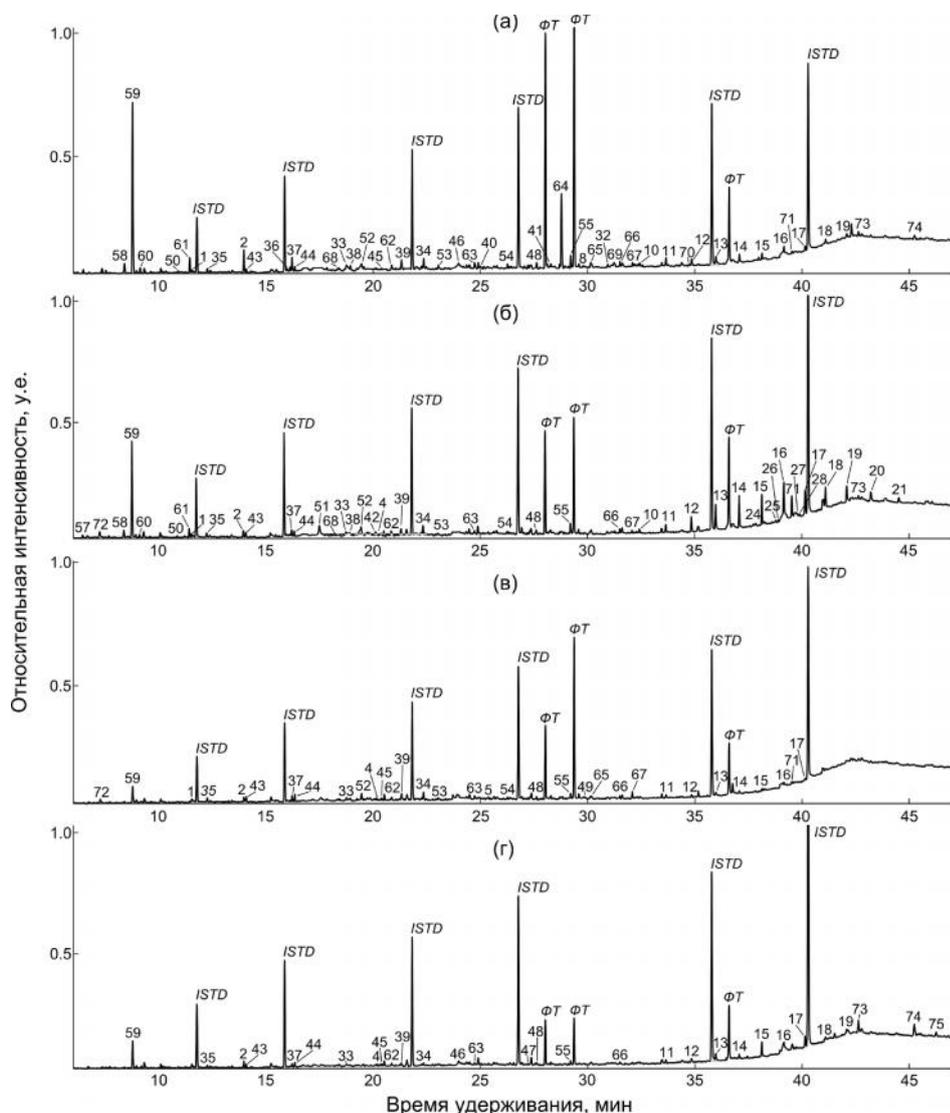


Рис. 4.4. Хроматограммы по ОИТ изученных вод Анненского поля: скважина № 21 (а), скважина № 2 (б), скважина № 30-460 (в), руч. Амурчик (г). Полная временная развертка хроматограмм – 50 мин; показаны участки 6–47 мин.

Номера пиков: 1–23 – алканы, 24–31 – изоалканы, 32 – алкен, 33–34 – диоксаалканы, 35–42 – спирты, 43–47 – альдегиды, 48–49 – кетоны, 50–56 – карбоновые кислоты, 57–67 – эфиры, 68–70 – АСС, 71 – сквален, 72 – хлорбензол, 73–75 – хлорбензол. *ISTD* – внутренний стандарт: *ФТ* – фталат. Шкала интенсивности ионного тока хроматомасс-спектрометра на хроматограммах приведена в условных единицах.

АСС (амиды и амины) тоже установлены только в термальных водах, что легко объясняется преимущественно азотным газовым составом терм и наличием, вероятно, микроорганизмов функциональных групп азота (которые обнаружены в термальных водах Приморья и ЕАО [Калитина, 2013; Фишер и др., 2007]). По данным 2012 года в Анненских термальных водах также были обнаружены серосодержащие органические соединения.

Таблица 4.8

**Гомологические ряды органических соединений в термальных водах неглубоких скважин
Анненского геотермального месторождения**

№ п/п	Гомологические ряды	Доля, % (количество соединений в ряду)	
		скв. № 2	скв. № 21
1	алканы	49,8 (21)	16,4 (20)
2	изоалканы	2,3 (8)	след (2)
3	алкены	–	0,6 (1)
4	диоксаалканы	2,3 (2)	3,1 (2)
5	спирты	4,5 (5)	8,7 (7)
6	альдегиды	1,8 (2)	1,8 (4)
7	кетоны	1,2 (1)	0,9 (1)
8	карбоновые кислоты	6,2 (6)	4,8 (7)
9	эферы	25,5 (9)	59,5 (10)
10	АСС	0,2 (1)	1,3 (3)
11	ГУВ	1,2 (1)	–
12	терпены	4,3(1)	0,4 (1)
13	изопреноиды (стероиды)	0,7 (1)	2,5 (2)
всего		100 (58)	100 (60)

Примечание: аналитик – В.А. Потурай, лаборатория ИКАРП ДВО РАН. «след» – соединения обнаружены только на хроматограммах СИМ.

В термальной воде из скважины № 2 установлен галогенароматический углеводород (хлорбензол). Хлорированные ароматические углеводороды не синтезируются живыми организмами, поэтому их наличие здесь не объясняется деятельностью термофилов. Хлорбензолы могут поступать в природные объекты техногенно. В частности, в воды они могут поступать в результате использования пластмасс. Однако в районе месторождения и выше по течению руч. Амурчик, в долине которого расположены скважины Анненского поля, отсутствуют не только объекты промышленности, но и вообще объекты инфраструктуры, населенные пункты. Кроме этого, месторождение термальных вод располагается в санитарной зоне строгого режима. Скважины, вскрывающие термальные воды, закрыты, находятся в помещении, поэтому риск загрязнения представляется маловероятным. Хлорированные углеводороды в термальных водах, вероятно, могут образовываться в результате химического синтеза, протекающего под действием высокой температуры и давления при участии водовмещающих пород. Здесь присутствует хлор-ион. Ароматические структуры могут поступать в результате взаимодействия в системе «вода–осадочная порода», а высокую температуру обеспечивает термолифт из глубин порядка 1–3 км. Хлор-ароматические углеводороды были обнаружены также в термальных водах Мутновского геотермального района и кальдеры вулкана Узон на Камчатке [Компаниченко и др., 2016; Kompanichenko et al., 2015]. Кальдера вулкана Узон,

располагаясь на территории государственного Кроноцкого заповедника, строго охраняется, а ближайшие объекты инфраструктуры, которые могут являться потенциальными источниками загрязнения, находятся на расстоянии нескольких сотен км. Можно предположить, что наличие хлорбензола в термальных водах Анненского района связано либо с его образованием в результате взаимодействия в системе «вода–осадочная порода», либо с его извлечением из материала пластиковых труб, по которым поступает вода от насоса к накопительному резервуару.

Таким образом, в термальных водах Анненского района было установлено 72 среднелетучих органических компонента. Основная часть соединений, вероятно, имеют биогенный генезис. Наиболее типичными веществами здесь являются эфиры карбоновых кислот и алканы, распределение которых может указывать на химический ре-синтез органических остатков, что подробно будет рассмотрено в соответствующем разделе. На ре-синтез органических остатков, извлеченных из водовмещающих пород, может указывать и присутствие в термах хлорбензола.

4.3.3. Органические соединения в Тумнинских термальных водах

Исследование ОВ Тумнинских горячих вод велось в 2010 и 2011 гг. Отбор проб осуществлялся из двух эксплуатационных скважин Тумнинского месторождения (скважины № 8 и 9) [Потурай, 2014а; Потурай 2015; Потурай, 2014б; Потурай, 2011; Потурай и др., 2018]. Здесь были обнаружены 64 соединения, принадлежащие 14 гомологическим рядам (табл. 4.5 и 4.9). Наиболее типичными гомологами являлись алканы (как и в Анненских и Кульдурских термах) и терпены, которые занимают до 50 % от состава всего ОВ. Происхождение терпенов не вызывает сомнения и было объяснено ранее. Обязано оно вкладом биогенного материала. Состав и распределение алканов указывает на бактериальный генезис ОВ, что будет подробно объяснено далее. В изученных водах АУВ не характерны (около 2 %). Однако, в воде из скважины № 8 ПАУ имеют значительное относительное содержание (около 17 %). Эти компоненты – продукт гидрирования смоляных кислот. Об этом уже говорилось ранее в разделе 4.2. Таким образом, в наиболее высокотемпературной воде из скважины № 8, также как и в Кульдурских термах, ПАУ образовались в результате химического ре-синтеза органических остатков, извлеченных из водовмещающих пород.

Таблица 4.9

Гомологические ряды органических соединений в термальных водах Тумнинского района

№ п/п	Гомологический ряд	Доля, % (количество соединений в ряду)	
		скв. № 8	скв. № 9
1	алканы	17,3 (21)	26,5 (21)
2	изоалканы	1,5 (1)	9,5 (2)
3	алкены	0,5 (1)	–
4	УАВ	1,9 (8)	3,9 (8)
5	ПАУ	17,4 (3)	след (3)
6	карбоновые кислоты	0,5 (6)	–
7	эфиры	6,9 (7)	6,1 (1)
8	спирты	0,4 (1)	–
9	альдегиды	2,5 (4)	1,8 (2)
10	кетоны	0,4 (1)	–
11	СУВ	1,2 (2)	–
12	хиноны	1 (1)	3,2 (1)
13	терпены	47,1 (2)	49 (2)
14	стероиды	0,4 (1)	–
Всего		100 (59)	100 (40)

Примечание: аналитик – В.Л. Рапопорт, лаборатория КЦЭМП. «след» – соединения обнаружены только на хроматограммах СИМ.

Остальные гомологические ряды органических соединений имеют биогенное происхождение. Карбоновые кислоты и их эфиры, альдегиды, спирты, стероиды, кетоны широко продуцируются в биосфере.

Было установлено 64 органических вещества средней летучести. Наиболее распространены терпены, алканы и ПАУ. Установленные соединения, в основном, биогенного происхождения. ПАУ, вероятно, образовались за счет химического ре-синтеза биогенных органических остатков.

4.4. Органические соединения в холодных водах и снежном покрове в пределах термальных полей

4.4.1. Органические соединения в поверхностных и холодных подземных водах районов гидротермальных систем континентальной части юга Дальнего Востока

В ходе исследования также были отобраны пробы воды из поверхностных водотоков и скважин, вскрывающих холодные подземные воды в пределах термальных полей на континенте. Поскольку гидротермальные системы, в первую очередь формирующиеся на континенте в условиях нормального термоградиента, питаются инфильтрационными водами, в качестве которых выступают поверхностные и грунтовые воды, то органические соединения в них являются исходными компонентами

для формирования состава ОВ в термальных водах и могут оказывать влияние на него. Кроме этого, определенный интерес вызывает возможное наличие в термальных водах тех компонентов органической природы, которые отсутствуют в холодных фоновых водах, питающих гидротермальную систему. Такое наличие может указывать на другой механизм формирования ОВ в термальных водах в отличие от холодных фоновых вод, который обусловлен действием специфических термобарических условий гидротермальных систем, контактом воды с водовмещающими толщами и присутствием в термальных водах микробных сообществ, не характерных для холодных вод.

Для этой цели были отобраны пробы воды из двух скважин, вскрывающих холодные воды (скважины № 10-1 и 10-4), и из р. Кульдур в пределах района Кульдурских термальных вод (рис. 4.5 и табл. 3.3), из скважины с холодной водой № 30-460 и из руч. Амурчик (рис. 3.13) района Анненских терм и из руч. Чопэ (рис. 3.17 и 3.18) района Тумнинских терм. Всего в них установлено 75 компонентов 15 рядов (табл. 4.10 и рис. 4.6) [Потурай, 2015; Потурай 2016; Потурай, 2017; Потурай, 2018].

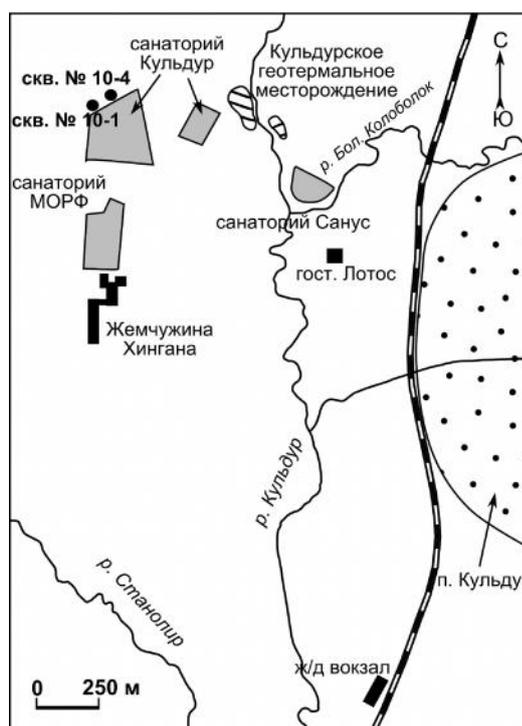


Рис. 4.5. Схема расположения водозаборных скважин санатория «Кульдур» и инфраструктуры п. Кульдур.

В поверхностных водотоках районов геотермальных месторождений ДВ были установлены 62 органических соединения, принадлежащие 11 гомологическим рядам. Наибольшего распространения в поверхностных водах достигают стероиды. Это

компоненты явно биогенного происхождения, которые широко распространены в животном мире. Кроме этого, в значительных относительных концентрациях установлены альдегиды, карбоновые кислоты, эфиры и терпены. Они также могут синтезироваться живыми организмами и поступили в холодные воды в результате их жизнедеятельности либо деструкции. На это указывает и присутствие преимущественно четных карбоновых кислот и альдегидов (содержащих четное число атомов углерода в молекуле). Как уже отмечалось, эти соединения четного ряда характерны для живых организмов.

Таблица 4.10

Соединения, идентифицированные в экстракте холодных вод в пределах термальных полей континентальной части юга Дальнего Востока

№ п/п	соединения	Точка отбора	№ п/п	соединения	Точка отбора
Алканы			Эфиры		
1	нонан	3, 6	42	2,2-диметил-1-(2-гидрокси-1-изопропил)пропил изобутират	3
2	декан	3-6	43	3-гидрокси-2,2,4-триметилпентил изобутират	3, 6
3	ундекан	1-6	44	бутил пропаноат	3
4	додекан	1-3, 6	45	метилгексадеканоат	2, 3
5	тридекан	1-6	46	тетрадецил-тетрадеканоат	2
6	тетрадекан	1-6	47	бутил акрилат	4, 5
7	пентадекан	1-3, 6	48	метил 9-оксононаноат	4, 5
8	гексадекан	1-3, 6	49	метил-дигидрожасминат	4, 5
9	гептадекан	1-36	50	метилстеарат	4, 5
10	октадекан	1-4, 6	51	дибутил себацинат	4
11	нонадекан	3, 4	Альдегиды		
12	эйкозан	4, 5	52	гексаналь	3
13	генэйкозан	1, 2, 4, 5	53	октаналь	1, 3
14	докозан	1, 2, 4, 5	54	нонаналь	1-6
15	трикозан	1-6	55	деканаль	1-6
16	тетракозан	1-6	56	додеканаль	4, 5
17	пентакозан	1-6	57	тетрадеканаль	5
18	гексакозан	1-6	58	гексадеканаль	5
19	гептакозан	1-6	Кетоны		
20	октакозан	1-5	59	циклопентанон	3
21	нонакозан	1-5	60	7,9-ди-третбутил-1-оксаспиро(4,5)дека-6,9-диен-2,8-дион	1
22	триаконтан	1-5	61	2-нонадеканон	4
23	гентриаконтан	2, 4, 5	62	2-пентадеканон, 6,10,14-триметил-	4, 5
Диоксаалканы			Спирты		

24	диокса алкан	4, 5	63	2-этилгексанол	1, 4, 5
25	диокса алкан	4, 5	64	алкил-диоксан-метанол	4, 5
АУВ			65	алкил-диоксан-метанол	4, 5
26	толуол	3, 6	Серо-азот-содержащие соединения		
27	этилбензол	1, 3, 6	66	бензотиазол	1
28	м+п ксилолы	1, 3, 6	67	2-(метилтио)бензотиазол	1
29	о-ксилол	1, 3, 6	АСС		
30	2.4.6-три- <i>трет</i> -бутил-фенол	1	68	N,N'-дициклогексилоксаимид	1
ПАУ			Хиноны		
31	нафталин	1, 3	69	2,6-дитретбутил-п-бензохинон	1, 2
32	2-метилнафталин	1	Терпены		
33	1-метилнафталин	1	70	скавален	1-4, 6
ГУВ			71	скавален (изомер)	2
34	хлорбензол	4	Стероиды		
Карбоновые кислоты			72	стероид	3, 5, 6
35	гексановая кислота	4, 5	73	стероид	3, 5, 6
36	нонановая кислота	4, 5	74	стероид	3, 5
37	декановая кислота	4	75	стероид	3
38	додекановая кислота	4, 5	Фталаты		
39	тетрадекановая кислота	1, 3-5	диизобутилфталат		1-3
40	пентадекановая кислота	1, 3	дибутилфталат		1-3
41	гексадекановая кислота	3-6	бис(2-этилгексил)фталат		1-3

Примечание: аналитик – В.Л. Рапопорт, лаборатория КЦЭМП; В.А. Потурай, лаборатория ИКАРП ДВО РАН. Точки отбора проб: 1 – скважина с холодной водой № 10-1 (район Кульдурского поля); 2 – скважина с холодной водой № 10-4 (район Кульдурского поля); 3 – р. Кульдур (выше по течению на 500 метров Кульдурского месторождения); 4 – скважина с холодной водой № 30-460 (район Анненского поля); 5 – руч. Амурчик (район Анненского поля); 6 – руч. Чопэ (район Тумнинского поля).

Ароматические углеводороды, установленные в воде р. Кульдур и руч. Чопэ, не относятся к компонентам, которые широко синтезируются в живом мире. Тем не менее, они могли поступить в воды в результате смыва с почв, в которых они находятся в составе лигнина, дубильных веществ и ароматических аминокислот. Обращает на себя внимание присутствие, хоть и незначительное, изобутиратов в р. Кульдур и руч. Чопэ. Эти соединения применяются в качестве антиокислителей в пищевой промышленности, пластмассах и могут служить индикаторами загрязнения этих вод. Однако относительные концентрации их невелики (до 1%). Также в поверхностных водах просматривается бимодальное распределение предельных УВ. Максимальный пик в первой фракции приходится на ундекан (н-С₁₁), максимум во второй фракции имеют углеводороды н-С₂₇ (гептакозан) и н-С₂₉ (нонакозан). Это указывает на биогенный источник высокомолекулярных алканов в исследуемых поверхностных водах, т.к. именно гомологи н-С₂₇ и н-С₂₉ являются характерными для высших растений.

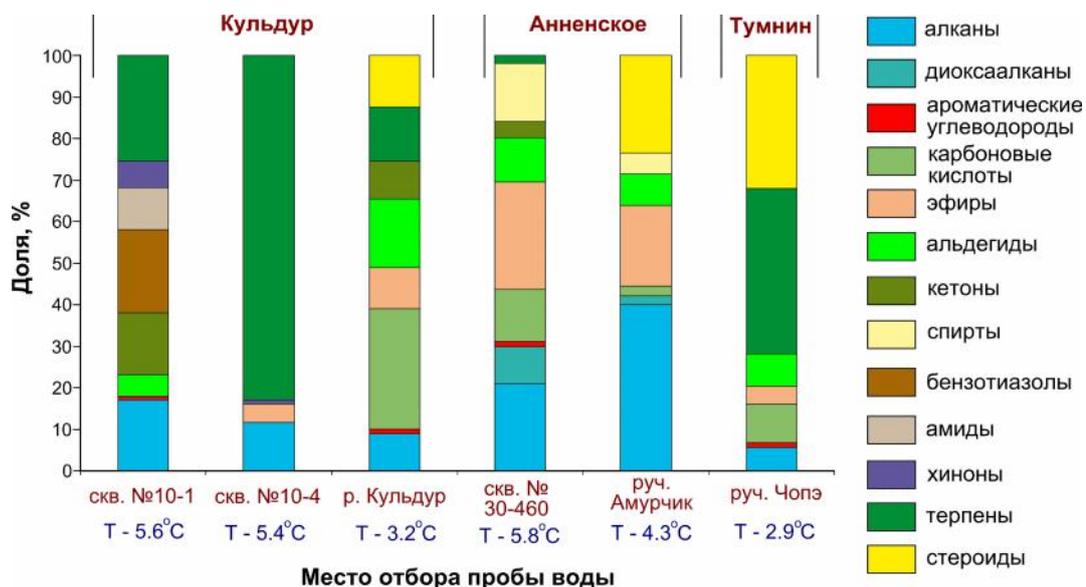


Рис. 4.6. Гомологические ряды органических соединений в холодных фоновых водах термальных полей континентальной части юга Дальнего Востока. Ряды, занимающие менее 3 %, не отображены.

