

Органическое вещество и молекулярно-массовое распределение углеводов в анненских термальных водах (Дальний Восток, Россия)

Потурай В. А.

Аннотация

В статье приведены оригинальные данные по составу органического вещества и молекулярно-массовому распределению предельных углеводов в термальных водах Анненского месторождения. Методом капиллярной газовой хроматомасс-спектрометрии получены хроматограммы общего ионного тока экстрактов термальных вод, по которым идентифицировано 98 органических соединений. Среди установленных компонентов присутствуют соединения биогенного, термогенного и техногенного генезиса. Доля техногенных компонентов не превышает в сумме 5 %. Рассчитаны геохимические индексы нечетности предельных углеводов – CPI, ACL, OEP, TARHC. Показано, что органическое вещество, в частности предельные углеводороды, образуются в результате двух процессов: термогенные процессы, протекающие в системе «вода–порода» и бактериальная деятельность. Впервые определены вариации состава органического вещества в Анненских термальных водах, которые характеризуются незаметными флуктуациями в течение 30 минут и сильными колебаниями за 2 года, заключающиеся в увеличении доли термогенных алканов и снижением доли азотсодержащих компонентов.

Ключевые слова:

Органическое вещество, термальные воды, молекулярно-массовое распределение углеводов, термогенный генезис

УДК 547+547.9:556.314(571.6)

**ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В АННЕНСКИХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ
(ДАЛЬНИЙ ВОСТОК, РОССИЯ)**

В.А. Потурай

*Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН, Биробиджан, 679016
ул. Шолом-Алейхема, 4*

ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество (ОВ) в гидротермальных системах широко изучается во всем мире. Прежде всего, это связано с выяснением механизмов образования ОВ под действием высоких температур и давления, а также роли органических компонентов в процессах взаимодействия в системе «вода–порода–газ–органическое вещество». Немаловажными остаются аспекты, связанные с проблемой происхождения жизни на Земле (многие ученые, работающие в этой области, считают гидротермальные системы наиболее вероятной средой зарождения биосферы) и поиском гидротермальной нефти. Кроме этого, изучение ОВ в термальных водах, используемых для лечения людей, направлено на оценку их бальнеологического влияния на организм человека. Образование ОВ в гидротермальных системах обязано многим процессам, к которым относятся: абиогенные процессы, представляющие собой любые химические реакции синтеза ОВ из неорганических молекул; биогенные процессы, протекающие под воздействием (и в результате жизнедеятельности) микроорганизмов; термогенные процессы, которые относятся как к термическому разложению высокомолекулярных органических компонентов (белков, липидов, ДНК) на более простые, так и к перегруппировке соединений в условиях высоких температур и давления (конденсация, расщепление, гидролиз, окисление, гидрирование и др.) [Rushdi, Simoneit, 2004, 2006; Loison et al., 2010; Konn et al., 2015]. При этом в данной работе под термином «органическое вещество» понимаются углеводороды (наиболее простые органические соединения, в состав которых входят только углерод и водород) и их производные. Термин не несет данных о происхождении ОВ, которое может быть биогенным, термогенным и абиогенным.

Наиболее изученными в отношении состава ОВ являются подводные океанические гидротермальные системы – «Черные курильщики». Здесь установлены разнообразные органические соединения, такие как алифатические, моно- и полиароматические углеводороды (УВ), карбоновые кислоты, аминокислоты и др. [Holm, Charlou, 2001; Simoneit, 2004; Aubrey et al., 2009; Konn et al., 2009; Klevenz et al., 2010; Lang et al., 2010; Konn et al., 2011; Шульга, Пересыпкин, 2012; Reeves et al., 2014; Konn et al., 2015; McCollom et al., 2015; Разницин и др., 2018; Сорохтин и др., 2018]. Кроме этого, проводятся лабораторные эксперименты по синтезу ОВ в условиях, моделирующих гидротермальную систему или верхнюю мантию земной коры [Holm, Andersson, 2005; Fu et al., 2007; Cleaves et al., 2009; McCollom, 2013; Сонин и др., 2014; Рыженко и др., 2015; Fu et al., 2015; Сокол и др., 2017]. В ходе таких экспериментов были получены алканы, алкены, карбоновые кислоты, спирты и др. Их происхождение связывают как с термогенными процессами, так и с абиогенными (закрывающимися в восстановлении СО и СО₂ водородом, который образуется в результате серпентинизации ультраосновных