В холодных подземных водах районов азотных гидротерм Приамурья (Анненские и Кульдурские термальные воды) установлены 64 органических соединения, которые принадлежат 12 гомологическим рядам. Характерными компонентами, присутствующими во всех исследуемых холодных подземных водах, являются алканы, которые занимают от 11 до 22 % от состава ОВ. В Кульдурских водах наблюдается доминирование сквалена, доля которого превышает 25 % в скважине № 10-1 и достигает 83 % в скважине № 10-4. Хиноны также относятся к компонентам, которые синтезируются в живом мире. Они образуются из лигнина – составной части растений. Мономерами лигнина являются также фенолы, альдегиды, кислоты. Значительное относительное содержание в Кульдурских холодных водах наблюдается и у гетероциклических соединений, а именно, у бензотиазолов (до 20 %) – это соединения в молекулу которых, наряду с углеродом и водородом, входят также сера и азот. Эти компоненты биогенного происхождения, источником которых являются микробные сообщества, сине-зеленые водоросли, которые, вероятно, распространены в холодных водах. В частности, здесь могут быть бактерии цикла азота, в результате деятельности которых, наряду с бензотиазолами, в подземных водах присутствуют и амиды – азотсодержащие соединения. Кетоны, как правило, тоже являются биогенными компонентами, однако, в кульдурских водах установлен 7,9-ди-третбутил-1-окса Spiro(4,5)дека-6,9-диен-2,8-дион. Вещества, в молекулу которых входит третбутильная группа, по-видимому, имеют техногенное происхождение, так как эта группа

редко встречается в природных соединениях. Остальные группы органических соединений в Кульдурских водах достигают незначительного распространения, являются характерными для природных вод и имеют широкое распространения в биосфере.

Для холодных подземных вод Анненского района характерны карбоновые кислоты, их эфиры и альдегиды. Причем наблюдается преобладание четных гомологов над нечетными. Спирты также биогенного происхождения, например, алкил-диоксанматнолы образуются при разложении или сжигании древесины. Следует отметить, что терпены, хиноны и амиды, характерные для холодных вод Кульдурского района, здесь практически отсутствуют. При этом установлен хлорбензол, который является своего рода индикатором антропогенного загрязнения, поскольку он не синтезируется в живых организмах. В результате хлорирования бензола он также вряд ли бы мог образоваться в холодных водах, так как для такой реакции необходима высокая температура (от 80 °С). Вероятно, хлорбензол здесь имеет техногенное происхождение.

При рассмотрении профилей распределения УВ в холодных подземных водах Анненского и Кульдурского районов, можно отметить бимодальный характер состава алканов (рис. 4.7). В Кульдурских холодных водах это фракция C_{11} – C_{18} с максимальным пиком на C_{16} и фракция C_{21} – C_{31} с максимумом на C_{25} и C_{27} в скв. № 10-1 и C_{21} в скв. № 10-4. В холодных подземных водах Анненского района наблюдается фракция C_{10} – C_{15} с максимумом на C_{11} и C_{17} – C_{31} с доминирующим пиком на C_{25} .

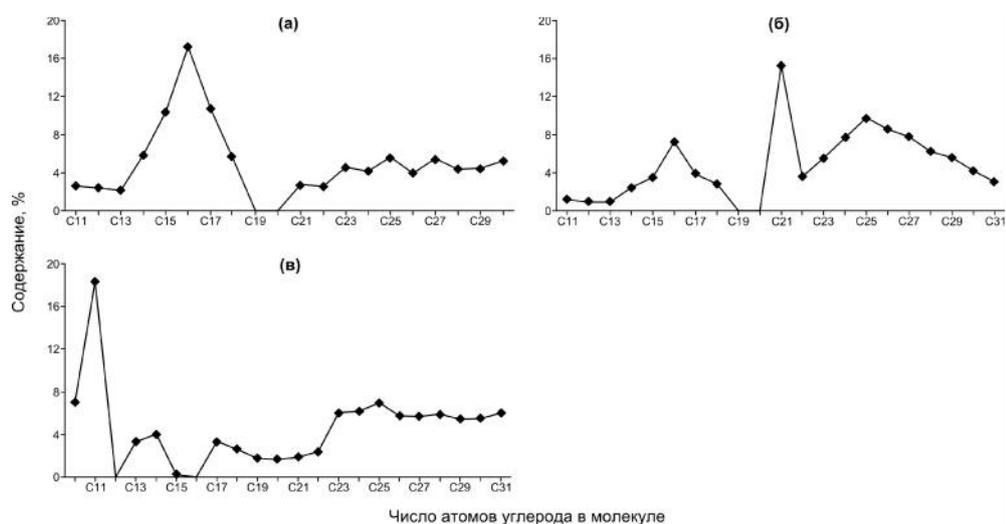


Рис. 4.7. Графики распределения алканов в холодных подземных водах: Кульдур, скважина № 10-1 (а); Кульдур, скважина № 10-4 (б); Анненское, скважина № 30-460 (в).

Таким образом, в холодных подземных и поверхностных водах районов геотермальных месторождений континентальной части юга Дальнего Востока установлено 75 компонентов органической природы, относящиеся к 15 гомологическим рядам. Наибольшего распространения здесь достигают ряды биогенного происхождения – терпены, стероиды, карбоновые кислоты, их эфиры и альдегиды. Также были зарегистрированы соединения, которые можно расценивать как техногенные, однако, эти случаи единичные и их относительные содержания не превышают 5 %.

4.4.2. Органические соединения в снежном покрове Мутновского геотермального района

С целью сравнения были отобраны две пробы снега. Проба 1 взята из многолетнего снежника в пределах Донного поля, который находится в 20–30 м от термальных выходов и периодически подвергается воздействию фумарольных газов [Компаниченко и др., 2016]. Проба 2 представляет чистый снег из снежника, находящегося за пределами кратера Мутновского вулкана, в 6 км от Донного поля. Результаты приведены в табл. 4.11.

Таблица 4.11

Гомологические ряды органических соединений в снежном покрове Мутновского района

Гомологический ряд	Доля, % (количество соединений в ряду)	
	Проба 1: Снег в кратере	Проба 2: Снег за пределами кратера
н-алканы	16,6 (9)	37,8 (19)
Ароматические углеводороды	34,3 (4)	21,5 (3)
ПАУ	след (2)	9 (1)
Кетоны	8,6 (1)	3,6 (1)
Альдегиды	8,1 (3)	1,8 (1)
Спирты	12,1 (1)	22,1 (2)
Эфиры	20,3 (4)	4,2 (1)
Итого	100 (24)	100 (28)

Примечание: аналитик – В.Л. Рапопорт, лаборатория КЦЭМП. «след» – соединения установлены только на хроматограммах СИМ.

В снегу из кратера Мутновского вулкана установлено 24 органических соединения, принадлежащих 7 гомологическим рядам. Наиболее типичны здесь нормальные алканы, ароматические углеводороды, спирты и эфиры, присутствуют также ПАУ, кетоны и альдегиды. В составе алканов обнаружены только низкомолекулярные гомологи C_{10} – C_{18} с максимумом на C_{11} , что говорит о заметном

влиянии вулканических газов на состав органических соединений снежника. В снегу за пределами кратера вулкана выявлено 28 органических соединений 7 гомологических рядов. Доминируют здесь нормальные алканы, ароматические углеводороды и спирты. В составе алканов, наряду с фракцией низкомолекулярных парафинов $C_{10}-C_{18}$ с максимумом на C_{11} , установлена и фракция высокомолекулярных гомологов $C_{21}-C_{30}$ с максимумом на C_{27} (4 % от состава алканов). Отношение низкомолекулярных алканов к высокомолекулярным здесь достаточно низкое – 3,13. Это говорит о биогенном происхождении алканов.

ГЛАВА 5. ГЕНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

5.1. Сравнительный анализ органического вещества в полуостровных и континентальных гидротермальных системах

Наиболее характерными для всех типов изученных термальных вод (конденсат пароводяной смеси, высокотемпературный раствор, естественные выходы горячих источников, термальная вода из неглубоких скважин) являются простые УВ (предельные и ароматические) [Потурай, 2018а; Потурай, 2018б; Потурай, 2018в]. Причем эти компоненты достигают максимальных относительных содержаний в высокотемпературном флюиде из глубоких скважин Мутновского и Паратунского районов и колеблются в сумме от 70 до 80 %. В естественных выходах изученных горячих источников Камчатки эти ряды занимают от 5 до 65 %, а в термальной воде из неглубоких скважин континентальных гидротермальных систем алканы и ароматические УВ имеют от 16 до 98 % (табл. 5.1 и 5.2).

Таблица 5.1

Гомологические ряды органических соединений в полуостровных гидротермальных системах

Наименование гомологического ряда	Глубокие скважины			Естественные выходы горячих источников*			
	№ 4Е	№ 3	№ ГК-9	1	2	3	4
	Содержание, %						
Алканы	17	33	19	32	3	33	19
Изоалканы	7	–	–	1	0,2	7	–
<i>Изоалкены</i>	–	–	–	–	<i>0,5 (1)</i>	–	–
Изопрены	1	–	–	–	–	–	–
<i>Циклоалканы (нафтены)</i>	–	–	–	–	<i>0,6 (1)</i>	2	–
АУВ и ПАУ	65	40	50	31	2	31	1
Карбоновые кислоты	–	3	–	–	42	4	–
Эфиры	–	–	3	24	14	3	73
Альдегиды	0,5	–	–	–	1	4	–
Кетоны	2,5	6	9	6	0,1	3	–
Спирты	6	18	13	6	–	13	7
СУВ	2	–	–	–	–	–	–
Терпены	–	–	6	–	28	–	–
Стероиды	–	–	–	–	9	–	–

Примечание: * 1 – кипящий водяной котел 1 Дачного поля; 2 – кипящий водяной котел 2 Дачного поля; 3 – кипящий водяной котел 1 Донного фумарольного поля; 4 – кипящий грязевой котел 2 Донного фумарольного поля. Полужирным выделены ряды, встречающиеся только во флюиде глубоких скважин; курсивом выделены соединения, найденные только в естественных выходах горячих источников.

Таблица 5.2

Гомологические ряды органических соединений в термальной воде из неглубоких скважин континентальных гидротермальных систем

Наименование гомологического ряда	Кульдур*				Анненское*		Тумнин*	
	K1	K2	K3	K4	A1	A2	T1	T2
	Содержание, %							
Алканы	18	39	15	19	50	16	17	27
Изоалканы	–	–	–	2	2	1,5	1,5	9,5
алкены	–	–	–	–	–	1	0,5	–
Диэтоксисалканы	2	–	–	–	–	–	–	–
диоксаалканы	–	–	–	–	2	3	–	–
АУВ и ПАУ	80	45	1,5	2	–	–	20	5
Карбоновые кислоты	–	–	67	20	6	5	0,5	–
Эфиры	–	–	13	15	26	59	7	6
Альдегиды	–	16	–	3	2	2	2,5	2
Кетоны	–	–	–	2	1	1	0,4	–
Спирты	–	–	–	3	5	8	0,4	–
АСС	–	–	–	–	0,2	1,5	–	–
ГУВ	–	–	–	–	1,5	–	–	–
СУВ	–	–	–	–	–	–	1	–
Терпены	–	–	3,5	18	4	0,5	47	49
Стероиды	–	–	–	8	1	2,5	0,4	–
Хиноны	–	–	–	–	–	–	1	3

Примечание: * K1 – Кульдур, скважина 1-87, 2007г.; K2 – Кульдур, скважина 1-87, 2008г.; K3 – Кульдур, скважина 1-87, 2011г.; K4 – Кульдур, скважина 1-87, 2013г.; A1 – Анненское, скважина 2; A2 – Анненское, скважина 21; T1 – Тумнин, скважина 8; T2 – Тумнин, скважина 9. Полуожирным выделены ряды, установленные только в неглубоких скважинах континентальных термальных полей.

Прямым аргументом в пользу существования вклада соединений термогенного генезиса в состав изученного ОВ является наличие алифатических и ароматических УВ, занимающих около 80 % в конденсате пароводяной смеси скважины 4Е на Дачном термальном поле с температурой на выходе 175 °С, при которой даже бактериальная жизнь является невозможной. При этом исходным материалом является захороненное ОВ, которое извлекается из водовмещающих пород. Как показывает множество лабораторных экспериментов по синтезу ОВ в высокотемпературных условиях, оно нередко преобразуется даже в относительно стабильных РТХ условиях, подвергаясь деструкции и последующему ре-синтезу. В меняющихся условиях природных гидротермальных систем такое чередование процессов разложения и синтеза происходит, вероятно, многократно. При этом особенности молекулярно-массового распределения алканов (о чем подробно будет написано в разделе 5.4) и ароматических УВ (наличие изомерного октогидрофенантрена в некоторых изученных термах) также

говорят о термогенном синтезе ОВ в высокотемпературном флюиде из глубоких скважин Мутновского и Паратунского районов.

К другим компонентам органической природы, которые являются типичными для высокотемпературного флюида из глубоких скважин, относятся спирты, занимающие от 6 до 18 %, и кетоны – от 2 до 9 %. В естественных выходах горячих источников эти компоненты также распространены (кетоны до 6 %, спирты от 6 до 13 %), а для континентальных термальных вод эти соединения не характерны. Обращает на себя внимание наличие только в конденсате пароводяной смеси из скважины 4Е изопренов – пристана и фитана.

В естественных выходах горячих источников Мутновского района, кроме простых УВ (алифатических и ароматических), спиртов и кетонов, широко развиты карбоновые кислоты и их эфиры (в сумме от 7 до 73 %). Эти соединения преимущественно биогенного происхождения, появившиеся здесь, по-видимому, в результате контакта термальных вод с приповерхностным почвенным слоем, содержащим биогенные органические остатки. Они широко представлены и в термальных водах из неглубоких скважин на континенте. Их относительные содержания здесь находятся в пределах от 6 до 80 %. Терпены и стероиды – явно биогенные компоненты, наблюдаются в изученных термальных водах Камчатки только в одном месте – кипящий водяной котел № 2 Дачного термального поля. Здесь относительные содержания этих соединений достигают в сумме 37 % и также, по-видимому, являются следствием контакта горячей воды с почвами и деятельностью сообществ термофильных микроорганизмов. К специфичным соединениям, которые встречаются только в естественных выходах горячих источников Мутновского района, относятся изомеры предельных и непредельных УВ – изоалкены и циклоалканы или нафтены. Вообще, наличие различных изомеров преимущественно предельных УВ является характерной чертой термальных вод, о чем будет сказано ниже.

Наиболее разнообразный состав ОВ наблюдается в термальных водах изученных гидротермальных систем в континентальной части юга ДВ, вскрываемых неглубокими скважинами. Здесь установлен 151 компонент, относящийся к 21 гомологическому ряду (включая гомологические ряды соединений в термальных водах промежуточной и фланговой зон Кульдурского месторождения). Наряду с простыми УВ (алифатическими и ароматическими), карбоновыми кислотами и их эфирами, широко распространены

альдегиды (от 2 до 16 %) и терпены (от 0,5 до 50 %). Эти компоненты, также как и карбоновые кислоты и их эфиры – биогенного генезиса, что не удивительно, учитывая сравнительно невысокую температуру, которая позволяет существовать здесь различным термофильным комплексам, в результате деятельности и деструкции которых они и поступают в термальные воды. Кроме этого, в континентальных термах установлен целый комплекс гомологических рядов органических соединений, которые отсутствуют в полуостровных гидротермальных системах – это непредельные УВ (алкены), изомеры предельных УВ (диэтоксиалканы и диоксиалканы), азотсодержащие соединения и хиноны.

Таким образом, в результате сравнительного анализа состава ОВ в полуостровных и континентальных гидротермальных системах установлено, что характерной чертой всех изученных горячих вод и флюида является преобладание простых УВ (предельных и ароматических). Причем, в основном, только эти компоненты представляют ОВ в высокотемпературном флюиде, поступающем из глубокозалегающего резервуара на Камчатке. Алканы и ароматические УВ образованы здесь, вероятно, в результате термогенного синтеза. Различные изомеры предельных и непредельных УВ также являются типичными компонентами в изученных горячих водах ДВ. В воде из естественных выходов горячих источников Камчатки и из неглубоких скважин термальных полей на континенте, кроме простых УВ, широко распространены биогенные карбоновые кислоты и их эфиры, а в континентальных термальных водах еще и биогенные альдегиды и терпены. Отличительной особенностью термальных вод и флюида полуостровных гидротермальных систем от континентальных термальных вод является более широкое распространение предельных и ароматических УВ, спиртов и кетонов; наличие изопренов, изоалкенов и циклоалканов. Причем изопрены найдены только в конденсате пароводяной смеси. Наиболее разнообразный состав ОВ наблюдается в термальных водах на континенте. Здесь, наряду с УВ и биогенными карбоновыми кислотами и их эфирами, альдегидами и терпенами, присутствуют алкены, диэтоксиалканы, диоксиалканы, азотсодержащие и хлорароматические УВ и хиноны, наличие которых не установлено в изученных гидротермальных системах Камчатки.

5.2. Сравнительный анализ органического вещества в горячих и холодных водах в пределах термальных полей на континенте

С целью сравнения опробовались на ОВ и холодные подземные и поверхностные воды, распространенные в пределах изученных термальных полей на континенте. Это позволяет определить комплекс органических компонентов, которые являются типичными для природных вод и поступают в них в результате частного биотического круговорота вещества (в т.ч. и в результате смыва с почв органических остатков биогенного генезиса). Невысокие температуры воды, нейтральные значения рН, невысокая минерализация, доступность кислорода и света (для поверхностных водных объектов) делает возможным здесь жить и развиваться достаточно широкому комплексу видов микроорганизмов, растений и животных. Поэтому основная часть органических компонентов является продуктом их жизнедеятельности либо деструкции. Принимая во внимание термобарические условия и отсутствие плотного контакта воды с глубинными водовмещающими толщами, наличие здесь компонентов органической природы термогенного генезиса представляется маловероятным.

С другой стороны, сопоставление состава ОВ в холодных водах и гидротермальных системах, в районе которых распространены холодные воды, позволяет выявить соединения, которые характерны только для термальных вод и отсутствуют в холодных водах. Такие данные помогут выяснить различные генетические аспекты ОВ в термальных водах.

5.2.1. Сравнение органического вещества в горячих, холодных подземных и поверхностных водах в пределах Кульдурского термального поля

Сравнение состава ОВ холодных вод проводится с наиболее высокотемпературными термальными водами центральной зоны Кульдурского месторождения (скважина 1-87). Вода из скважин промежуточной и фланговой зон, по-видимому, не имеет ярко выраженной связи с глубинными корнями гидротермальной системы и разбавлена приповерхностными холодными водами.

Типичными органическими соединениями в наиболее высокотемпературных термальных водах Кульдура, как уже отмечалось в главе 4, являются алканы, занимающие от 15 до 40 %, и ароматические УВ, найденные в выборках всех 4 лет в

диапазоне от 2 до 80 % (табл. 5.3). Эти компоненты гораздо менее распространены в холодных водах района Кульдурского поля – алканы занимают от 9 до 14 %, а ароматические УВ от 0,5 до 1,5 %. Кроме этого, в термальных водах в 2011 и 2013 гг. наблюдается доминирование биогенных компонентов – карбоновых кислот (от 20 до 67 %) и их эфиров (13–15 %). Как уже говорилось, связано это, вероятно, с увеличением численности микроорганизмов в скважине. В поверхностных водах (р. Кульдур) карбоновые кислоты и их эфиры занимают около 35 %. В р. Кульдур также отмечается невысокая цветность (цвет воды слабо желтый), что свидетельствует о наличии здесь гумусовых веществ, вероятно, поступающих в воду за счет контакта воды с почвенным слоем. Этим также объясняется сравнительно высокие значения общего органического углерода относительно высокотемпературных вод Кульдурского месторождения (табл. 4.6).

Таблица 5.3

Гомологические ряды органических соединений в термальной воде из скважины 1-87 Кульдурского месторождения и в холодных водах в пределах Кульдурских терм

Наименование гомологического ряда	Термальные воды, скважина 1-87				Холодные подземные воды		р. Кульдур
	2007г.	2008г.	2011г.	2013г.	скв. 10-1	скв. 10-4	
	Содержание, %						
Алканы	18	39	15	19	14	10	9
Изоалканы	–	–	–	2	–	–	–
Диэтоксисалканы	2	–	–	–	–	–	–
АУВ и ПАУ	80	45	2	2	0,5	0,5	1,5
Карбоновые кислоты	–	–	67	20	2	1,5	24,5
Эфиры	–	–	13	15	2	5	10
Альдегиды	–	16	–	3	2	0,5	17
Кетоны	–	–	–	2	15	–	9
Спирты	–	–	–	3	0,5	–	–
<i>Хиноны</i>	–	–	–	–	<i>6</i>	<i>1</i>	–
<i>АСС</i>	–	–	–	–	<i>10</i>	–	–
Терпены	–	–	3,5	18	28	83	15
Стероиды	–	–	–	8	–	–	14
<i>Бензотиазолы</i>	–	–	–	–	<i>20</i>	–	–

Примечание: «←» – компонент отсутствует. Жирным шрифтом выделены ряды, установленные только в наиболее высокотемпературных термальных водах Кульдура; курсивом выделены компоненты, найденные только в холодных водах.

Наиболее широко в холодных водах развиты терпены и стероиды, занимающие от 28 до 83 %, в то время как в термальных водах эти соединения не типичны, присутствуют только в выборке последнего года (за исключением терпена, найденного и в 2011 году – 3,5 %) и занимают здесь от 8 до 18 %. Вероятно, ароматические УВ и

алканы, характерные для термальных вод Кульдура и слабо распространенные в холодных водах, образуются в термах либо в результате деятельности специфичных термофильных комплексов, либо в результате химического ре-синтеза органических остатков, извлеченных из водовмещающих пород. Последнее более вероятно, учитывая данные по молекулярно-массовому распределению предельных УВ, изложенные в разделе 5.4.

Также есть ряд соединений, которые установлены только в термальных водах центральной зоны Кульдурского поля и отсутствуют в холодных водах района этих терм – это различные изомеры предельных УВ (изоалканы и диэтоксиалканы). Кроме этого, бензотиазолы, содержащие в своей молекуле и азот и серу, азотсодержащие соединения и хиноны, характерны только для холодных вод и отсутствуют в термальных. Как уже отмечалось, эти компоненты характерны для биосферы.

Таким образом, состав ОВ в термальных водах Кульдура отличаются от состава ОВ в холодных водах присутствием в значительных относительных концентрациях предельных и ароматических УВ и их изомеров. В то время как холодные воды (поверхностные и подземные) представлены, в основном, явно биогенными компонентами – терпенами и стероидами, а также соединениями, содержащими азот (последние отсутствуют в термальных водах).

5.2.2. Сравнение органического вещества в горячих, холодных подземных и поверхностных водах в пределах Анненского термального поля

В целом, состав ОВ в горячих и холодных водах Анненского района обладает общими чертами. Наиболее распространенными компонентами являются алканы и эфиры карбоновых кислот (табл. 5.4). Однако в термах алканы занимают до 50 %, а в холодных водах до 38 %, эфиры в холодных водах достигают 20–26 %, а в термальных водах эти соединения занимают от 26 до 60 %. Таким образом, в термальных водах алканы и эфиры существенно доминируют над другими компонентами, чем в холодных водах. Диоксаалканы, спирты и альдегиды встречаются во всех типах вод района, однако в холодных водах эти компоненты имеют большее относительное содержание. Особенно хорошо это прослеживается в холодных подземных водах (33 % против 15 % в руч. Амурчик и около 10 % в термальных). Карбоновые кислоты, терпены и стероиды найдены также и в горячих и в холодных водах, однако стероиды в руч. Амурчик

достигают 25 %, в то время как в термальных водах эти соединения занимают около 2 %.

Таблица 5.4

**Гомологические ряды органических соединений в термальных и холодных водах
Анненского района**

Наименование гомологического ряда	Термальные воды		Холодные воды	
	скв. 2	скв. 21	скв. 30-460	руч. Амурчик
содержание, %				
алканы	50	16	18	38
изоалканы	2	1,5	–	–
алкены	–	1	–	–
диоксаалканы	2	3	8	2
спирты	5	8	14	5
альдегиды	2	2	11	8
кетоны	1	1	4	0,6
карбоновые кислоты	6	5	11	2
эфиры	26	59	26	20
АСС	0,2	1,5	–	–
ГУВ	1,5	–	3	–
терпены	4	0,5	2	–
изопреноиды (стероиды)	1	2,5	2	24

Примечание: «←» – компонент отсутствует. Жирным шрифтом выделены ряды, установленные только в наиболее высокотемпературных термальных водах Кульдура.

Вместе с тем наблюдаются и другие значительные различия в составе ОВ термальных вод и пресных холодных вод. К таковым, в частности, относится наличие только в горячих водах изоалканов и алкенов, которые не установлены в холодных водах этого района. Азотсодержащие соединения (амиды и амины) тоже установлены только в термальных водах, что легко объясняется преимущественно азотным газовым составом терм и наличием, вероятно, микроорганизмов функциональных групп азота (которые обнаружены в термальных водах Приморья и ЕАО [Калитина, 2013; Компаниченко и Потурай, 2015]). По данным 2012 года в Анненских термальных водах также были обнаружены серосодержащие органические соединения.

Таким образом, состав ОВ в горячих и холодных водах Анненского района при общих сходных чертах обладает и существенными различиями. К таковым относится более явное доминирование эфиров и алканов в термальных водах, а диоксаалканов, спиртов, альдегидов и особенно стероидов в холодных водах. Кроме этого, отличие состава ОВ термальных вод от холодных подземных и поверхностных вод состоит в присутствии азотсодержащих соединений, изоалканов и алкенов только в горячих водах.

5.2.3. Сравнение органического вещества в горячих и холодных поверхностных водах в пределах Тумнинского термального поля

Для термальных вод Тумнина характерны алканы, занимающие от 17 до 27 %, и терпены (около 50 %). Вследствие относительно невысокой температуры воды (43–46 °С) здесь развиты явно биогенные компоненты – терпены (табл. 5.5). Однако наблюдаются значительные различия с холодными водами Тумнинского района. В руч. Чопэ типичными соединениями, наряду с терпенами, являются и стероиды, занимающие более 30 %. Кроме этого, карбоновые кислоты и альдегиды – соединения также биогенного генезиса – более распространены в ручье. А в термальных водах широкого распространения достигают ароматические УВ (до 20 %), происхождение которых связано с химическим ре-синтезом смоляных кислот.

К соединениям, присутствующим только в термальных водах, следует отнести изоалканы и алкены (так же как и для Кульдурских и Анненских терм), спирты, кетоны, серосодержащие УВ и хиноны. При этом спирты и кетоны являются характерными для термальных вод и флюида Мутновского и Паратунского геотермальных районов.

Таблица 5.5

Гомологические ряды органических соединений в термальных и холодных водах Тумнинского района

Наименование гомологического ряда	Термальные воды		руч. Чопэ
	скв. № 8	скв. № 9	
	Содержание, %		
алканы	17	27	6
изоалканы	1,5	9,5	–
алкены	0,5	–	–
АУВ и ПАУ	20	5	2
карбоновые кислоты	0,5	–	8
эфирь	7	6	4
спирты	0,4	–	–
альдегиды	2,5	2	8
кетонь	0,4	–	–
СУВ	1	–	–
хинонь	1	3	–
терпены	47	49	40
стероиды	0,4	–	32

Примечание: «←» – компонент отсутствует. Жирным шрифтом выделены ряды соединений, установленные только в термальных водах Тумнина.

Таким образом, состав ОВ в холодных водах Тумнинского района характеризуется типичным набором биогенных соединений. Максимум достигают

стероиды, терпены, карбоновые кислоты и альдегиды. Термальные воды Тумнина, наряду с биогенным компонентом – терпеном, характеризуются значительными относительными содержаниями алканов и ароматических УВ, которые занимают до 37 % в сумме. Отличие термальных вод от холодных заключается в наличии изомеров УВ, алкенов, спиртов, кетонов и СУВ только в горячих водах.

5.3. Сравнительный анализ органического вещества в термальных водах и снежном покрове Мутновского геотермального района

Как уже отмечалось, пробы для анализа ОВ также отбирались из снежника непосредственно в кратере Мутновского вулкана и в долине у подножия. Состав ОВ в термах Донного фумарольного поля и снеге имеет сходные черты (табл. 5.6). Наиболее распространенными гомологами являются алканы (от 19 до 33 % в термальных водах и от 16 до 38 % в снегу), ароматические УВ, спирты и эфиры. Причем в снеге из долины алканов и спиртов больше, чем в снеге из кратера, а в нем больше эфиров, кетонов и альдегидов. Только в термальных водах обнаружены карбоновые кислоты, изоалканы и циклоалканы. Во всех без исключения изученных термальных водах континентальной части тоже наблюдаются различные изомеры предельных УВ, которые отсутствуют в холодных водных экосистемах этих районов. Видимо, это является отличительной чертой термальных вод от холодных вод и служит косвенным доказательством того, что в горячих водах протекает специфический механизм образования УВ.

Таблица 5.6

Гомологические ряды органических соединений в термальных водах и снеге Мутновского геотермального района

Наименование гомологического ряда	Термальные воды		Снежник	
	Котел 1	Котел 2	Снег 1	Снег 2
	Содержание, %			
н-алканы	33	19	16	38
изоалканы	7	–	–	–
циклоалканы (нафтены)	2,3	–	–	–
АУВ и ПАУ	30	2	35	30
кетоны	3	–	9	4
альдегиды	4	–	8	2
спирты	13	6	12	22
эфиры	3	74	20	4
карбоновые кислоты	4	–	–	–

Примечание: котел 1 и котел 2 – кипящие водяной и грязевой котлы в Донном фумарольном поле; снег 1 – снег, отобранный в Донном фумарольном поле кратера Мутновского вулкана; снег 2 – снег, отобранный в долине у подножия Мутновского вулкана, приблизительно в 6 км

от кратера. «←» – компонент отсутствует. Жирным шрифтом выделены ряды соединений, установленные только в термальных водах.

5.4. Молекулярно-массовое распределение предельных углеводородов в полуостровных и континентальных гидротермальных системах Дальнего Востока

В гидротермальных системах возможно абиогенное образование ОВ в результате синтеза, который инициируются физико-химическими параметрами системы (высокая температура, рН, Eh, давление и состав минералов водовмещающих тощ). В горячих источниках протекают преимущественно восстановительные (буферное воздействие минералов) и в меньшей степени окислительные реакции (под действием высоких температур) [Шульга и др., 2010]. Среди ОВ насыщенные УВ – это единственная группа биогенных компонентов, которая химически устойчива, сохраняет свою структуру и всю биологическую и геохимическую информацию. Опираясь на свойства устойчивости УВ в процессах седиментогенеза и раннего диагенеза, можно по молекулярно-массовому распределению и хроматографическим пикам определить основной источник ОВ в водном объекте [Альтовский и др., 1962, Гаретова, 2013, Лобус и др., 2015, Пересыпкин и др., 2011, Шульга и др., 2010].

Алканы присутствуют во всех изученных гидротермальных системах, причем доля их в составе среднелетучего ОВ составляет значительную часть (от 15 до 50 %). Нормальные алканы являются прямыми органогеохимическими маркерами, т.к. формируются в результате наследования биохимических структур продуцентов ОВ из различных источников растительного и животного происхождения [Гаретова, 2013; Матусевич, 1976; Швец, 1973], что позволяет достаточно уверенно определить исходный тип ОВ. Кроме этого, образование УВ может быть связано с процессами термодиссоциации и результатом поликонденсационных реакций при восстановлении оксидов углерода водородом [Баренбаум, 2009; Баренбаум, 2013; Баренбаум, 2015]. Многочисленные лабораторные эксперименты демонстрируют возможность абиогенного синтеза алканов и других компонентов в результате действия высоких температур, давления и при участии минералов водовмещающих пород в качестве катализатора [Глебов, Клигер, 1994, Cleaves et al, 2009; Fu et al, 1998; Holm et al, 2001; Konn et al, 2009; Kutcherov, 2002; Maccollam, 2013; Rushdi et al, 2001, Shock et al, 2010]. Например, поликонденсационные реакции могут идти по широко известному синтезу Фишера-Тропша: $nCO + (2n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O$ или Кельбеля-Энгельгардта:

$(3n+1)CO + (n+1)H_2O = C_nH_{2n+2} + (2n+1)CO_2$. Реакции такого рода экзотермические и идут с выделением тепла, вследствие этого, образование УВ становится возможным и при сравнительно невысокой температуре. При этом такие реакции протекают только при участии катализатора, в качестве которого выступают водовмещающие породы. Однако вклад таких реакций в образование УВ в исследуемых термальных водах и пароводяной смеси представляется маловероятным, учитывая молекулярно-массовое распределение *n*-алканов, которое не описывается классическим уравнением Андерсона-Шульца-Флори (АШФ-распределение) [Глебов, Клигер, 1994]. При АШФ-распределении профиль предельных УВ имел бы вид плавной кривой, которая характеризует последовательное снижение концентрации гомологов с ростом числа углеродных атомов. При этом этот процесс идет вне зависимости от четности/нечетности атомов углерода в молекуле.

В качестве маркеров генезиса УВ используются различные критерии распределения парафинов в объекте. $\sum C_{10}-C_{14}$ – эти гомологи не являются широко распространенными в живых организмах. Бактерии синтезируют низкомолекулярные нечетные гомологи C_7 , C_9 , C_{11} , C_{13} и C_{15} с максимумом на C_9 и практически не синтезируют четные гомологи $n-C_8$, $n-C_{10}$, $n-C_{12}$ и $n-C_{14}$ [Пошибаева, 2015]. УВ с короткой цепью $n-C_{10}-C_{14}$ гидротермальной биотой вообще не синтезируются [Шульга и др., 2010]. Их значительное содержание может говорить о процессах термодиссоциации остатков разложенного ОВ или о низкотемпературном катализе УВ. $\sum C_{15}$, C_{17} , C_{19} – соединения, типичные для гидробионтов (планктонногенные липиды, липиды гидробионтов). $\sum C_{20}-C_{24}$ – бактериальная продукция, сюда также относят и характерный бактериальный гомолог $n-C_{16}$. Углеводород $n-C_{25}$ является типичным для цианобактерий и при ярко выраженном пике свидетельствует о цианобактериальном происхождении. Индексы нечетности ОЕР (1) и СРІ (2) могут говорить о преобладающем источнике ОВ [Гируц и др., 2014; Дучко и др., 2013; Немировская, 2013; Никаноров, Страдомская, 2009; Пересыпкин и др., 2011; Сваровская, 2006; Симонейт, 1995; Строева и др., 2013; Bray, Evans, 1961; Bray, Evans, 1965; Hunt, 1979; Lorenzen, 1967; Peters et. al., 2005; Philippi G.T., 1965; Scalan, Smith, 1970; Simoneit; 1999]. Индексы ОЕР менее и более единицы говорят о доминирующем биогенном источнике ОВ. Индекс СРІ более единицы свидетельствует о значительном вкладе высших растений в происхождении УВ. Для таких растений характерны гомологи C_{25} , C_{27} , C_{29} , C_{31} . Индексы нечетности

близкие к единице, т.е. примерно одинаковое процентное содержание четных и нечетных УВ, говорит о глубокой преобразованности ОВ в результате процессов термодиссоциации.

$$\text{OEP}_n = \frac{C_{n-2} + 6C_n + C_{n+2}}{4(C_{n-1} + C_{n+1})} \quad (1)$$

$$\text{CPI} = \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) + (C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})}{2(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} \quad (2)$$

При рассмотрении хроматограмм СИМ изученных гидротерм наблюдается бимодальное распределение УВ (рис. 5.1). Исключение представляет состав алканов в естественных выходах горячих источников Дачного и Донного термальных полей. Здесь наблюдается одна фракция C_9-C_{17} с максимумом на C_{11} . И для большого грязевого котла Донного фумарольного поля это фракция $C_{13}-C_{19}$ с пиком на C_{16} . Для остальных изученных объектов можно выделить две фракции. Для конденсата пароводяной смеси Мутновского геотермального района и высокотемпературного раствора Паратунских источников это фракция $C_{10}-C_{18}$ с пиком на C_{11} . Вторая фракция представлена высокомолекулярными гомологами $C_{25}, C_{26}, C_{27}, C_{28}$, с отсутствием ярко выраженного пика. Доля этой фракции всего около 5 %. Для Кульдурских терм это фракция C_9-C_{14} с доминирующим пиком на гомолог C_{10} . Вторая фракция это $C_{16}-C_{35}$ с максимумом, который приходится на C_{27} , хотя этот максимум не выражен, сопоставимые площади имеют и рядом находящиеся пики на C_{26} и C_{28} . Для терм Анненского месторождения можно выделить фракцию $C_{10}-C_{15}$ при отсутствии пика на C_{12} и с доминирующим пиком на C_{11} . И вторая фракции $C_{17}-C_{35}$ с выраженным пиком на C_{26} . В Тумнинских термальных водах различается фракция $C_{10}-C_{18}$, с максимальным пиком на C_{16} и фракция $C_{20}-C_{31}$ с максимумом на C_{26} [Потурай, 2017а; Потурай, 2017б].

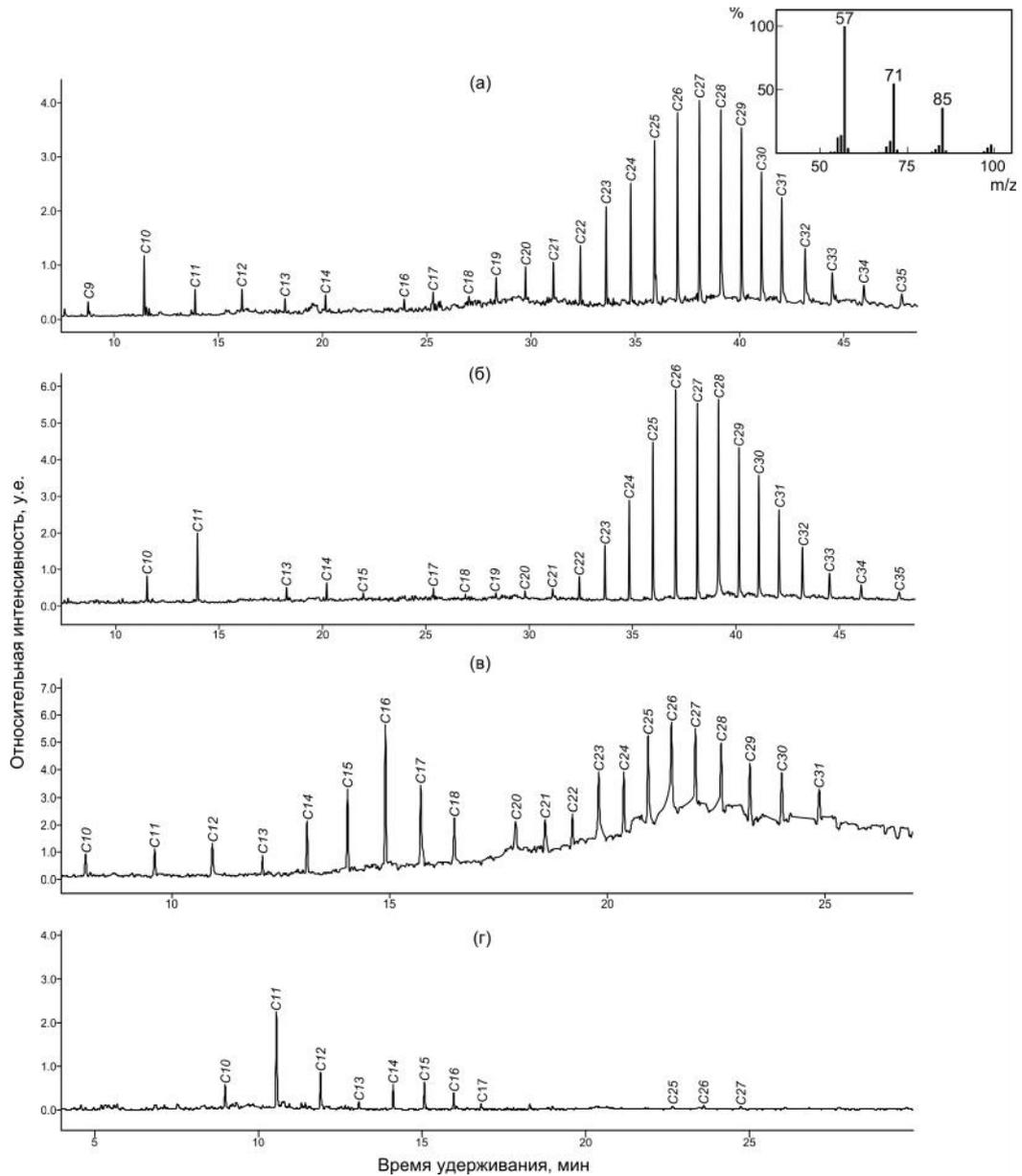


Рис. 5.1. Хроматограммы СИМ н-алканов (основной осколочный ион m/z 57) некоторых изученных термальных вод и участок масс-спектра н-алканов (правый верхний угол): Кульдурские термы, скважина № 1-87 (а), Анненские термы, скважина № 2 (б), Тумнинские термы, скважина № 9 (в), Паратунские термы, скважина № ГК-9 (г). Пики с относительной высотой более 5 %, не соответствующие н-алканам, убраны.