пород). В наземных гидротермальных системах ОВ изучено гораздо меньше. Тем не менее, есть фактические данные по составу ОВ в термоминеральных водах России, а также в термальных водах Европы, Азии, Северной Америки [Альтовский и др., 1962; Швец, 1973; Матусевич, 1976; Мухин и др., 1979; Исидоров и др., 1991; Bazhenova et al., 1998; Шпейзер и др., 1999; Karpati et al., 1999; Di Gioia et al., 2006; Gonzalez-Barreiro et al., 2009; Simoneit et al., 2009; Конторович и др., 2011; Абрамов, 2014; Фурсенко и др. 2014; Галимов и др., 2015; Fiebig et al., 2015; Tassi et al., 2015; Коноплева и др., 2018; Daskalopoulou et al., 2018; Украинцев, Плюснин, 2020; Nye et al., 2020; Sanchez-Avila et al., 2021]. В ходе этих исследований было изучено растворенное и дисперсное ОВ в термоминеральных водах и конденсатах пароводяной смеси из скважин различных геотермальных месторождений, а также фазово-обособленное ОВ в проявлениях нефти. Несмотря на многочисленные исследования, компонентный состав ОВ, его распределение в термальных водах разных геодинамических обстановок, вариации во времени и генезис остаются слабоизученными.

Исследование ОВ в гидротермальных системах континентальной части юга Дальнего Востока (ДВ) проводится нами (автором вместе с В.Н. Компаниченко) начиная с 2007 года. Основное внимание уделяется наиболее разнообразной и многочисленной группе органических компонентов – соединениям средней летучести. Эта группа включает в себя большинство гомологических рядов органических соединений с молекулярными массами от 50 до 500 а.е.м., представляющих интерес для генетических построений. За это время был получен большой фактический материал по составу ОВ в термальных, холодных подземных и поверхностных водах трех наиболее мощных геотермальных месторождений в этой части ДВ России – в Кульдурском, Анненском и Тумнинском термальных полях. Эти данные были опубликованы в ряде работ на русском и английском языках [Потурай, 2014; Компаниченко, Потурай, 2015; Потурай, 2017, 2018; Poturay, 2019]. Согласно полученным результатам в термальных водах вышеперечисленных гидротермальных систем установлено 151 органическое соединение средней летучести, которые относятся к 19 гомологическим рядам. Эти компоненты составляют частный биотический круговорот ОВ, утилизируясь термофильными микроорганизмами и поступая обратно в воду, в основном, в результате процессов их жизнедеятельности и деструкции. Некоторая часть ОВ образуется под воздействием высоких температур в результате химического ре-синтеза органических остатков, имеющих первичное биогенное происхождение. Наибольшего распространения в этих водах достигают предельные (n-алканы) и ароматические углеводороды (УВ), карбоновые кислоты и их эфиры, а также альдегиды и терпены.

В ходе экспедиционных работ в пределах Анненского геотермального месторождения (рис. 1) были взяты 2 партии проб воды в 2012 и 2014 годах, отобранных из эксплуатационных скважин. Однако до сих пор были использованы только данные анализов, полученных в 2014 году, согласно которым, в термальных водах Анненского месторождения установлено 72 органических компонента, относящихся к 13 гомологическим рядам, а максимального распространения достигают алканы и эфиры [Потурай, 2017]. Однако на основе этих данных была сделана только описательная характеристика состава ОВ, без глубокого анализа происхождения, распределения и вариаций состава органических соединений в исследуемых термальных водах. Результаты анализов 2012 года не публиковались и не использовались при обобщении данных по гидротермальным системам ДВ. Вместе с тем в 2012 году пробы воды были отобраны с