Обращает на себя внимание резкое преобладание алканов с короткой цепью над длинноцепочечными гомологами в конденсате пароводяной смеси Мутновского геотермального района и высокотемпературном растворе из скважины Северного участка Паратунских источников. Здесь гомологи C_{10} – C_{14} , которые не типичны для микроорганизмов, занимают основную часть УВ – до 85 % (табл. 5.7 и 5.8 и рис. 5.2). Здесь соотношение четных и нечетных углеводородов практически равно, со слабым преобладанием нечетных алканов (нч/ч н- C_{10} – C_{14} – 1.5).

Таблица 5.7

Состав n-алканов в высокотемпературном флюиде из глубоких скважин Камчатки, их формулы, молекулярная масса и относительные содержания

Наименование компонента	Формула	Мол. масса	Доля, %		
			скв. № 4Е	скв. № 3	скв. № ГК-9
декан	C ₁₀ H ₂₂	142	11	21,1	9,9
ундекан	C ₁₁ H ₂₄	156	47	47,2	40
додекан	C ₁₂ H ₂₆	170	18,7	11,1	15
тридекан	C ₁₃ H ₂₈	184	3,4	1,8	3,3
тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	198	4,7	3,7	9,7
пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	212	4,2	3,8	10,3
гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	226	2,6	2,56	5,7
гептадекан	C ₁₇ H ₃₆	240	1,5	1,9	1,5
октадекан	C ₁₈ H ₃₈	254	1,1	0,5	не обн.
нонадекан	C ₁₉ H ₄₀	268	0,6	не обн.	не обн.
эйкозан	C ₂₀ H ₄₂	282	0,8	не обн.	не обн.
генэйкозан	C ₂₁ H ₄₄	296	0,9	не обн.	не обн.
докозан	C ₂₂ H ₄₆	310	0,8	не обн.	не обн.
трикозан	C ₂₃ H ₄₈	324	0,6	1	не обн.
тетракозан	C ₂₄ H ₅₀	338	0,6	не обн.	не обн.
пентакозан	C ₂₅ H ₅₂	352	0,8	0,9	1,6
гексакозан	C ₂₆ H ₅₄	366	0,4	1,2	1,8
гептакозан	C ₂₇ H ₅₆	380	не обн.	1,9	1,3
октакозан	C ₂₈ H ₅₈	394	не обн.	1,3	не обн.

Примечание: «не обн.» – компонент не установлен.

Вероятно, основная часть УВ здесь – это продукт термокаталитического преобразования органических остатков, которые поступили в результате процессов, происходящих в системе вода (пар)–порода (возможно, при участии летучих компонентов магмы, хотя доля глубинного флюида для Донного фумарольного поля невысока [Зеленский и др., 2012]. Это косвенно подтверждается и тем, что здесь отсутствуют четные карбоновые кислоты (которые синтезируются бактериями) и другие явно биогенные компоненты – стероиды, эфиры и терпены.

Индексы нечетности, которые удалось рассчитать, также указывают на преимущественно термогенный генезис УВ в пароводяной смеси (табл. 5.8). Исключение представляет только ОЕР₂₅, значение которого превышает единицу (особенно во флюиде скважины № 3 – 1.7). Это может говорить о том, что незначительная часть алканов в высокомолекулярной области образовалась, вероятно, при возможном цианобактериальном участии (учитывая, что гомолог n-C₂₅ характерен для цианобактерий), хотя такое предположение и не является очень вероятным вследствие высокой температуры флюида. Следует отметить, что рассчитанные соотношения пристан/n-C₁₇ и фитан/n-C₁₈, которые используются в графиках Коннана-

Кассоу для пароводяной смеси скважины № 4Е, указывают на низкую термическую зрелость УВ [Потурай, Компаниченко, 2019].

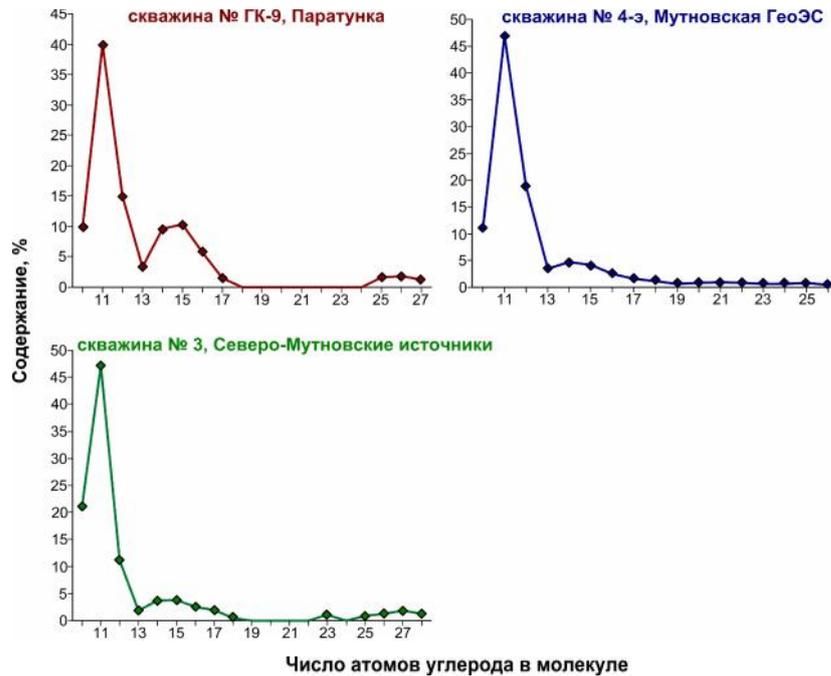


Рис. 5.2. Графики распределения n-алканов в конденсате пароводяной смеси Мутновского района и высокотемпературном растворе Паратунского района.

Таблица 5.8
Молекулярно-массовое распределение n-алканов в высокотемпературном флюиде из глубоких скважин Камчатки

Критерии распределения	Скважина № 4Е	Скважина № 3	Скважина № ГК-9
C_{max}	$C_{11}; C_{22}$	$C_{11}; C_{27}$	$C_{11}; C_{26}$
$\sum n-C_{10}-C_{14}, \%$	84,9	84,9	77,9
нч/ч $C_{10}-C_{14}$	1,5	1,4	1,2
$\sum n-C_{15}, C_{17}, C_{19} \%$ фитопланктон, водоросли	6,3	5,7	11,8
$\sum n-C_{16}, C_{20}-C_{24}, \%$ бактерии	6,4	3,6	5,7
$\sum n-C_{21}, C_{23}, C_{25} \%$ водоросли	2,3	2	1,6
н/в	40	14,7	20
нч/ч	1,4	1,4	1,4
ОЕР ₁₅	1	1	1,1
ОЕР ₁₇	1	1,2	0,8
ОЕР ₁₉	0,8	—	—
ОЕР ₂₃	1	—	—
ОЕР ₂₅	1,4	1,7	1,6
ОЕР ₂₇	—	1,2	1,3
ОЕР ₂₉	—	—	—
СРІ	—	—	—

Примечание: н/в – отношение низкомолекулярных алканов (до n-C₂₂) к высокомолекулярным гомологам (от n-C₂₃); нч/ч – отношение нечетных парафинов к четным во всей фракции. «—» – критерий не рассчитан из-за отсутствия гомологов в пробе.

Графики состава УВ в трех термальных источниках Мутновского района (2 в Дачном термальном поле и 1 в Донном) практически совпадают с молекулярно-массовым распределением n-алканов в конденсате пароводяной смеси (табл. 5.9 и 5.10 и рис 5.3). Здесь присутствует только фракция низкомолекулярных гомологов состава n-C₉–C₁₇, причем доля алканов n-C₁₀–C₁₄ достигает 95% при слабом преобладании нечетных гомологов (табл. 2). Фракция высокомолекулярных гомологов вообще не установлена. Рассчитанные индексы нечетности (OEP_{15, 17}) близки к единице. Все это говорит о схожем механизме образования n-алканов в термальных источниках и в конденсате пароводяной смеси Мутновского геотермального района, где их происхождение обязано термогенным процессам. Влияния деятельности живых организмов на распределение УВ не установлено (что можно было бы ожидать, учитывая наличие термофильных комплексов и контакт термальных вод с приповерхностным почвенным слоем, содержащим биогенные органические остатки).

Таблица 5.9

Состав n-алканов в естественных выходах горячих источников Мутновского района, их формулы, молекулярная масса и относительные содержания

Наименование компонента	Формула	Мол. масса	Доля, %			
			1	2	3	4
нонан	C ₉ H ₂₀	128	не обн.	4	не обн.	не обн.
декан	C ₁₀ H ₂₂	142	17	33,2	10,2	не обн.
ундекан	C ₁₁ H ₂₄	156	54,1	45,2	47,4	не обн.
додекан	C ₁₂ H ₂₆	170	17,8	5,4	22	не обн.
тридекан	C ₁₃ H ₂₈	184	2,7	не обн.	3,9	4,6
тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	198	3,3	3,6	5,1	17,2
пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	212	3	3,3	5,9	22,5
гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	226	2,1	3,3	4	28,1
гептадекан	C ₁₇ H ₃₆	240	не обн.	2,1	1,3	21,7
октадекан	C ₁₈ H ₃₈	254	не обн.	не обн.	не обн.	5,9

Примечание: точки отбора проб воды: **1** – кипящий водяной котел 1 Дачного термального поля; **2** – кипящий водяной котел 2 Дачного термального поля; **3** – кипящий водяной котел 1 Донного фумарольного поля; **4** – кипящий грязевой котел 2 Донного фумарольного поля; «не обн.» – компонент не установлен.

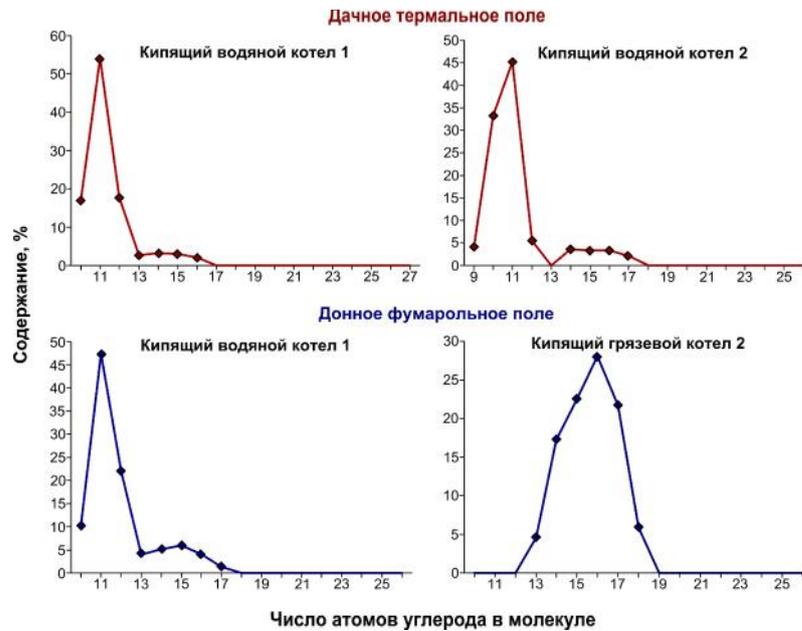


Рис. 5.3. Графики распределения n-алканов в термальной воде из естественных выходов горячих источников Мутновского района.

Таблица 5.10

Молекулярно-массовое распределение n-алканов в естественных выходах горячих источников Мутновского района

Критерии распределения	1	2	3	4
C_{max}	C_{11}	C_{11}	C_{11}	C_{16}
$\sum n-C_{10}-C_{14}, \%$	94.9	87.3	88.7	21.8
нч/ч $C_{10}-C_{14}$	1.5	1.1	1.4	—
$\sum n-C_{15}, C_{17}, C_{19} \%$ фитопланктон, водоросли	2.3	5.4	7.2	44.2
$\sum n-C_{16}, C_{20}-C_{24}, \%$ бактерии	—	—	—	28.1
$\sum n-C_{21}, C_{23}, C_{25} \%$ водоросли	—	—	—	—
н/в	100	100	100	100
нч/ч	1.5	1.2	1.4	0.9
ОЕР ₁₅	1	0.8	1.1	0.9
ОЕР ₁₇	—	1.2	0.9	1.1
ОЕР ₁₉	—	—	—	—
ОЕР ₂₃	—	—	—	—
ОЕР ₂₅	—	—	—	—
ОЕР ₂₇	—	—	—	—
ОЕР ₂₉	—	—	—	—
СРІ	—	—	—	—

Примечание: н/в – отношение низкомолекулярных алканов (до $n-C_{22}$) к высокомолекулярным гомологам (от $n-C_{23}$); нч/ч – отношение нечетных парафинов к четным во всей фракции. «—» – критерий не рассчитан из-за отсутствия гомологов в пробе. Точки отбора проб см. примечание к таблице 5.9

Молекулярно-массовое распределение УВ в четвертом термальном источнике (кипящий грязевой котел Донного фумарольного поля) отличается. Гомологи с короткой ($n-C_{10}-C_{12}$) и длинной цепью отсутствуют. Максимум приходится на гомолог $n-C_{16}$ (гексадекан), а группа характерных фитопланктонных и бактериальных n -алканов достигает в сумме 72%. Это может указывать на преимущественно биогенный генезис УВ здесь, однако, рассчитанные индексы нечетности близки к единице, т.е. примерно равное содержание четных и нечетных гомологов как раз в области $n-C_{13}-C_{18}$. Кроме этого, на графиках также не выделяются характерные максимумы нечетных или четных гомологов (как это было бы при биогенном генезисе УВ): здесь наблюдается постепенное повышение концентрации n -алканов до $n-C_{16}$ и потом постепенное их снижение. Все это не позволяет прояснить механизм образования УВ в этом источнике. Высокое содержание $n-C_{16}$ может быть связано с термokatалитическим превращением биомассы термофилов.

В отличие от гидротермальных систем Мутновского и Паратунского геотермальных районов, которые формируются в условиях «магматогенного» геотермического режима, и имеющих более высокую температуру, термальные воды из неглубоких скважин гидротермальных систем континентальной части юга ДВ, района с нормальным геотермическим режимом, имеют другой вид молекулярно-массового распределения насыщенных УВ (табл. 5.11 и 5.12). При этом отмечается сходство профилей распределения алканов в Кульдурских и Анненских горячих водах (температура 54–72 °С). Это хорошо видно на графиках распределения УВ в изученных термальных водах (рис. 5.4). Здесь наблюдается резкое преобладание высокомолекулярных алканов над гомологами с короткой цепью (отношение низкомолекулярных к высокомолекулярным – 0,1–0,2). Доля алканов $C_{10}-C_{14}$ невелика. Алканы гидробионтного происхождения также имеют незначительное распространение. Содержание бактериальных УВ немногим выше (до 17 %). Доля цианобактериального маркера C_{25} достигает 10 %, однако, пик не выражен и сопоставим по площади с рядом стоящими пиками. Индексы ОЕР имеют значения близкие к единице, что также является подтверждением незначительного участия гидробионтов в образовании алканов.

Таблица 5.11

Состав n-алканов в термальной воде из неглубоких скважин континентальной части юга Дальнего Востока, их формулы, молекулярная масса и относительные содержания

Наименование компонента	Формула	Мол. Масса	Доля, %		
			Кульдур	Анненское	Тумнин
нонан	C_9H_{20}	128	0,8	не обн.	не обн.
Дека	$C_{10}H_{22}$	142	2,7	1,5	1,8
ундекан	$C_{11}H_{24}$	156	1,2	3,9	2,1
додекан	$C_{12}H_{26}$	170	1	не обн.	3
тридекан	$C_{13}H_{28}$	184	0,7	0,8	1,4
тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	198	0,7	1	3,8
пентадекан	$C_{15}H_{32}$	212	не обн.	0,2	6
гексадекан	$C_{16}H_{34}$	226	0,5	не обн.	10,2
гептадекан	$C_{17}H_{36}$	240	0,9	0,6	6,1
октадекан	$C_{18}H_{38}$	254	1	0,1	3,6
нонадекан	$C_{19}H_{40}$	268	1,4	0,1	не обн.
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	282	1,7	0,4	1,8
генэйкозан	$C_{21}H_{44}$	296	1,7	0,4	3,5
докозан	$C_{22}H_{46}$	310	2,7	1,4	2,9
трикозан	$C_{23}H_{48}$	324	4,7	3,1	6,8
тетракозан	$C_{24}H_{50}$	338	6,1	6,1	4,7
пентакозан	$C_{25}H_{52}$	352	8	9,9	7,6
гексакозан	$C_{26}H_{54}$	366	10,1	12,7	8,1
гептакозан	$C_{27}H_{56}$	380	10,9	11,9	6,5
октакозан	$C_{28}H_{58}$	394	8	14,3	6
нонакозан	$C_{29}H_{60}$	408	10	9,3	5,6
триаконтан	$C_{30}H_{62}$	422	8,1	7,8	4,7
гентриаконтан	$C_{31}H_{64}$	436	6,8	6	3,8
дотриаконтан	$C_{32}H_{66}$	450	4,6	3,9	не обн.
Тритриаконтан	$C_{33}H_{68}$	464	2,8	2,5	не обн.
Тетратриаконтан	$C_{34}H_{70}$	478	1,8	1,3	не обн.
Пентатриаконтан	$C_{35}H_{72}$	492	1,1	0,8	не обн.

Примечание: «не обн.» – компонент не установлен.

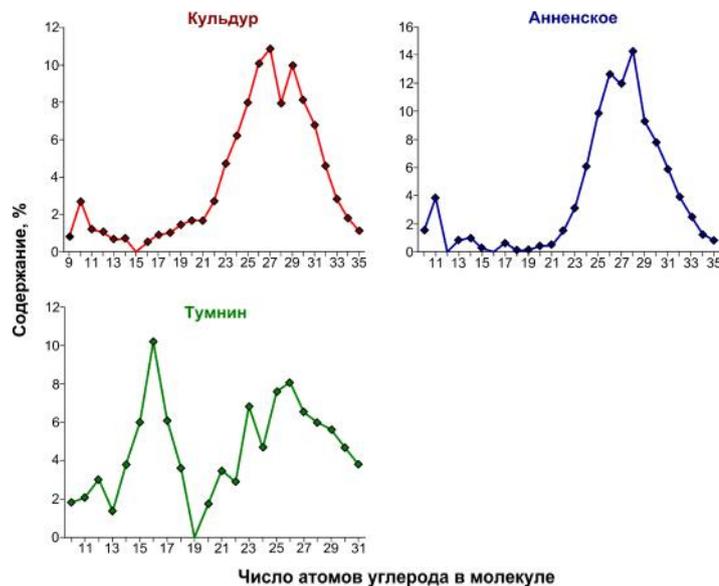


Рис. 5.4. Графики распределения УВ в термальной воде из неглубоких скважин континентальной части юга ДВ.

Молекулярно-массовое распределение УВ в термальной воде из неглубоких скважин континентальных термальных полей

Критерии распределения	Кульдур	Анненское	Тумнин
C_{max}	$C_{10}; C_{27}$	$C_{11}; C_{28}$	$C_{16}; C_{26}$
$\sum n-C_{10}-C_{14}, \%$	6,3	7,2	12,1
нч/ч $C_{10}-C_{14}$	0,6	1,5	0,4
$\sum n-C_{15}, C_{17}, C_{19} \%$ фитопланктон, водоросли	2,3	0,9	12,1
$\sum n-C_{16}, C_{20}-C_{24}, \%$ бактерии	17,4	11,4	29,9
$\sum n-C_{21}, C_{23}, C_{25} \%$ водоросли	14,4	13,4	17,9
н/в	0,2	0,1	0,8
нч/ч	1	1	1
ОЕР ₁₅	–	0,7	0,8
ОЕР ₁₇	1,1	–	0,8
ОЕР ₁₉	1	0,9	–
ОЕР ₂₃	1,1	1	1,7
ОЕР ₂₅	1	1	1,2
ОЕР ₂₇	1,1	0,8	0,9
ОЕР ₂₉	1,2	0,8	1
СРІ	1	0,9	1,1

Примечание: н/в – отношение низкомолекулярных алканов (до $n-C_{22}$) к высокомолекулярным гомологам (от $n-C_{23}$); нч/ч – отношение нечетных парафинов к четным во всей фракции. «–» – критерий не рассчитан из-за отсутствия гомологов в пробе.

Следует отметить, что при внушительном преобладании УВ состава более C_{22} , индекс СРІ и отношение нечетных гомологов к четным во всей области также близки к единице, что служит фактом в пользу не биогенного происхождения алканов в Кульдурских и Анненских термальных водах. В результате биогенного образования длинноцепочечных алканов отмечалось бы преобладание нечетных компонентов, характерных для высших растений. Вероятно, образование основной части УВ здесь может быть связано с химическим ре-синтезом остатков разложенного ОВ, прежде всего растительного происхождения (учитывая присутствие в основном высокомолекулярных гомологов), в отличие от механизма термодиссоциации алканов во флюиде Мутновского и Паратунского районов, где наблюдается практически полное отсутствие высокомолекулярных гомологов.

Профиль распределения алканов в Тумнинских термах, наименее горячих из изученных (температура воды 43 °С), отличается от такового как в Кульдурских и Анненских термальных водах, так и в гидротермальных системах Мутновского и Паратунского районов. Здесь наблюдается значительное влияние алканов

бактериального происхождения (доля которых составляет 30 %), а гомолог C_{16} , характерный бактериальный УВ, вообще является доминирующим пиком. Также, при равномерном распределении низко- и высокомолекулярных гомологов отмечается слабое преобладание четных алканов во всей области УВ (табл. 5.12 и рис. 5.4). Значение индекса OEP_{23} выше единицы (1,7). Все это позволяет считать основную часть УВ здесь биогенно образованными, в основном, в результате деятельности бактерий.

Таким образом, выявлены значительные различия в молекулярно-массовом распределении УВ в термальных водах, которые характеризуются разной температурой и условиями образования. Для конденсата пароводяной смеси и высокотемпературного раствора из глубоких скважин, а также для естественных выходов горячих источников на Камчатке (за исключением большого кипящего грязевого котла в Донном фумарольном поле), района с «магматогенным» геотермическим режимом, характерно резкое преобладание низкомолекулярных алканов при практически полном отсутствии высокомолекулярных гомологов. Основная часть УВ здесь образовалась, вероятно, в результате термогенных процессов под действием высокой температуры и давления. Для термальных вод из неглубоких скважин континентальной части юга ДВ (Кульдурские и Анненские термы) характерно подавляющее преобладание высокомолекулярных алканов, образованных, возможно, в результате химического ресинтеза остатков разложенного органического вещества растительного происхождения. Отдельным типом молекулярно-массового распределения УВ характеризуются термальные воды с невысокой температурой воды (Тумнинские), для которых просматриваются алканы, образованные в результате бактериальной деятельности, при одинаковом содержании низко- и высокомолекулярных гомологов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации на основе проведенных исследований даны ответы на актуальные научно-практические вопросы о составе органического вещества средней летучести и его происхождении в гидротермальных системах Дальнего Востока различных гидрогеологических обстановок.

По результатам работы получены следующие выводы:

1. Определен состав среднелетучего органического вещества в полуостровных и континентальных гидротермальных системах и в холодных водах, распространенных в пределах термальных полей на континенте. Всего в термальных водах и высокотемпературном флюиде выявлено 210 органических соединений, принадлежащих 22 гомологическим рядам. В холодных подземных и поверхностных водах найдено 75 компонентов, которые формируют 15 гомологических рядов.

2. В высокотемпературном флюиде из глубоких скважин Мутновского и Паратунского районов, обнаружено 56 компонентов, относящихся к 12 рядам. Эти соединения включены в частный абиотический круговорот органического вещества, который формируется в результате процессов разложения и синтеза компонентов органической природы, происходящих без участия живых организмов. В термальных водах из неглубоких скважин на континенте зафиксировано 151 соединение, которые принадлежат 19 рядам. Эти компоненты, наряду с органическими соединениями в естественных выходах горячих источников Камчатки (59 соединений / 13 рядов), составляют частный биотический круговорот органического вещества, утилизируясь термофильными и гипертермофильными микроорганизмами и поступая в воду, в основном, в результате процессов их жизнедеятельности и деструкции.

3. Сопоставлен набор органических соединений в гидротермальных системах разных гидрогеологических обстановок. Установлено, что характерной чертой всех изученных горячих вод и флюида является преобладание простых углеводов (предельных и ароматических), которые занимают в среднем около 50 %. В основном только эти компоненты присутствуют в высокотемпературном флюиде из глубоких скважин Мутновского и Паратунского районов и занимают в нем от 70 до 80 %.

4. В термальной воде из естественных выходов горячих источников на Камчатке и из неглубоких скважин гидротермальных систем на континенте, кроме простых углеводов, широко распространены биогенные карбоновые кислоты и их

эфирь, которые занимают в среднем около 30 %, а в континентальных термальных водах еще и биогенные альдегиды и терпены (в среднем около 20 %). Отличительной особенностью континентальных термальных полей от гидротермальных систем зоны перехода от континента к океану является более широкое распространение в последних предельных и ароматических углеводов, спиртов и кетонь (занимающих в сумме от 90 до 97 %).

5. К органическим компонентам, найденным только в высокотемпературном флюиде из глубоких скважин Мутновского и Паратунского районов, относятся изопрены. Изоалкены и циклоалканы установлены только в естественных выходах горячих источников на Камчатке. К соединениям, найденным только в континентальных гидротермальных системах, относятся алкены, диэтоксиалканы, диоксаалканы, азотсодержащие соединения и хиноны.

6. Сравнение органического вещества в горячих, холодных подземных и поверхностных водах показало их существенное различие. Наиболее характерными компонентами в холодных водах, в отличие от термальных, являются явно биогенные соединения – терпены, стероиды и эфиры, которые занимают в среднем около 40 %. Отличительной особенностью термальных вод от холодных является преобладание предельных и ароматических углеводов и наличие их изомеров, которые отсутствуют в холодных водных экосистемах этих районов.

7. Установлены значительные различия в распределении предельных углеводов в гидротермальных системах, имеющих разную температуру и условия формирования. В высокотемпературном флюиде из скважин и источников на Камчатке основная часть углеводов образовалась в результате термогенных процессов под действием высокой температуры и давления (сумма гомологов C_{10-14} достигает 95 %). В термальных водах из неглубоких скважин континентальной части юга ДВ (Кульдурские и Анненские термы) алканы образовались в результате химического ре-синтеза остатков разложенного органического вещества растительного происхождения (индекс $СРІ$ 0,9–1, отношение низкомолекулярных к высокомолекулярным 0,1–0,2). Отдельным типом молекулярно-массового распределения углеводов характеризуются термальные воды с невысокой температурой воды (Тумнинские), в которых просматриваются алканы, образованные в результате бактериальной деятельности (сумма гомологов C_{16}, C_{20-24} достигает 30 %, индекс $ОЕР_{23} = 1,7$).

В заключении отметим, что на базе изученных гидротермальных систем (Кульдурское, Анненское, Тумнинское и Паратунское термальные поля) действуют различные санатории и бальнеолечебницы, а на базе Мутновской гидротермальной системе функционируют геотермальные электростанции, что делает важным контроль качества этих термальных вод и флюида. В результате проведенного исследования состава органического вещества в гидротермальных системах не выявлено значительного присутствия соединений – индикаторов техногенного загрязнения. Состав органического вещества средней летучести в термальных водах разнообразен и преимущественно биогенного и (реже) термогенного происхождения. Полученные результаты исследования также могут быть использованы санаторно-курортными службами, в ведомости которых находятся изученные термальные воды, для выявления компонентов благотворно влияющих на человеческий организм или наносящих вред.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСС – азотсодержащие соединения

АУВ – ароматические углеводороды

ГАУ – галогенароматические углеводороды

ГЕОТЭС – геотермальная электростанция

ДВ – Дальний Восток

ЕАО – Еврейская автономная область

н-алканы – нормальные алифатические (насыщенные) углеводороды

ОИТ – общий ионный ток, хроматограммы сняты по общему ионному току

ОВ – органическое вещество

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

СИМ – селективный ионный мониторинг, хроматограммы сняты по основному осколочному иону

СУВ – серосодержащие углеводороды

С_{орг} – общий углерод органический

УВ – углеводороды

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов В.Ю., Формирование органического химического состава углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений // Разведка и охрана недр. – 2014. – № 5. – С. 47–51.
2. Авдейко Г.П., Пилипенко Г.Ф., Палуева А.А., Напылова О.А. Геотектонические позиции современных гидротермальных проявлений Камчатки // Вулканология и сейсмология. – 1998. – № 6. – С. 85–99.
3. Агатова А.И., Аржанова Н.В., Зозуля Н.М., Лапина Н.М., Торгунова Н.И., Головина Ю.А. Органическое вещество Кизилташских лиманов // Водные ресурсы. – 2014. – Т. 41. – № 1. – С. 60–73.
4. Агатова А.И., Кивва К.К., Торгунова Н.И. Пространственно-временная изменчивость органического вещества в водах Берингова моря // Океанология. – 2015. – Т. 55. – № 2. – С. 204–216.
5. Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. Органическое вещество в водах северо-восточной части Черного моря // Морские биологические исследования: достижения и перспективы: сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – 2016. – С. 212–215.
6. Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. Пространственно-временная изменчивость органического вещества и скоростей его трансформации в Обской губе // Океанология. – 2013. – Т. 53. – № 2. – С. 175–191.
7. Альтовский М.Е. Гидрогеологические показатели нефтегазоносности. – М.: Недра, 1967. – 121 с.
8. Альтовский М.Е., Быкова Е.Л., Кузнецова З.И., Швец В.М. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессе нефтеобразования. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 295 с.
9. Анерт Э.Э. Отчет о геологических исследованиях, произведенных в 1910 г. в районе Хабаровск-Бурея // Геологические исследования в золотоносных областях Сибири. Амурско-Приморский золотоносный район. – СПб.: Типография М.М. Стасюлевича, 1911. – Вып. 11. – 73 с.
10. Артеменко А.И. Органическая химия: учебник для строительной специальности вузов. – 5-е изд., испр. – М.: Высш. Шк., 2002. – 559 с.

11. Архипов Б.С. Химический состав и металлоносность термальных вод северо-восточного Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. – 2009. – Т. 28. – № 4. – С. 116–122.
12. Багаева Т.В., Золотухина Л.М. Образование углеводородов сульфатредуцирующими бактериями в условиях хемолитогетеротрофного роста // Микробиология. – 1994. – Т. 63. – № 6. – С. 993–995.
13. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. – М.: «Геоминвод», 1968. – 119 с.
14. Баренбаум А.А. Научная революция в нефтегазообразовании // Уральский геологический журнал. – 2009. – № 2. – С. 16–29.
15. Баренбаум А.А. Решение проблемы происхождения нефти и газа на основе биосферной концепции нефтегазообразования // Уральский геологический журнал. – 2013. – № 1. – С. 3–27.
16. Баренбаум А.А. Современное нефтегазообразование как следствие круговорота углерода в биосфере // Георесурсы. – 2015. – Т. 60. – № 1. – С. 46–53.
17. Барс Е.А., Коган С.С. Методическое руководство по исследованию органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей. – изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Недра, 1979. – 156 с.
18. Барс Е.А., Коган С.С. Органическое вещество подземных вод нефтегазоносных областей. – М.: Недра, 1965. – 92 с.
19. Барсуков В.Л., Рыженко Б.Н. Температурная эволюция поровых растворов, равновесных с породами разной основности // Геология рудных месторождений. – 2001. – № 3. – С. 208–226.
20. Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы тихоокеанского сегмента земли. – М.: Недра, 1975. – 172 с.
21. Батюков С.И., Чаплыгина Л.И. Отчет о гидрогеологических исследованиях на Тумнинском участке термальных вод в Ванинском районе Хабаровского края с подсчетом эксплуатационных запасов по состоянию на 1 июля 1986 года (Тумнинский объект). – Фонды ПГО Дальгеология. – Хабаровск, 1986. – 196 с. (Неопубликованные материалы).
22. Бахман В.И., Крапивина С.С., Флоренский К.П. Анализ минеральных вод. – 2-е изд. – М.: ГНИИКиФ, 1960. – 224 с.

23. Бацевич Л. Анненские минеральные источники в низовьях Амура // Известия общества горных инженеров. – 1897. – № 7. – С. 3–17.
24. Бельчикова Н.П. Определение гумуса почвы по методу И.В. Тюрина. Агрохимические методы исследования почв. – М.: Наука, 1975. – С. 56–62.
25. Бескровный Н.С., Кудрявцева Т.П. Особенности органического вещества гидротермальных систем геодинамических поясов на примере Камчатки // Формирование водорастворенного комплекса подземных вод нефтегазоносных бассейнов (труды ВНИГРИ). – 1977. – вып. 396. – С. 121–136.
26. Бескровный Н.С., Лебедев Б.А. Нефтепроявление в кальдере вулкана Узон // ДАН СССР. – 1971. – Т. 201. – № 4. – С. 953–956.
27. Бескровный Н.С., Лобко В.А. Закономерности распространения углеводородных газов в современных гидротермальных системах Камчатки // Гидротермальный процесс в областях тектоно-магматической активности. – М.: Наука, 1977. – С. 110–119.
28. Биджиева С.Х., Дербикова Д.С., Кубланов И.В., Бонч-Осмоловская Е.А. Способность гипертермофильных *Srenarchaeta* к разложению труднодоступных белков (α - и β -кератинов) // Микробиология. – 2014. – Т. 83. – № 6. – С. 743–751.
29. Богатков Н.М. Кульдурские термы // Советская геология. – 1962. – № 8. – С. 157–161.
30. Богатков Н.М., Кулаков В.В. Анненские термы // Советская геология. – 1966. – № 5. – С. 153–155.
31. Богданова Е.С., Розенцвет О.А., Нестеров В.Н. Состав пигментов, липидов и белков у представителей лекарственных растений Приэльтонья // Карельский научный журнал. – 2016. – Т. 5. – № 1(14). – С. 87–89.
32. Бонч-Осмоловская Е.А. Изучение термофильных микроорганизмов в институте микробиологии РАН // Микробиология. – 2004. – Т. 73. – № 5. – С. 644–658.
33. Бонч-Осмоловская Е.А. Новые термофильные прокариоты // Природа. – 2013. – № 9. – С. 34–41.
34. Бонч-Осмоловская Е.А. X Международный конгресс по экстремофилам // Природа. – 2014. – № 11. – С. 84–91.

35. Бонч-Осмоловская Е.А., Карпов Г.А. Бактериальное образование метана в гидротермах кальдеры Узон (Камчатка) // Микробиология. – 1987. – Т. 56. – № 3. – С. 516–518.
36. Борман Э.А. Режим подземных вод Амурской области и Хабаровского края (Сводный отчет Амуро-Уссурийской гидрогеологической станции за 1961-1969 гг.). – Хабаровск. – 1971. (Неопубликованные материалы).
37. Бортникова С.Б., Гавриленко Г.М., Бессонова Е.П., Лапухов А.С. Гидрогеохимия термальных источников вулкана Мутновский (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. – 2009. – № 6. – С. 26–43.
38. Бортникова С.Б., Шарапов В.Н., Бессонова Е.П. Гидрогеохимический состав источников фумарольного поля Донного Мутновского вулкана (Южная Камчатка) и проблемы их связи с надкритическими магматическими флюидами // Доклады академии наук. – 2007. – Т. 413. – № 4. – С. 530–534.
39. Брагин И.В. Термальные воды Сихотэ-Алиня (состав и условия формирования): дис. ... кан-та геолого-минералогических наук: 25.00.07. – Томск, 2011. – 105 с.
40. Брагин И.В., Челноков Г.А. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня. Газовый аспект // Вестник ДВО РАН. – 2009. – № 4. – С. 147–151.
41. Вакин Е.А., Кирсанов И.Т., Кирсанова Т.П. Термальные поля и горячие источники Мутновского вулканического района // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. – Владивосток, 1976. – С. 85–114.
42. Василенко Ю.К. Некоторые итоги изучения влияния органических веществ минеральных вод на органы пищеварения // Вопросы курортного лечения больных с заболеваниями органов пищеварения. – Киев, 1965. – С. 32–42.
43. Васькин А.Ф., Шаруева Л.И. Геологическая карта ЕАО, 2003 г. [электронный ресурс] // Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского [Официальный сайт]. URL: http://www.vsegei.ru/ru/info/gisatlas/dvfo/evreyskaya_obl/geol_1000.jpg.
44. Варфоломеев С.Д. Жизнь молекул в экстремальных условиях: горячий микромир Камчатки. – М.: КРАСАНД, 2013. – 480 с.
45. Варфоломеев С.Д., Карпов Г.А., Синал Г.А., Ломакин С.М., Николаев Е.Н. Самая молодая нефть Земли // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 438. – № 3. – С. 345–347.

46. Ветров А.А., Семилетов И.П., Дударев О.В., Пересыпкин В.И., Чаркин А.Н. Исследование состава и генезиса органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря // Геохимия. – 2008. – № 2. – С. 183–195.
47. Виттенбург Н.В. Анненские минеральные воды на р. Амуре в 6 верстах от правого берега в расстоянии 125 верст от г. Николаевска // Известия геологического комитета. – 1910. – Т. 29. – № 2. – С. 233–235.
48. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
49. Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалеева А.И., Кузнецова О.В., Коноплева И.В., Власова Л.Н. Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке // Геохимия. – 2015. – № 12. – С. 1059–1068.
50. Гамаюнова О.А., Христофорова Н.К., Дроздовская О.А. Химико-экологическая и микробиологическая характеристика вод бухты Козьмина (залив Петра Великого, Японское море) // Вестник ДВО РАН. – 2016. – № 3. – С. 39–46.
51. Ганеева Т.А. Отчет Кульдурской гидрогеологической режимно-эксплуатационной станции за 1997 год. Хабаровск: ОАО «Хабаровсккурорт», 1998. – 23 с. (Неопубликованные материалы).
52. Гановичева Г.М. Органические вещества в минеральных водах Прибайкалья: автореф. дис. ...канд. хим. наук: 081. – Иркутск, 1969. – 24 с.
53. Гановичева Г.М., Писарский Б.И., Шпейзер Г.М., Бочкарев П.Ф., Бехтерева Н.В. Некоторые закономерности распределения органических веществ в подземных водах Прибайкалья и Забайкалья // Вопросы геологии Прибайкалья и Забайкалья: материалы VI науч. конф. по геологии Прибайкалья и Забайкалья. Вып. 6, ч. 3: Подземные воды. Многолетняя и сезонная мерзлота. – Чита, 1969. – С. 27–31.
54. Гаретова Л.А. Углеводороды в лагунном эстуарии татарского пролива // Известия ТИНРО. – 2013. – Т. 172. – С. 196–207.
55. Геологическая карта Хабаровского края и Амурской области. Масштаб 1:5000000 / Гл. ред. Л.И. Красный. Л.: ВСЕГЕИ, 1986.
56. Гептнер А.Р., Алексеева Т.А., Пиковский Ю.И. Полициклические ароматические углеводороды в свежих и гидротермально измененных вулканитах Исландии // Доклады академии наук. – 1999. – Т. 369. – № 5. – С. 667–670.

57. Гидрогеология СССР. Т. 23. Хабаровский край и Амурская область. М.: Недра, 1971. 514 с.
58. Гидрогеология СССР. Т. 29. Камчатка, Курильские и Командорские острова. М.: Недра, 1972. 364 с.
59. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н., Строева А.Р., Кошелев В.Н. К вопросу образования углеводородов нефти из биомассы бактерий // Труды РГУ нефти и газа. – 2014. – № 2. – С. 82–93.
60. Глебов Л.С., Клигер Г.А. Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 2. – С. 192–202.
61. Горейко Д.Л. Сводный отчет Режимной гидрогеологической партии по режиму, балансу и контролю за охраной подземных вод территории Хабаровского края и Амурской области за период 1970–1984гг. Хабаровск: ХПСЭ, 1989. (Неопубликованные материалы)
62. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Органическая геохимия углеводородов // Учеб. пособие для вузов: В 2 кн. – М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012. – кн. 1. – 392 с.
63. Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гируц М.В., Гаянова А.А., Семенова Е.М., Кошелев В.Н. Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот сообщение 2. Образование нефтяных углеводородов-биомаркеров из биомассы бактерий *Geobacillus Jurassicus*, выделенных из нефти // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – № 6. – С. 657–664.
64. Гумеров В.М., Марданов А.В., Белецкий А.В., Бонч-Осмоловская Е.А., Равин Н.В. Молекулярный анализ биоразнообразия микроорганизмов в источнике Заварзина, кальдера Узон, Камчатка // Микробиология. – 2011. – Т. 80. – № 2. – С. 258–265.
65. Дедюхина Э.Г., Желифанова Л.М., Ерошин В.К. Углеводороды микроорганизмов // Успехи микробиологии. – 1980. – Т. 15. – С. 84–98.
66. Дембицкий В.М., Дор И., Шкроб И., Аки М. Разветвленные алканы и другие неполярные соединения, продуцируемые цианобактерией *Microcoleus vaginatus* из пустыни Негев // Биоорганическая химия. – 2001. – Т. 27. – № 2. – С. 130–140.
67. Дмитриев Л.В., Базылев Б.А., Борисов М.В. Образование водорода и метана при серпентинизации мантийных гипербазитов океана и происхождение нефти // Российский журнал наук о Земле. – 2000. – Т. 1. – № 1. – С. 1–16.

68. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. – СПб.: «Анатолия», 2002. – 755 с.
69. Дучко М.А., Гулая Е.В., Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И. Распределение n-алканов, стероидов и тритерпеноидов в торфе и растениях болота Темное // Известия ТПУ. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 40–44.
70. Дюнин В.И., Корзун А.В. Движение флюидов: происхождение нефти и формирование месторождений углеводородов. Обзорная информация. – М.: Научный мир, 2003. – 98 с.
71. Ефимов А.А., Ефимова М.В. Альгобактериальные сообщества плавающих матов Нижне-Паратунских горячих источников (Камчатка) // Современные проблемы науки и образования. – 2007. – № 6. – С. 29–33.
72. Ефимов А.А., Ефимова М.В. Особенности распределения цианобактерий в горячих источниках Камчатки // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 11. – С. 8.
73. Ефимова М.В. Синезеленые водоросли (цианобактерии) поверхностных термопроявлений Камчатки и возможности их использования в биотехнологии: автореф. дис. ...канд. биол. Наук: 03.00.32. – Владивосток, 2005. – 26 с.
74. Ефимова М.В., Кузякина Т.И. Альгобактериальные сообщества плавающих матов Паратунской гидротермальной системы Камчатки // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 12. – С. 87–88.
75. Заварзин Г.А. Изучение микробного разнообразия в институте микробиологии им. С.Н. Виноградского // Микробиология. – 2004. – Т. 73. – № 5. – С. 598–612.
76. Заварзин Г.А. Планета бактерий // Вестник РАН. – 2008. – Т. 78. – № 4. – С. 328–336.
77. Заварзин Г.А., Карпов Г.А., Горленко В.М., Головачева Р.С., Герасименко Л.М., Бонч-Осмоловская Е.А., Орлеанский В.К. Кальдерные микроорганизмы. – М.: Наука, 1989. – 120 с.
78. Завгородько В.Н., Завгородько Г.В., Завгородько Т.И. Тумнинский минеральный источник // Изд. 3-е, перераб. и доп. – Хабаровск: Изд-во ДВГМУ, 1999. – 138 с.
79. Завгородько В.Н., Завгородько Г.В., Сидоренко С.В., Завгородько Т.И., Кортелев В.В. Рекреационный туризм в курортных зонах Дальнего Востока. – Хабаровск: Изд-во ДВГМУ, 2007. – 160 с.

80. Зеленский М.Е., Таран Ю.А., Дубинина Е.О., Шапарь В.Н., Полинцева Е.А. Источники летучих компонентов для вулкана зоны субдукции: Мутновский вулкан, Камчатка // *Геохимия*. – 2012. – № 6. – С. 555–575.
81. Зенкевич И.Г., Другов Ю.С. Основы газохроматографической идентификации органических загрязнителей природной среды // *Журнал аналитической химии*. – 2013. – Т. 68. – № 10. – С. 940–956.
82. Зингер А.С., Долгова Р.С. К теории формирования органической составляющей подземных вод // в сборнике «Исследования в области органической гидрогеохимии нефтегазоносных бассейнов». – М.: Наука, 1982. – С. 51–62.
83. Иванов В.В., Невраев Г.А. Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра, 1964. – 168 с.
84. Иванов В.В., Овчинников А.М., Яроцкий Л.А. Карта подземных минеральных вод СССР. М.: Госгеолтехиздат, 1960.
85. Иванова И.С., Король И.С., Широкова Л.С., Покровский О.С. Структурно-групповой состав растворенного органического вещества в водах термокарстовых озер Большеземельской тундры // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т.329. – № 7. – С. 6–16.
86. Ионе К.Г. Абиогенный синтез углеводородных масс на биофункциональных катализаторах, моделирующих состав земной коры // *Мат-лы Шестой межд. конф. «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. К созданию общей теории нефтегазоносности недр»*. Кн. 1. М.: ГЕОС, 2002. – С. 183–185.
87. Исидоров В.А., Зенкевич И.Г., Карпов Г.А. Летучие органические соединения в парагазовых выходах некоторых вулканов и гидротермальных систем Камчатки // *Вулканология и сейсмология*. – 1991. – № 3. – С. 19–25.
88. Кадников В.В., Франк Ю.А., Марданов А.В., Белецкий А.В., Ивасенко Д.А., Пименов Н.В., Карначук О.В., Равин Н.В. Вариабельность состава микробного сообщества резервуара подземных термальных вод в Западной Сибири // *Микробиология*. – 2017. – Т. 86. – № 6. – С. 739–747.
89. Калинин М.К. Генезис микронепфтепроявлений кальдеры вулкана Узон (Восточная Камчатка) // *Преобразования органического вещества в современных и ископаемых осадках и основные этапы генерации свободных углеводородов*. – М.: ВНИГНИ, 1975. – С. 50–58.

90. Калитина Е.Г. Микроорганизмы термальных вод Приморья как индикаторы антропогенного загрязнения // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – № 10 (159). – С. 136–138.
91. Калитина Е.Г., Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонов Н.А. Микробиологический состав термальных вод Приморского края // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 1. – С. 160–163.
92. Калитина Е.Г., Харитонов Н.А., Вах Е.А. Распространение бактерий различных эколого-трофических групп в подземных термальных водах Кульдурского месторождения (Дальний Восток России) // Современные проблемы науки и образования. – 2017. – № 5. – С. 351.
93. Карпов Г.А. Современные гидротермы и ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение. М.: Наука, 1988. – 183 с.
94. Карцев А.А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений (изд. 2-е, перераб. и доп.). – М.: Недра, 1972. – 280 с.
95. Кашкак Е.С., Белькова Н.Л., Данилова Э.В., Дагурова О.П., Намсараев Б.Б., Горленко В.М. Филогенетическое и функциональное разнообразие прокариот мезотермального минерального источника Хойто-Гол (Восточный Сан, Бурятия) // Микробиология. – 2016. – Т. 85. – № 5. – С. 555–567.
96. Каюкова Г.П., Киямова А.М., Романов Г.В. Гидротермальные превращения асфальтенов // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 1. – С. 7–16.
97. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Пашкевич К.И. Галогенорганические соединения в питьевой воде // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLVI. – № 4. – С. 18–27.
98. Кирюхин А.В., Асаулова Н.П., Ворожейкина Л.А., Воронин П.О., Обора Н.В., Кирюхин П.А. Условия формирования и моделирование эксплуатации Паратунского геотермального месторождения (Камчатка) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2017. – № 3. – С. 16–30.
99. Кирюхин А.В., Кирюхин В.А., Манухин Ю.Ф. Гидрогеология вулканогенов. СПб.: Наука, 2010. – 395 с.
100. Кирюхин А.В., Москалев Л.К., Поляков А.Ю., Чернев И.И. Изменение термогидродинамического и газогидрохимического режима резервуара в процессе эксплуатации Мутновского геотермального месторождения // Материалы

- Всероссийского совещания по подземным водам востока России. Иркутск: ИрГТУ, 2006. – С. 267–271.
101. Кирюхин В.А., Резников А.А. Микрокомпоненты в лечебных водах курорта «Кульдур». Инф. Сборник ВСЕГЕИ. Л.: ВСЕГИИ, 1960. – № 31. – С. 12–21.
 102. Кирюхин В.К., Мелькановицкая С.Г., Швец В.М. Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976. – 190 с.
 103. Клюев Н.А., Бродский Е.С. Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений // Российский химический журнал. – 2002. – Т. – XLVI. – № 4. – 57–63.
 104. Козлов В.Ф. Формирование органической составляющей подземных вод // Формирование водорастворенного комплекса подземных вод нефтегазоносных бассейнов. Труды ВНИГРИ. Вып. 396. Ленинград, 1977. – С. 143–154.
 105. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения // Тихоокеанская геология. – 2015. – Т. 34. – № 4. – С. 96–107.
 106. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Гидрогеохимическая зональность и эволюция состава Кульдурских терм (Дальний Восток) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2015. – № 6. – С. 521–534.
 107. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Органическая гидрогеохимия Кульдурского геотермального месторождения / Комплексное исследование региона / отв. ред. чл.-корр. РАН Е.Я. Фрисман. Биробиджан: ИКАРП ДВО РАН, 2015. – С. 78–91.
 108. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Карпов Г.А. Органические соединения в термальных водах Мутновского района и кальдеры Узон // Вулканология и сейсмология. – 2016. – № 5. – С. 35–50.
 109. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Рапопорт В.Л. Особенности химического состава вод Кульдурского термального поля // Региональные проблемы. – 2009. – № 12. – С. 20–25.
 110. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Шлюфман К.В. Исследования гидротермальных систем Дальнего Востока в контексте проблемы зарождения биосферы // История науки и техники. – 2015. – № 3. – С. 84–94.
 111. Кондратьева Л.М., Андреева Д.В., Уткина А.С. Изменение состава органических веществ в подземных водах в зоне речной фильтрации после наводнения //

- Геозкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2018. – № 6. С. 21–30.
112. Кондратьева Л.М., Фишер Н.К., Стукова О.Ю., Золотухина Г.Ф. Загрязнение р. Амур полиароматическими углеводородами // Вестник ДВО РАН. – 2007. – № 4. – С. 17–26.
113. Кононов В.И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма. М.: Наука. – 1983. – 215 с.
114. Коноплева И.В., Власова Л.Н., Немченко Т.Н. Исследование генезиса нефтей Восточной Камчатки по углеводородам-биомаркерам // Геохимия. – 2018. – № 7. – С. 709–717.
115. Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А., Каширцев В.А., Костырева Е.А., Фомин А.Н. Кальдера вулкана Узон (Камчатка) – уникальная природная лаборатория современного нефтидогенеза // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 8. – С. 986–990.
116. Конторович А.Э., Каширцев В.А., Москвин В.И., Бурштейн Л.М., Земская Т.И., Костырева Е.А., Калмычков Г.В., Хлыстов О.М. Нефтегазоносность отложений озера Байкал // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48. – № 12. – С. 1346–1356.
117. Конторович А.Э., Шварцев С.Л., Зуев В.А., Рассказов Н.М., Туров Ю.П. Органические микропримеси в пресных природных водах бассейнов Томи и Верхней Оби // Геохимия. – 2000. – № 5. – С. 533–544.
118. Крайнов С.Р., Швец В.М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1992. – 463 с.
119. Краюшкин В.А. Небиогенная нефтегазоносность современных центров спрединга дна Мирового океана // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2008. – № 3. – С. 19–39.
120. Крылов В.А., Волкова В.В. Источники систематических погрешностей при газохроматографическом определении диалкил-о-фталатов в воде // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70. – № 5. – С. 510–516.
121. Крылов В.А., Нестерова В.В. Определение эфиров о-фталевой кислоты в воде методом хромато-масс-спектрометрии с эмульсионным микроэкстракционным концентрированием // Журнал аналитической химии. – 2016. – Т. 71. – № 8. – С. 809–817.

122. Кудрявцев Н.А. Состояние вопроса о генезисе нефти на 1966 г. // Всесоюзное совещание по генезису нефти и газа. Москва, февраль 1967 г. генезис нефти и газа. М.: «Недра», 1967. – С. 262–292.
123. Кудряков В.А. Органические вещества подземных вод – дополнительный источник нефти и газа // в кн. Органическая геохимия вод и поисковая геохимия. М.: Наука, 1982. – С. 62–65.
124. Кузякина Т.И. Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов на активных вулканах и в гидротермах: остров Кунашир, Курильские острова; Камчатка: дис. ...д-ра биологических наук: 03.00.07. – Петропавловск-Камчатский, 2000. – 306 с.
125. Кузякина Т.И., Ефимова М.В. Биологическое разнообразие цианопрокариот (синезеленых водорослей) горячих источников центральной и восточной Камчатки // В мире научных открытий. – 2014. – № 12 (60). – С. 272–293.
126. Кузякина Т.И., Ефимова М.В., Кириченко В.Е. Альгобактериальные сообщества поверхностных термопроявлений центральной Камчатки // Фундаментальные исследования. – 2004. – № 3. – С. 108.
127. Кулаков В.В. Анненские термы // Материалы 4-го совещания гидрогеологов Сибири и Дальнего Востока. Иркутск – Владивосток, 1964. – С. 137–138.
128. Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. – 2014. – Т. 33. – № 5. – С. 66–79.
129. Кулаков В.В. Геохимия подземных вод Приамурья. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. – 254 с.
130. Кулаков В.В. Отчет по мониторингу и эксплуатационной разведке Кульдурского месторождения термальных подземных вод с подсчетом запасов по состоянию на 01.01.2010г. Кн. 1. Хабаровск-Кульдур, 2010. – 120 с. (Неопубликованные материалы).
131. Кулаков В.В., Романова О.Ф. Отчет по переоценке запасов Анненского месторождения минеральных термальных подземных вод по состоянию на 1.07.2012г. Кн. 1. Хабаровск: «Дальгипроводхоз», 2012. – 124 с. (Неопубликованные материалы).

132. Кулаков В.В., Сидоренко С.В. Минеральные воды и лечебные грязи Приамурья. – Хабаровск: Изд-во ДВГМУ, 2017. – 474 с.
133. Кулакова И.И., Руденко А.П. Свидетельства в пользу abiогенного происхождения нефтяных углеводородов // Генезис нефти и газа. М.: ГЕОС, 2003. – С. 170–171.
134. Кульков М.Г., Коржов Ю.В., Артамонов В.Ю., Углев В.В. Состав и особенности изменения со временем водорастворимого комплекса органических веществ нефтезагрязненной водной среды // Известия ТПУ. – 2012. – Т. 320. – № 1. – С. 193–199.
135. Кучеров В.Г. Генезис углеводородов и образование залежей нефти и природного газа // Вести газовой науки. – 2013. – № 1. – С. 86–91.
136. Кучеров В.Г., Колесников А.Ю., Дюжева Т.И., Куликова Л.Ф., Николаев Н.Н., Сазанова О.А., Бражкин В.В. Синтез сложных углеводородных систем при термобарических параметрах, соответствующих условиям верхней мантии // Доклады академии наук. – 2010. – Т. 433. – № 3. – С. 361–364.
137. Лаверов Н.П., Барсуков В.Л., Рыженко Б.Н. Некоторые особенности буферных редокси-реакций в системах порода–вода // Доклады РАН. – 1996. – № 3. – С. 381–384.
138. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
139. Лебединский А.В., Черных Н.А., Бонч-Осмоловская Е.А. Геносистематика микроорганизмов термальных местообитаний // Биохимия. – 2007. – Т. 72. – Вып. 12. – С. 1594–1609.
140. Левшина С.И. Растворенное и взвешенное органическое вещество вод Амура и Сунгари // Водные ресурсы. – 2008. – Т. 35. – № 6. – С. 745–753.
141. Левшина С.И. Органическое вещество поверхностных вод бассейна Среднего и Нижнего Амура. Владивосток: Дальнаука, 2010. – 145 с.
142. Левшина С.И., Шамов В.В., Ким В.И. Органическое вещество в воде припойменных озер нижнего Амура // Водные ресурсы. – 2007. – Т. 34. – № 5. – С. 596–603.
143. Леин А.Ю., Сагалевич А.М. Курильщики поля Рейнбоу – район масштабного abiогенного синтеза метана // Природа. – 2000. – № 8. – С. 44–53.

144. Леонов А.В., Пищальник В.М., Чичерина О.В. Биогидрохимия морской среды и особенности трансформации биогенных веществ и нефтяных углеводородов на юго-восточном шельфе Сахалина // Водные ресурсы. – 2016. – Т. 43. – № 2. – С. 164–187.
145. Лобус Н.В., Пересыпкин В.И., Шульга Н.А., Дроздова А.Н., Гусев Е.С. Органическое вещество воды, взвеси и донных осадков бассейна реки Кай (залив Нячанг, Южно-Китайское море) // Океанология. – 2015. – Т. 55. – № 3. – С. 379–386.
146. Луценко Т.Н. Состав и свойства растворенного органического вещества лизиметрических вод горно-лесных почв южного Сихотэ-Алиня // Дис. ... канд. географ. наук: 25.00.23. – Владивосток: ТИГ ДВО РАН, 2007. – 164 с.
147. Луценко Т.Н., Аржанова В.С., Братская С.Ю. Растворенное органическое вещество лизиметрических вод горно-лесных почв южного Сихотэ-Алиня // Почвоведение. – 2014. – № 6. – С. 705–715.
148. Макеров Я.А. Минеральные источники Дальневосточного края // Вестник ДВ Филиала АН СССР. – 1938. – № 28/1. – 132 с.
149. Макушин Ю.В., Плевако Г.Л., Васькина В.Н., Ланкин Ю.К. Оценка загрязнения подземных вод на территории СФО нефтепродуктами // Разведка и охрана недр. – 2007. – № 7. – С. 45–48.
150. Манухин Ю.Ф., Ворожейкина Л.А. Гидрогеология Паратунской гидротермальной системы и условия ее формирования // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976. – С. 143–178.
151. Маринов Н.А., Пасека И.П. Трускавецкие минеральные воды. М.: Недра, 1972. – 325 с.
152. Мархинин Е.К. Предбиологические соединения в пепле // Природа. – 1974. – № 8. – С. 70.
153. Мархинин Е.К. Вулканы и жизнь. – М.: Мысль, 1980. – 196 с.
154. Марьяш А.А., Ходоренко Н.Д., Звалинский В.И., Тищенко П.Я. Органический углерод в эстуарии реки Раздольная (Амурский залив, Японское море) в период ледостава // Геохимия. – 2015. – № 8. – С. 734–742.
155. Матусевич В.М. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М.: Недра, 1976. – 157 с.

156. Матусевич В.М., Беспалова Ю.В. Ароматические углеводороды в подземных водах Вартовского нефтегазоносного района // В сборнике: Нефть и газ Западной Сибири. Материалы международной научно-технической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения Косухина Анатолия Николаевича. ТюмГНГУ, 2015. – С. 43–45.
157. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Бобров В.А., Каширцев В.А., Кривоногов С.К. Трансформация органического вещества в голоценовых осадках озера Очкий (южное Прибайкалье) по данным пиролиза // Геохимия. – 2015. – № 10. – С. 925–944.
158. Меркель А.Ю., Подосокорская О.А., Соколова Т.Г., Бонч-Осмоловская Е.А. Разнообразие метаногенных архей в наземном горячем источнике 2012 (Долина гейзеров, Камчатка) // Микробиология. – 2016. – Т. 85. – № 3. – С. 327–336.
159. Меркель А.Ю., Подосокорская О.А., Черных Н.А., Бонч-Осмоловская Е.А. Распространение, разнообразие и численность метаногенных архей в наземных горячих источниках Камчатки и острова Сан-Мигель // Микробиология. – 2015. – Т. 84. – № 4. – С. 485–492.
160. Моргунова И.П., Иванов В.Н., Литвиненко И.В., Петрова В.И., Степанова Т.В., Черкашев Г.А. Геохимия органического вещества донных отложений гидротермального поля Ашадзе (13°с.ш., САХ) // Океанология. – 2012. – Т. 52. – № 3. – С. 372–380.
161. Мухин Л.М., Бондарев В.Б., Вакин Е.А., Ильюхина Н.И., Калиниченко В.И., Милехина Е.И., Сафонова Э.Н. Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки // Докл. АН СССР. – 1979. – Т. 244. – № 4. – С. 974–977.
162. Мухин Л.М., Пономарев В.В. Синтез и эволюция органического вещества в вулканах и гидротермах // Гидротермальный процесс в областях тектоно-магматической активности. М.: Наука, 1977. – С. 104–110.
163. Немировская И.А. Нефть в океане. Загрязнение и природные потоки. М.: Научный мир, 2013. – 432 с.
164. Немировская И.А. Углеводороды в воде, взвешьях, сестоне и донных осадках белого моря в конце летнего периода // Водные ресурсы. – 2009. – Т. 36. – № 1. – С. 68–79.

165. Немировская И.А., Бреховских В.Ф., Казмирук Т.Н. Происхождение углеводов в донных осадках Ивановского водохранилища // Водные ресурсы. – 2009. – Т. 36. – № 3. – С. 354–362.
166. Немировская И.А., Травкина А.В. Углеводы донных осадков Штокманского месторождения Баренцева моря // Водные ресурсы. – 2014. – Т. 41. – № 6. – С. 585–595.
167. Нестеров В.Н., Розенцвет О.А., Богданова Е.С. Влияние абиотических факторов на состав жирных кислот *Ulva intestinalis* // Сибирский экологический журнал. – 2013. – № 4. – С. 585–592.
168. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Роль биогенных углеводов в оценке нефтяного загрязнения пресноводных объектов // Водные ресурсы. – 2009. – Т. 36. – № 1. – С. 61–67.
169. Овчинников А.М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. – 200 с.
170. Огнетова П.М., Домрочева Е.В. Содержание органических микропримесей в водах зоны активного водообмена юга Кузбасса // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. Иркутск: ИрГТУ, 2006. – С. 93–97.
171. Остроухов С.Б. Генезис высокомолекулярных нефтяных алкилтолуолов // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – № 1. – С. 11–16.
172. Пересыпкин В.И., Смуров А.В., Шульга Н.А., Сафонова Е.С., Смурова Т.Г., Банг Ч.В. Состав органического вещества воды, взвеси и донных осадков залива Нячанг (Вьетнам, Южно-Китайское море) // Океанология. – 2011. – Т. 51. – № 6. – С. 1020–1029.
173. Петрищевский А.М. Плюмы Приамурья // Современные проблемы регионального развития: материалы II-ой международной конф., 6–9 октября 2008 г. Биробиджан – Кульдур: ИКАРП ДВО РАН, 2008. – С. 78–79.
174. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. – 264 с.
175. Петрова В.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Моргунова И.П., Степанова Т.В., Черкашев Г.А. О генезисе органического вещества донных отложений гидротермального поля Ашадзе-1 (13°с.ш., САХ) // Доклады академии наук. – 2009. – Т. 429. – № 6. – С. 802–805.