промежутком в 30 минут, что дает возможность проследить кратковременные изменения состава ОВ. Вовлечение данных 2012 года позволит более детально изучить состав, поведение и генезис ОВ в анненских термах, предварительно оценить кратковременные (период 30 минут) и долговременные (годы) вариации его состава и пополнить базу данных по органическим соединениям средней летучести в термальных водах ДВ. Кроме этого, в настоящей статье использованы актуальные геохимические критерии (proxies) генезиса ОВ, такие как CPI, ACL, OEP, TAR_{HC} и другие, что позволило более детально оценить происхождение органических соединений в исследуемых термальных водах.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы термальной воды были отобраны непосредственно из скважин № 2 и № 21 в сентябре 2012 и августе 2014 года. Из скважины № 2 в 2012 году пробы воды были отобраны с промежутком в 30 мин. В качестве сравнения в 2014 году были отобраны пробы холодных вод из ручья Амурчик и скважины № 30-460 (рис. 2). Пробы отбирали в бутылки из темного стекла с пришлифованной пробкой емкостью 500 мл, предварительно промытые хромовой смесью и дистиллированной водой. До анализа в лаборатории пробы хранились в холодном месте не более 2-х суток с момента отбора. Для концентрирования органических соединений использовали метод твердофазной экстракции. Твердофазную экстракцию проводили в лаборатории хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования ЧС – КЦЭМП. Качественный анализ органических соединений осуществляли методом капиллярной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией [Soniassy et al., 1994; Другов, Родин, 2002; Зенкевич, Другов, 2013; Sanchez-Avila et al., 2021] на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S в лаборатории КЦЭМП (аналитик – Рапопорт В.Л.) и Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra в лаборатории ИКАРП ДВО РАН (аналитик – Потурай В.А.). Более подробно используемую методику можно посмотреть в работе [Компаниченко, Потурай, 2015]. Были получены хроматограммы по общему ионному току (ОИТ), по которым идентифицировались органические соединения (рис. 2). 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 идентифицированного соединения были получены относительные концентрации в процентах. Сумма всех компонентов, 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.

Гидрогеохимический облик воды определяется по соотношению основных ионов. При наименовании воды в данной работе указываются сначала подчиненные ионы, а в конце – преобладающие (в названии учитываются ионы, превышающие 20 экв. %). Для отображения солевого состава в работе используется вариант формулы Курлова (табл. 1). В левой стороне приводится общая минерализация ($г/дм^3$). В нисходящем порядке приводятся все катионы (в знаменателе) и анионы (в числителе), с содержанием более 1 экв. %.

Для расшифровки молекулярно-массового распределения предельных УВ был применен ряд критериев (proxies), такие как ACL, CPI, OEP, TAR_{HC}. ACL (Average Chain Length) – это средневзвешенное значение различных длин углеродных цепей (1), где C_n – концентрация каждого n-алкана с n атомами углерода. Индекс CPI (Carbon Preference Index) – отношение нечетных алканов к четным в высокомолекулярной области (2),

индексы ОЕР (odd-to-even predominance) – отношение нечетных гомологов к ближайшим четным (3). TAR_{HC} (Terrigenous/Aquatic Ratio) – отношение характерных «растительных» гомологов к «водорослевым» или «бактериальным» (4) [Bray, Evans, 1961; Meyers, 2003; Bush, McInerney, 2013; Wang et al., 2019].

$$ACL = \frac{\sum(C_n \cdot n)}{\sum C_n}$$

(1)

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

(2)

$$OEP_n = \frac{C_{n-2} + 6C_n + C_{n+2}}{4(C_{n-1} + C_{n+1})}$$

(3)

$$TAR_{HC} = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}}$$

(4)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ

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. 1). 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. Район месторождения имеет максимальные абсолютные отметки 400–500 м и сложен, главным образом, верхнемеловыми эффузивными и туфогенно-осадочными отложениями больбинской и татаркинской свит. 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 [Гидрогеология СССР, 1971; Кулаков, 2014].

Гидрогеологическая характеристика и состав терм. Анненские источники приурочены к Сихотэ-Алинскому вулканическому поясу Сихотэ-Алинской гидрогеологической складчатой области. Выход источников располагается в узкой долине горного руч. Амурчик – правого притока р. Холодный Ключ, впадающей в озеро Гавань, которое протокой сообщается с р. Амур. На месторождении в различные годы было пробурено около двух десятков скважин (рис. 3). В настоящее время эксплуатируются скважины № 2 – глубиной 43.8 м, и № 21 – глубиной 201.6 м (рис. 4). Дебит эксплуатационных скважин в среднем около 300 м³/сут (до 650 м³/сут). Суммарный водоотбор из эксплуатационных скважин составляет около 250 м³/сут. Выход термальных вод обусловлен сочетанием благоприятных структурно-тектонических условий с достаточными ресурсами нагретых подземных вод инфильтрационного генезиса, которые поднимаются по зоне дробления за счет гидростатического давления и термолифта с глубины более 3 км [Кулаков, 2011; Кулаков, Сидоренко, 2017].