176. Пиковский Ю.И., Чернова Т.Г., Алексеева Т.А., Верховская З.И. О составе и природе углеводов на участках современной серпентинизации в океане // Геохимия. – 2004. – № 10. – С. 1106–1112.
177. Плюснин А.М., Украинцев А.В., Чернявский М.К. Органическое вещество в углекислых минеральных водах Витимского плоскогорья и Восточного Саяна // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы третьей Всероссийской конференции с международным участием. Чита [Электронный ресурс]. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 68–71.
178. Полоник Н.С., Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Обжиров А.И. Изучение состава Углеводородных компонентов Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов // Доклады академии наук. – 2015. – Т. 462. – № 1. – С. 79–83.
179. Потурай В.А. Алифатические и ароматические углеводороды в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Материалы V междунар. научно-практической конференции «Современные проблемы регионального развития». Биробиджан, 09–11 сентября 2014 г. – С. 81–82.
180. Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в Кульдурских термальных водах // Территориальные исследования: цели, результаты и перспективы. Тезисы VIII Всероссийской школы-семинара молодых ученых, аспирантов и студентов, Биробиджан: ИКАРП ДВО РАН – ФГБОУ ВПО "ПГУ им. Шолом-Алейхема", 2015. – С. 25–28.
181. Потурай В.А., Строчинская С.С., Компаниченко В.Н. Комплексная биогеохимическая характеристика термальных вод Тумнинского месторождения // Региональные проблемы. – 2018. – Т. 21. – № 1. – С. 22–30.
182. Потурай В.А. Молекулярно-массовое распределение предельных углеводов в термальных водах континентальной части юга Дальнего Востока // Конференция с международ. участием «Регионы нового освоения: Естественные сукцессии и антропогенная трансформация природных комплексов». – Хабаровск. – 2017. – С. 238–241.
183. Потурай В.А. Органическое вещество в гидротермальных системах разных типов и обстановки // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 11. – С. 6–16.

184. Потурай В.А. Органические соединения в холодных водных экосистемах в пределах термальных полей Приамурья // Территориальные исследования: цели, результаты и перспективы: Тезисы IX Всероссийской научной конференции молодых ученых. – Биробиджан. – 2017. – С. 29–32.
185. Потурай В.А. Органическое вещество в Кульдурском термальном поле: экологический аспект // Актуальные проблемы экологии, морской биологии и биотехнологии: материалы IX региональной конференции студентов, аспирантов вузов и научных организаций Дальнего Востока России, 14–17 апр. 2010 г., Владивосток: Изд-во Дальневосточного университета, 2010. – С. 174–177.
186. Потурай В.А. Органическое вещество в поверхностных водах районов геотермальных месторождений Дальнего Востока (экологический аспект) // Региональные проблемы. – 2015. – Т. 18. – № 2. – С. 57–62.
187. Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Анненского геотермального месторождения (Дальний Восток) // Геохимия. – 2017. – № 4. – С. 372–380.
188. Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Кульдурского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2013. – № 1 (21). – С. 169–182.
189. Потурай В.А. Органическое вещество в термальных водах Анненского месторождения (Дальний Восток) // Фундаментальные и прикладные проблемы гидрогеологии: материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXI Совещание по подземным водам Сибири и дальнего Востока с международным участием), г. Якутск, 22–28 июня 2015. – С. 495–499.
190. Потурай В.А. Органическое вещество в термальных водах Нижнепаратунских источников (Камчатка) // Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах: труды VI Всероссийского симпозиума с международным участием. – Барнаул. – 2017. – С. 192–196.
191. Потурай В.А. Органическое вещество в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Известия ТПУ. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 44–52.

192. Потурай В.А. Органическое вещество в холодных подземных водах районов азотных терм Приамурья // Региональные проблемы. – 2016. – Т. 19. – № 4. – С. 59–66.
193. Потурай В.А. Органические соединения в Кульдурском и Тумнинском термальных полях (Дальний Восток) / Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXIV Всероссийской молодежной конференции (Иркутск, 19–24 апреля 2011 г.). Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2011. – С. 169–171.
194. Потурай В.А. Органические соединения средней летучести в подземных и поверхностных водах района Анненского геотермального месторождения / Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием, г. Владивосток, 06–11 сентября 2015 г. Изд-во Дальнаука, 2015. – С. 612–616.
195. Потурай В.А. Состав и распределение n-алканов в азотных термах Дальнего Востока России // Тихоокеанская геология. – 2017. – Т. 36. – № 4. – С. 109–119.
196. Потурай В.А., Компаниченко В.Н. Состав и распределение предельных углеводородов в термальных водах и пароводяной смеси Мутновского геотермального района и кальдеры Узон (Камчатка) // Геохимия. – 2019. – № 1. С. 79–88.
197. Потурай В.А. Сравнение химического состава термальных, сточных и грунтовых вод Кульдурского района // Региональные проблемы. – 2010. – Т. 13. – № 2. – С. 92–96.
198. Потурай В.А. Углеводороды в подземных и поверхностных водах района Кульдурского геотермального месторождения // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы третьей Всероссийской конференции с международным участием. Чита [Электронный ресурс]. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 421–424.
199. Потурай В.А. Умеренно летучие органические соединения в термальных, поверхностных и холодных подземных водах Кульдурского района // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. – Иркутск: изд-во ООО «Географ», 2012. – С. 232–236.
200. Потурай В.А. Органическое вещество в холодных водных экосистемах районов азотных термальных вод континентальной части Дальнего Востока, экологический

- аспект // Сборник докладов международной научно-практической конференции «Третьи Виноградовские чтения. Грани гидрологии». – Санкт-Петербург. – 2018. – С. 448–453.
201. Потурай В.А. Органические соединения в обитаемой и необитаемой областях гидротермальных систем Дальнего Востока // Природные опасности, современные экологические риски и устойчивость экосистем: VII Дружининские чтения: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – Хабаровск: ООО «Омега-пресс», 2018. – С. 270–273.
202. Потурай В.А. Углеводороды и их производные в гидротермальных системах разных типов // Современные проблемы регионального развития [Электронный ресурс]: тезисы VII Всероссийской научной конференции. – Биробиджан. – 2018. С. 124–127.
203. Потурай В. А., Глушкова Е. В. Особенности химического состава термальных, сточных и артезианских вод поселка Кульдур // Современные проблемы геологии, геохимии и геоэкологии Дальнего Востока России: материалы 3-й региональной конференции молодых ученых, 28 авг.–4 сен. 2010г., Владивосток: изд-во Дальнаука, 2010. – С. 174–177.
204. Пошибаева А.Р. Биомасса бактерий как источник углеводов нефти: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.13. – М., 2015. – 124 с.
205. Равдоникас О.В., Балабанова Т.И. Органическое вещество подземных вод Сахалина как признак нефтегазоносности // Формирование водорастворенного комплекса подземных вод нефтегазоносных бассейнов. Тр. ВНИГРИ, 1977. Вып. 396. – С. 154–159.
206. Раднагуруева А.А., Лаврентьева Е.В., Будагаева В.Г., Бархутова Д.Д., Дунаевский Я.Е., Намсараев Б.Б. Органотрофные бактерии горячих источников Байкальской рифтовой зоны // Микробиология. – 2016. – Т. 85. – № 3. – С. 347–360.
207. Разницин Ю.Н., Савельева Г.Н., Федонкин М.А. Углеводородный потенциал палео- и современных надсубдукционных областей: тектонический, геодинамический, минералого-геохимический и биохимический аспекты // Тихоокеанская геология. – 2018. – Т. 37. – № 2. – С. 3–16.

208. Рапопорт В.Л., Кондратьева Л.М. Загрязнение реки Амур антропогенными и природными органическими веществами // Сибирский экологический журнал. – 2008. – № 3. – С. 485–496.
209. Рассказов Н.М., Шварцев С.Л., Трифонова Н.А., Наливайко Н.Г. Нелетучие органические вещества и микроорганизмы в подземных водах района Крапивинского водохранилища на реке Томь (Кузбасс) // Геология и геофизика. – 1995. – № 4. – С. 30–36.
210. Романкевич Е.А., Ветров А.А., Беляев Н.А., Сергиенко В.И., Семилетов И.П., Суховерхов С.В., Братская С.Ю., Прокуда Н.А., Ульяновцев А.С. Алканы в четвертичных отложениях моря Лаптевых // Доклады академии наук. – 2017. – Т. 472. – № 1. – С. 72–75.
211. Руденко А.П., Кулакова И.И. Физико-химическая модель абиогенного синтеза углеводородов в природных условиях // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – № 5. – С. 518–527.
212. Русских И.В., Гулая Е.В., Кадычагов П.Б., Дучко М.А. Распределение органических соединений в поверхностных водах и донных отложениях р. Томь // Вода: химия и экология. – 2012. – № 10. – С. 21–27.
213. Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Князева С.Н. Химические характеристики (состав, рН, Eh) систем порода–вода // Геохимия. – 1996. – № 5. – С. 436–454.
214. Рыженко Б.Н., Сидкина Е.С., Черкасова Е.В. Компьютерная модель образования керогена из природного живого вещества // Геохимия. – 2016. – № 8. – С. 734–739.
215. Рыженко Б.Н., Сидкина Е.С., Черкасова Е.В. Термадинамическое моделирование систем «порода–вода» с целью оценки их способности к генерации углеводородов // Геохимия. – 2015. – № 9. – С. 842–854.
216. Сваровская Н.А. Химия нефти и газа. Томск: ТПУ, 2006. – 111 с.
217. Серебренникова О.В., Гулая Е.В., Стрельникова Е.Б., Кадычагов П.Б., Прейс Ю.И., Дучко М.А. Химический состав липидов типичных растений -торфообразователей олиготрофных болот лесной зоны западной Сибири // Химия растительного сырья. – 2014. – № 1. – С. 257–262.
218. Сидоров В.Е. Сводный отчет о результатах гидрогеологических работ по разведке и каптажу термальных вод курорта Кульдур в 1961–1963 гг. Т. 1. Москва: Геоминвод, 1963. – 127 с. (Неопубликованные материалы).

219. Симонейт Б.Р.Т. Органическая геохимия водных систем при высоких температурах и повышенных давлениях: гидротермальная нефть // в сб. Основные направления геохимии. М.: Наука, 1995. – С. 236–256.
220. Симонейт Б.Р.Т. Созревание органического вещества и образование нефти: гидротермальный аспект // Геохимия. – 1986. – № 2. – С. 236–254.
221. Скобеева Т.Н. Продуцирование органического вещества в водоемах и его деструкция фито- и бактериопланктоном: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16. – М., 1999. – 133 с.
222. Сокол А.Г., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Соболев Н.В. Синтез углеводородов при конверсии CO₂ флюида водородом: экспериментальное моделирование при 7,8 ГПа и 1350°C // Доклады академии наук. – 2017. – Т. 477. – № 6. – С. 699–703.
223. Сонин В.М., Бульбак Т.А., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Синтез тяжелых углеводородов при температуре и давлении верхней мантии Земли // Доклады академии наук. – 2018. – Т. 454. – № 1. – С. 84–88
224. Сорохтин Н.О., Лобковский Л.И., Семилетов И.П. Глубинный цикл углерода и формирование абиогенных углеводородов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 8. – С. 156–173.
225. Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Бактериальный синтез n-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 5. – С. 374–377.
226. Татаринев А.В., Данилова Э.В., Ялович Л.И., Бархутова Д.Д., Намсараев З.Б., Брянская А.В., Плюснин А.М. Бактериальные сообщества термального источника Хойто-Гол (Восточные Саяны) и экологические условия их формирования // Геохимия. – 2010. – № 2. – С. 164–175.
227. Тимурзиев А.И. Современное состояние теории происхождения и практики поисков нефти: тезисы к созданию научной теории прогнозирования и поисков глубинной нефти // Глубинная нефть. – 2013. – Т. 1. – № 1. – С. 18–44.
228. Тищенко П.Я., Барабанщиков Ю.А., Волкова Т.И., Марьяш А.А., Михайлик Т.А., Павлова Г.Ю., Сагалаев С.Г., Тищенко П.П., Ходоренко Н.Д., Шкирникова Е.М., Швецова М.Г. Диагенез органического вещества верхнего слоя донных отложений

- залива Петра Великого в местах проявления гипоксии // Геохимия. – 2018. – № 2. – С. 185–196.
229. Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Похиленко Н.П. Состав углеводородов в синтетических алмазах, выращенных в системе Fe-Ni-C (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // Доклады академии наук. – 2018. – Т. 481. – № 4. – С. 422–425.
230. Трухин Ю.П. Геохимия современных геотермальных процессов и перспективные геотехнологии. М.: Наука, 2003. – 376 с.
231. Туров Ю.П., Пирогова И.Д., Гузняева М.Ю., Ермашева Н.А. Органические примеси в природных водах в районе г. Стрежевого // Водные ресурсы. – 1998. – Т.25. – № 4. – С. 455–461.
232. Уайт Д.Е. Термальные воды вулканического происхождения // Геохимия современных поствулканических процессов. М.: Мир, 1965. – С. 78–140.
233. Филина О.Н., Лукашенко И.М., Калинин Г.А., Бродский Е.С., Ключев Н.А., Брагар М.С. Определение органических загрязнений в пробах воды и ила, отобранных в районе целлюлозно-бумажного комбината (Херсонская область) // Аналитика и контроль. – 1998. – № 3–4. – С. 52–58.
234. Фишер Н.К., Компаниченко В.Н. Термофильные бактерии в Кульдурских горячих источниках // Территориальные исследования: цели, результаты, перспективы. Биробиджан: ИКАРП ДВО РАН, 2007. – С. 156–159.
235. Фролов Е.Н., Меркель А.Ю., Пименов Н.В., Хвощевская А.А., Бонч-Осмоловская Е.А., Черных Н.А. Сульфатредукция и ассимиляция неорганического углерода в кислых термальных источниках полуострова Камчатка // Микробиология. – 2016. – Т. 85. – № 4. – С. 446–457.
236. Фурсенко Е.А., Каширцев В.А., Конторович А.Э., Фомин А.Н. Геохимия нефтидов из локализованных на суше гидротермальных источников и вопросы их генезиса (Узон, Йеллоустон, Новая Зеландия) // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – № 5–6. – С. 918–930.
237. Христофорова Н.К. Растворенное органическое вещество в водах бухты Кратерной // Биология моря. – 1989. – № 3. – С. 44.
238. Христофорова Н.К., Латковская Е.М. Хлорорганические соединения в заливах северо-востока Сахалина // Вестник ДВО РАН. – 1998. – № 2(78). – С. 34–44.

239. Чернова Т.Г., Верховская З.И. Специфика состава битуминозных веществ, как отражение условий их формирования в гидротермальных отложениях впадины гуаймас (Калифорнийский залив) // Доклады академии наук. – 2003. – Т. 392. – № 4. – С. 531–534.
240. Чудаев О.В. Геохимия и условия формирования современных гидротерм зоны перехода от азиатского континента к тихому океану: дис. ...докт. геол.-минерал. наук: 25.00.07. – Томск: ТПУ, 2002. – 256 с.
241. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 216 с.
242. Чудаев О.В., Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитоновна Н.А., Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Нуждаев И.А. Геохимические особенности распределения основных и редкоземельных элементов в Паратунской и Большебанной гидротермальных системах Камчатки // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – № 6. – С. 102–119.
243. Чудаев О.В., Чудаева В.А., Брагин И.В. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. – 2008. – Т. 27. – № 6. – С. 73–81.
244. Чудаев О.В., Чудаева В.А., Брагин И.В., Еловский Е.В., Кулаков В.В., Плюснин А.М. Геохимия азотных терм Дальнего Востока России и Забайкалья // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов: Материалы третьей всерос. конф. с междунар. участием. Барнаул, 24–28 августа 2010 г. Барнаул: Изд-во АРТ, 2010. – С. 292–295.
245. Чудаев О.В., Чудаева В.А., Карпов Г.А., Эдмундс У.М., Шанд П. Геохимия вод основных геотермальных районов Камчатки. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – 162 с.
246. Шакиров Р.Б. Особенности химического и изотопного состава углеводородных газов вулканов Менделеева и Головнина (о. Кунашир.) // Геохимия. – 2014. – № 3. – С. 267–279.
247. Шапиро С.А. Вопросы формирования органических микрокомпонентов слабоминерализованных вод нефтяных районов западных областей Украины // Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. – М.: ВНИИОЭНГ, 1967. – С. 178–188.
248. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология. – М.: Недра, 1996. – 423 с.

249. Швец В.М. Водорастворенные органические вещества и оценка их влияния на качество питьевых подземных вод // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2016. – № 1. – С. 43–49.
250. Швец В.М. Органические вещества подземных вод. – М.: Недра, 1973. – 192 с.
251. Швец В.М., Кирюхин В.К. Органические вещества в минеральных лечебных водах // Бюл. МОИП. Отделение геологии. – 1974. – Т. 6. – С. 83–96.
252. Швец В.М., Селецкий Ю.Б. Органические вещества в термальных водах Южной Камчатки // Доклады АН СССР. – 1968. – Т. 182. – № 2. – С. 441–444.
253. Шестёркин В.П. Изменение содержания органического вещества в воде Амура у Хабаровска в зимнюю межень // География и природные ресурсы. – 2012. – № 3. – С. 100–104.
254. Шпейзер Г.М., Васильева Ю.К., Гановичева Г.М., Минеева Л.М., Родионова В.А., Ломоносов И.С., Ванг Янсинь. Органические вещества в минеральных водах горноскладчатых областей центральной Азии // Геохимия. – 1999. – № 3. – С. 302–311.
255. Шпейзер Г.М., Макаров А.А., Родионова В.А., Минеева Л.А. Шумакские минеральные воды // Известия Иркутского государственного университета. – 2012. – Т. 5. – № 1. – С. 293–309.
256. Шпейзер Г.М., Смирнов А.И., Хуторянский В.А., Минеева Л.А., Родионова В.А. Новые данные о составе органических веществ в минеральных водах // Современные проблемы науки и образования. – 2006. – № 2. – С. 62–64.
257. Шпейзер Г.М., Хуторянский В.А., Смирнов А.И., Родионова В.А., Минеева Л.А. Современные технологии экстракции бальнеологических препаратов из минеральных вод // Современные проблемы науки и образования. – 2010. – № 2. – С. 111–116.
258. Шульга Н.А., Пересыпкин В.И. О генезисе углеводородов в гидротермальных отложениях полей Лост Сити и Рэйнбоу (Срединно-Атлантический хребет) // Доклады Академии Наук. – 2012. – Т. 445. – № 2. – С. 196–199.
259. Шульга Н.А., Пересыпкин В.И., Ревельский И.А. Изучение состава n-алканов в образцах гидротермальных отложений Срединно-Атлантического хребта с помощью метода газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Океанология. – 2010. – Т. 50. – № 4. – С. 515–523.

260. Щербак В.П., Зеленина Т.Ю. Об органических веществах лечебных минеральных вод // Вопросы: курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 1972. – № 4. – С. 361–364.
261. Янин Е.П. Трансформация группового состава органического вещества русловых отложений малой реки в условиях техногенеза // Геохимия. – 2013. – № 9. – С. 834–841.
262. Aubrey A., Cleaves H., Bada J. The role of submarine hydrothermal systems in the synthesis of amino acids // *Origin of Life and Evolution of Biospheres*. – 2009. – V. 39. – P. 91–108.
263. Bazhenova O.K., Arefiev O.A., Frolov E.B. Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka. *Org. Geochem.* – 1998. – V. 29. – № 1–3. P. 421–428.
264. Bragin I.V., Chelnokov G.A., Chudaev O.V., Kharitonova N.A., Vysotskiy S.V. Geochemistry of thermal waters of continental margin of Far East Russia // *Acta Geologica Sinica*. – 2016. – V. 90. – № 1. – P. 276–284.
265. Bray E.E., Evans E.D. Distribution of n-paraffines as a clue to recognition of source beds // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1961. – V. 22. – № 1. – P. 2–15.
266. Bray E.E., Evans E.D. Hydrocarbons in non reservoir-rock source beds // *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* – 1965. – V. 49. – № 3. – P. 248–257.
267. Cleaves H.J., Aubrey A.D., Bada J.L. An evaluation of critical parameters for abiotic peptide synthesis in submarine hydrothermal systems // *Origins of Life and Evolution of Biospheres*. – 2009. – V. 39. – P. 109–126.
268. Corliss J.B., Baross J.A., Hoffman S.E. An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on the Earth // *Oceanologica Acta*. – 1981. – № 4. – P. 59–69.
269. Deamer D.W. *First Life*. – University of California Press, Berkeley CA. 2011. – 272 p.
270. Deamer D.W., Singaram S., Rajamani S., Kompanichenko V.N., Guggenheim S. Self-assembly processes in the prebiotic environment // *Phil Trans R Soc B*. – 2006. – V. 361 (1474). – P. 1809–1818.
271. Degens Egon T. *Geochemistry of sediments: a brief survey*. – New Jersey: Prentice-Hall, 1965. – 342 p.
272. Dembytsky V.M., Shkrob I., Dor I. Separation and identification of hydrocarbons and other volatile compounds from cultured blue-green alga *Nostoc* sp. by gas

- chromatography-mass spectrometry using serially coupled capillary columns with consecutive nonpolar and semipolar stationary phases // *Journal of Chromatography A*. – 1999. – V. 682. – P. 221–229.
273. Dembytsky V.M., Shkrob I., Lev O. Occurrence of volatile nitrogen-containing compounds in nitrogen-fixing cyanobacterium *Aphanizomenon flos-aquae* // *Journal of Chemical Ecology*. – 2000. – V. 26. – № 6. – P. 1359–1366.
274. Fiebig J., Woodland A.B., Spangenberg J., Oschmann W. Natural evidence for rapid abiogenic hydrothermal generation of CH₄ // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – V. 71. – P. 3028–3039.
275. Fu Q., Sherwood L.B., Horita J., Lacrampe-Couloume G., Seyfried W.E. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: constraints from chemical and isotope data // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – V. 71. – P. 1982–1998.
276. Fu Q., Socki R.A., Niles P.B. Evaluating reaction pathways of hydrothermal abiotic organic synthesis at elevated temperatures and pressures using carbon isotopes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2015. – V. 154. – P. 1–17.
277. Hennet R.J.C., Holm N.G., Engel M.H. Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life: a perpetual phenomenon // *Naturwissenschaften*. – 1992. – V. 79. – P. 361–365.
278. Holm N.G. Marine hydrothermal systems and the origin of life // *Origins of Life and Evolution of Biospheres*. – 1992. – V. 22. – P. 1–242.
279. Holm N.G., Andersson E. Hydrothermal simulation experiments as a tool for studies for the origin of life on Earth and other terrestrial planets: a review // *Astrobiology*. – 2005. – V. 5. – № 4. – P. 444–460.
280. Holm N.G., Charlou J.L. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge // *Earth and Planet Sci. Lett.* – 2001. – V. 191. – P. 1–8.
281. Holm N.G., Hennet R.I.C. Hydrothermal systems: Their varieties, dynamics, and suitability for prebiotic chemistry // *Origins of Life and Evolution of Biospheres*. – 1992. – V. 22. – P. 15–31.
282. Horita J., Berndt M.E. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions // *Science*. – 1999. – V. 285. – P. 1055–1057.

283. Hunt J.M. Petroleum geochemistry and geology. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1979. – 617 p.
284. Jones J.G. Studies on lipids of soil microorganisms with particular reference to hydrocarbons // *J Gen Microbiol.* – 1969. – V. 59. – P. 145–52.
285. Kennish M.I., Lutz R.A., Simoneit B.R.T. Hydrothermal activity and petroleum generation in the Guaymas Basin // *Rev. Aquat. Sci.* – 1992. – № 6. – P. 467–477.
286. Kiryukhin A.V., Polyakov A.Y., Usacheva O.O., Kiryukhin P.A. Thermal-permeability structure and recharge conditions of the Mutnovsky high-temperature geothermal field (Kamchatka, Russia) // *Journal of Volcanology and Geothermal Research.* – 2018. – V. 356. – P. 36–55.
287. Kompanichenko V.N. Inversion concept of the origin of life // *Origins of Life and Evolution of Biospheres.* – 2012. – V. 42. – № 2–3. – P. 153–178.
288. Kompanichenko V. N. Changeable hydrothermal media as a potential cradle of life on a planet // *Planetary and Space Science.* – 2009. – V. 57. – P. 468–476.
289. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Karpov G.A. Organic compounds in thermal water: the Mutnovskii area and the Uzon caldera // *Journal of Volcanology and Seismology.* – 2016. – V. 10. – № 5. – P. 305–319.
290. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Rapoport V.L. Organic Matter in Hydrothermal Systems on the Russian Far East in the Context of Prebiotic Chemistry // *Origins of Life and Evolution of Biospheres.* – 2010. – V. 40. – P. 516–517.
291. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Shlufman K.V. Hydrothermal systems of Kamchatka as the model for prebiotic environment // *Origins of Life and Evolution of Biospheres.* – 2015. – V. 45. – № 1–2. – P. 93–103.
292. Konn C., Charlou J.L. New insight into the contributions of thermogenic processes and biogenic sources to the generation of organic compounds in hydrothermal fluids // *Geobiology.* – 2011. – V. 9. – № 1. – P. 79–93.
293. Konn C., Charlou J.L., Donval J.P., Holmb N.G., Dehairs F., Bouillonc S. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents // *Chemical Geology.* – 2009. – № 258. – P. 299–314.

294. Konn C., Charlou J.L., Holm N.G., Mousis O. The production of methane, hydrogen, and organic compounds in ultramafic-hosted hydrothermal vents of the Mid-Atlantic Ridge // *Astrobiology*. – 2015. – V. 15. – № 5. – P. 381–399.
295. Kutcherov V.G. Synthesis of hydrocarbons from minerals at pressure up to 5 GPa // *Proceeding of the Russian Academy of Science*. – 2002. – V. 387. – № 6. – P. 789–792.
296. Kvenvolden K.A., Rapp J.B., Hostettler F.D. Hydrocarbon geochemistry of hydrothermally-generated petroleum from Escanaba Trough, offshore California // *Organic matter alteration in hydrothermal systems – petroleum generation, migration and biogeochemistry // Applied Geochemistry*. – 1990. – № 5. – P. 83–91.
297. Liang P., Xu J., Li Q. Application of dispersive liquid–liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples // *Anal. Chim. Acta*. – 2008. – V. 609. – №1. – P. 53–58.
298. Lorenzen J. Determination of chlorophyll and pheopigments: spectrophotometric equations // *Limnol., Oceanogr.* – 1967. – V. 12. – № 2. – P. 343–346.
299. McCollom T.M. Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2013. – V. 75. – P. 467–494.
300. McCollom T.M., Ritter G., Simoneit B.R.T. Lipid synthesis under hydrothermal conditions by Fisher-Tropsch-type reactions // *Origins of Life and Evolution of Biospheres*. – 1999. – V. 29. – P. 153–166.
301. McCollom T.M., Seewald J.S. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107. – № 2. – P. 382–401.
302. Michaelis W., Jenisch A., Richnow H.H. Hydrothermal petroleum generation in Red Sea sediments from the Kebrit and Shaban Deeps // *Applied Geochemistry*. – 1990. – V. 5. – № 1–2. – P. 103–114.
303. Mulkidjanian A.Y., Bychkov A.Yu., Dibrova D.V., Galperin M.Y., Koonin E.V. Origin of first cells at terrestrial, anoxic geothermal fields // *PNAS*. – 2012. – V. 109. – № 14. – P. 821–830.
304. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan M.J. *The Biomarker Guide*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – V. 1–2. – 1155 p.
305. Philippi G.T. On the depth, time and mechanism of petroleum generation // *Geochimica et cosmochimica acta*. – 1965. – № 29. – P. 1021–1049.

306. Poturay V.A. Organic matter in ground- and surface waters in the area of the Annenskii geothermal field, Russian Far East // *Geochemistry International*. – 2017. – V. 55. – № 4. – P. 393–400.
307. Psillacis E. Kalogerakis N. Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water // *J. Chromatogr. A*. – 2003. – V. 999. – № 1–2. P. 145–153.
308. Regueiro J., Llompарт M., Garcia-Jares C., Garcia-Monteagudo J.C., Cela R. Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters. // *J. Chromatogr. A*. – 2008. – V. 1190. – № 1–2. – P. 27–38.
309. Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. Lipid formation by aqueous Fischer-Tropsch-type synthesis over a temperature range of 100 to 400°C // *Origin of life and evolution of biospheres*. – 2001. – V. 31. – P. 103–118.
310. Russell M.J., Hall A.J., Boyce A.J., Fallick A.E. (2005) On hydrothermal convection and the emergence of life // *Econ. Geol.* – 2005. – V. 100. – P. 419–438.
311. Scalan E.S., Smith J.E. An improved measure of the odd-to-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum // *Geochimica et cosmochimica acta*. – 1970. – V. 34. – № 5. – P. 611–620.
312. Shock E, Canovas P. The potential for abiotic organic synthesis and biosynthesis at seafloor hydrothermal systems // *Geofluids*. – 2010. – V. 10. – P. 161–192.
313. Shorland F.B. Occurrence of fatty acids with uneven-numbered carbon atoms in natural fats // *Nature*. – 1954. – № 174. – P. 603.
314. Simoneit B.R.T. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution // *Environmental science and pollution research international*. – 1999. – V. 6. – № 3. – P. 159–169.
315. Simoneit B.R.T. Aqueous organic geochemistry at high temperature / high pressure // *Origins of Life and Evolution of Biospheres*. – 1992. – № 22. – P. 43–46.
316. Simoneit B.R.T. Hydrothermal petroleum: Genesis, migration and deposition in Guaymas Basin, Gulf of California // *Canad. J. Earth. Sci.* – 1985. – № 22. – P. 1919–1929.
317. Simoneit B.R.T. Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview // *Advances in Space Research*. – 2004. – V. 33. – № 1. – P. 88–94.
318. Simoneit B.R.T., Brault M., Saliot A. Hydrocarbons associated with hydrothermal minerals, vent waters and talus on the East Pacific Rise and Mid-Atlantic Ridge //

- Organic matter Alteration in Hydrothermal Systems-Petroleum Generation. Migration and Biogeochemistry // Applied Geochemistry. – 1990. – № 5. – P. 115–124.
319. Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka // Applied Geochemistry. – 2009. – V. 24. – P. 303–309.
320. Slobodkina G.B., Kolganova T.V., Querellou J., Bonch-Osmolovskaya E.A., Slobodkin A.I. *Geoglobus acetivorans* sp. nov., an iron(III)-reducing archaeon from a deep-sea hydrothermal vent // International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. – 2009. – № 59. – P. 2880–2883.
321. Soniassy R., Sandra P., Schlett C. Water analysis: Organic micropollutants. – Germany: Hewlett-Packard Company, 1994. – 278 p.
322. Sugisaki R., Mimura K. Mantle hydrocarbons: abiotic or biotic? // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – V. 58. – № 11. – P. 2527–2542.
323. Tiercelin J.J., Thourin C., Kalala T., Mondeguer A. Discovery of sublacustrine hydrothermal activity and associated massive sulfides and hydrocarbons in the north Tanganyika trough. East African Rift // *Geology*. – 1989. – V. 17. – P. 1053–1056.
324. Venkata C. Prakash S., Prakash I. Isolation and structural characterization of lupane triterpenes from *Polypodium Vulgare* // *Research Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2012. – V. 1. – № 1. – P. 23–27.
325. Washington J. The possible role of volcanic aquifers in prebiotic genesis of organic compounds and RNA // *Origin of Life and Evolution of Biospheres*. – 2000. – V. 30. – № 1. – P. 53–79.
326. Zhang Y., Lee H. // *J. Chromatogr. A*. 2013. V. 1274. P. 28 Zhang Y., Lee H. Low-density solvent-based vortex-assisted surfactant-enhanced-emulsification liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry for the fast determination of phthalate esters in bottled water // *J. Chromatogr. A*. – 2013. – V. 1274. – P. 28–35.

СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

Рис. 1. Расположение мест опробования гидротермального флюида изученных гидротермальных систем	6
Рис. 1.1. Состав органического вещества организмов, по [Hunt, 1979]	24
Рис. 3.1. Обзорная карта с местом расположения исследуемых термальных вод Камчатского полуострова	39
Рис. 3.2. Схематическая карта и топография Мутновского геотермального района, врезка карты, на которой показано расположение Мутновского геотермального поля в структуре вулканов (звездочки) и основных геотермальных областей (кружки) на Камчатке [Kiryukhin et al., 2018]	40
Рис. 3.3. Геологический разрез АВ [Kiryukhin et al., 2018]	41
Рис. 3.4. Блок-схема Северо-Мутновской вулcano-тектонической зоны с вырезом в плоскости продуктивной зоны «Основная» (продуктивный геотермальный резервуар) [Кирюхин и др., 2010]	42
Рис. 3.5. Блок-схема продуктивной зоны «Основная» с распределением температур (изолинии 290, 300 и 310 °С) и фазового состояния теплоносителя в пределах зоны [Кирюхин и др., 2010]	43
Рис. 3.6. Панорамный вид на Мутновское геотермальное поле (Дачный). Фото А.В. Кирюхина, 2007. [Kiryukhin et al., 2018]	45
Рис. 3.7. Фотографии Мутновского геотермального района	46
Рис. 3.8. Обзорная карта с местоположением Паратунского геотермального района и упрощенная схема геологического строения Паратунского геотермального района, по [Чудаев, 2003]	47
Рис. 3.9. Зонирование и граничные условия численной термогидрогеохимической модели Паратунского геотермального месторождения [Кирюхин и др., 2017]	48
Рис. 3.10. Обзорная карта с местом расположения исследуемых термальных вод континентальной части юга Дальнего Востока	50
Рис. 3.11. Обзорная карта-схема с местоположением выходов термальных вод Кульдурско-Быссинской линии и геологическая карта-врезка Кульдурского района, по [Васькин, Шаруева, 2003]	53
Рис. 3.12. Схема Кульдурского геотермального месторождения, по [Кулаков, 2014] ...	56

Рис. 3.13. Гидрогеологический разрез Кульдурского месторождения по линии 1–2, по [Кулаков, 2014]	56
Рис. 3.14. Фотографии Кульдурского геотермального месторождения и окрестностей	57
Рис. 3.15. Обзорная карта с местоположением Анненского месторождения термальных вод и схематическая геологическая карта района анненских терм, по [Геологическая карта Хабаровского края, 1986]	60
Рис. 3.16. Геологическая схема Анненского месторождения, по [Кулаков, 2014]. В правом нижнем углу врезка схемы точек отбора проб воды	61
Рис. 3.17. Гидрогеологический разрез Анненских терм по линии АБ, по [Кулаков, 2012]	62
Рис. 3.18. Фотографии Анненского геотермального месторождения	63
Рис. 3.19. Обзорная карта с местоположением Тумнинского термального поля и схематическая геологическая карта района Тумнинского геотермального месторождения, по [Геологическая карта Хабаровского края, 1986]	65
Рис. 3.20. Гидрогеологическая схема Тумнинского геотермального месторождения, по [Кулаков, Сидоренко, 2017]	66
Рис. 3.21. Геологический разрез-схема Тумнинского геотермального месторождения, по [Батюков, 1986]	66
Рис. 3.22. Фотографии Тумнинского геотермального месторождения	67
Рис. 4.1. Процентное соотношение гомологических рядов органических соединений Кульдурских терм: а) скважина 1-87; б) скважина 3; в) скважина 5	81
Рис. 4.2. Хроматограммы по ОИТ изученных вод Кульдурского района: скважина № 1-87 (а), скважина № 3 (б), скважина № 4-51 (водоем) (в), скважина № 5 (г), р. Кульдур (д). Полная временная развертка хроматограмм – 50 мин. Шкала интенсивности ионного тока хроматомасс-спектрометра на хроматограммах приведена в условных единицах	83
Рис. 4.3. Хроматограммы по ОИТ воды из скважины 1-87 Кульдурских терм, отобранной в течение суток	86
Рис. 4.4. Хроматограммы по ОИТ изученных вод Анненского поля: скважина № 21 (а), скважина № 2 (б), скважина № 30-460 (в), руч. Амурчик (г). Полная временная развертка хроматограмм – 50 мин; показаны участки 6–47 мин	88
Рис. 4.5. Схема расположения водозаборных скважин санатория «Кульдур» и инфраструктуры п. Кульдур	93

Рис. 4.6. Гомологические ряды органических соединений в холодных фоновых водах термальных полей континентальной части юга Дальнего Востока. Ряды, занимающие менее 3 %, не отображены	95
Рис. 4.7. Графики распределения алканов в холодных подземных водах: Кульдур, скважина № 10-1 (а); Кульдур, скважина № 10-4 (б); Анненское, скважина № 30-460 (в)	97
Рис. 5.1. Хроматограммы СИМ n-алканов (основной осколочный ион m/z 57) некоторых изученных термальных вод и участок масс-спектра n-алканов (правый верхний угол)	112
Рис. 5.2. Графики распределения n-алканов в конденсате пароводяной смеси Мутновского района и высокотемпературном растворе Паратунского района	114
Рис. 5.3. Графики распределения n-алканов в термальной воде из естественных выходов горячих источников Мутновского района	116
Рис. 5.4. Графики распределения УВ в термальной воде из неглубоких скважин континентальной части юга ДВ	118
Таблица 1.1. Гомологические ряды органических соединений, формирующие основные классы ОВ организмов, по [Hunt, 1979]	24
Таблица 1.2. Углеводороды, обнаруженные в живом мире, по [Пошибаева, 2015]	26
Таблица 3.1. Химический состав термальных вод Мутновского района	45
Таблица 3.2. Дебит, температура и глубина скважин, пробуренных на Кульдурском термальном поле [Богатков, 1962; Ганеева, 1998 г., Сидоров, 1963 г.]	52
Таблица 3.3. Краткая характеристика опробованных водопунктов Кульдурского геотермального месторождения	55
Таблица 3.4. Краткая характеристика опробованных водопунктов Анненского геотермального месторождения	62
Таблица 3.5. Краткая характеристика опробованных водопунктов Тумнинского геотермального месторождения	67
Таблица 4.1. Соединения, идентифицированные в экстракте высокотемпературного флюида из глубоких скважин Мутновского и Паратунского геотермальных районов .	69
Таблица 4.2. Гомологические ряды органических соединений в высокотемпературном флюиде из глубоких скважин Мутновского и Паратунского геотермальных районов .	70

Таблица 4.3. Соединения, идентифицированные в экстракте термальных вод Мутновского геотермального района	73
Таблица 4.4. Гомологические ряды идентифицированных компонентов в термальных водах естественных выходов Мутновского геотермального месторождения	74
Таблица 4.5. Соединения, идентифицированные в экстракте термальных вод неглубоких скважин геотермальных месторождений на континенте (Кульдурское, Анненское и Тумнинское термальные поля)	77
Таблица 4.6. Общий углерод органический в Кульдурских термальных водах и р. Кульдур	80
Таблица 4.7. Гомологические ряды органических соединения в воде из скважины 1-87 Кульдурских терм	85
Таблица 4.8. Гомологические ряды органических соединений в термальных водах неглубоких скважин Анненского геотермального месторождения	89
Таблица 4.9. Гомологические ряды органических соединений в термальных водах Тумнинского района	91
Таблица 4.10. Соединения, идентифицированные в экстракте холодных вод в пределах термальных полей континентальной части юга Дальнего Востока	93
Таблица 4.11. Гомологические ряды органических соединений в снежном покрове Мутновского района	97
Таблица 5.1. Гомологические ряды органических соединений в полуостровных гидротермальных системах	99
Таблица 5.2. Гомологические ряды органических соединений в термальной воде из неглубоких скважин континентальных гидротермальных систем	100
Таблица 5.3. Гомологические ряды органических соединений в термальной воде из скважины 1-87 Кульдурского месторождения и в холодных водах в пределах Кульдурских терм	104
Таблица 5.4. Гомологические ряды органических соединений в термальных и холодных водах Анненского района	106
Таблица 5.5. Гомологические ряды органических соединений в термальных и холодных водах Тумнинского района	107
Таблица 5.6. Гомологические ряды органических соединений в термальных водах и снеге Мутновского геотермального района	108

Таблица 5.7. Состав n-алканов в высокотемпературном флюиде из глубоких скважин Камчатки, их формулы, молекулярная масса и относительные содержания	113
Таблица 5.8. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в высокотемпературном флюиде из глубоких скважин Камчатки	114
Таблица 5.9. Состав n-алканов в естественных выходах горячих источников Мутновского района, их формулы, молекулярная масса и относительные содержания	115
Таблица 5.10. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в естественных выходах горячих источников Мутновского района	116
Таблица 5.11. Состав n-алканов в термальной воде из неглубоких скважин континентальной части юга Дальнего Востока, их формулы, молекулярная масса и относительные содержания	118
Таблица 5.12. Молекулярно-массовое распределение УВ в термальной воде из неглубоких скважин континентальных термальных полей	119