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 гидрокарбонатные натриевые с высоким содержанием кремнекислоты (от 60 до 90 мг/дм³) и фтора (2.5–3 мг/дм³), при этом до 85 % химических элементов находятся в форме свободных ионов, до 15 % в комплексах с гидрокарбонат-ионом [Гидрогеология СССР, 1971; Чудаев и др., 2008; Кулаков, 2011; Кулаков, 2014; Кулаков, Сидоренко, 2017]. В газовом составе преобладает азот воздушного происхождения с примесью других газов (СН₄, СО₂, О₂) [Брагин, Челноков, 2009]. Температура на глубине циркуляции анненских терм полученная с помощью модели Si-энтальпия составляет 165 °С (по SiO₂-геотермометру 130 °С) [Зиппа, Брагин, 2020]. Крайне низкие отношения ³He/⁴He (0.1–0.24)×10⁻⁶ говорят об отсутствии поступления глубинных эманаций в термальных водах Сихоте-Алиня. Изотопный состав кислорода (δ¹⁸O = -18,8‰) и водорода (δD = -136,1‰) вод в изученных термах указывают на то, что большинство из них имеет метеорное происхождение [Чудаев и др., 2008; Кулаков, 2011; Кулаков, Сидоренко, 2017]. Термальные воды Анненского месторождения относятся к типу слабоминерализованных азотно-щелочных кремнистых (Кульдурский тип) и показаны для лечения при болезнях системы кровообращения, нервной, костно-мышечной, эндокринной системы, болезней кожи и гинекологических заболеваний, а также для внутреннего применения как лечебно-столовые.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Органическое вещество в термальных водах. В результате проведенного исследования состава ОВ средней летучести в термальных водах Анненского месторождения установлено 98 органических соединений. Согласно классификации [Артеменко, 2002] они были отнесены к 14 гомологическим рядам. Вовлечение данных 2012 года позволило увеличить список идентифицированных компонентов в анненских термах на 26 соединений (с 72 до 98), а в континентальных термальных водах (Кульдурских, Анненских и Тумнинских) на 19 соединений (с 151 до 170). Полный список установленных соединений приведен в табл. 2. Гомологические ряды и их относительные содержания показаны на рис. 4.

Максимального распространения в исследуемых водах достигают эфиры карбоновых кислот. Этот класс органических соединений представлен 14 компонентами, доля которых во всех пробах колеблется от 21 до 60 %, со слабым преобладанием четных гомологов (содержащих четное число атомов углерода в молекуле). При этом среди них преобладают низкомолекулярные бутиловые эфиры состава C₆–C₈ (7 соединений), а максимальной концентрации достигает бутиловый эфир акриловой кислоты (бутилакрилат), доля которого колеблется от 5 до 33 %. Простые и сложные эфиры являются характерными компонентами в континентальных термальных водах. Это связано с их широким распространением в биосфере и хорошей растворимостью в воде. В работе [Украинцев, Плюснин, 2020] говорится, что основными формами миграции ОВ в термоминеральных водах Западного Забайкалья являются также простые эфиры, а среди них преобладает именно бутиловый эфир (бутиловый эфир диэтиленгликоля). В термальных водах Испании в составе ОВ также преобладают эфиры, наряду с алифатическими и ароматическими УВ, альдегидами и кетонами [Gonzalez-Barreiro et al., 2009]. Вероятно, в водовмещающих породах ОВ находится в виде битума в восстановленной форме, при взаимодействии воды с горными породами ОВ окисляется с

образованием эфиров и спиртов [Украинцев, Плюснин, 2020]. Это имеет место и в анненских термах, так как они находятся в вулканогенно-осадочных отложениях, которые, вероятно, содержат органический материал. Однако в термальных водах, заключенных в гранитах, содержащих минимальное количество ОВ, процесс окисления органики водовмещающих пород маловероятен, поэтому, например, в Кульдурских термальных водах эфиры не относятся к доминирующим соединениям [Компаниченко, Потурай, 2015]. Наличие эфиров в термальных водах также связано и с непосредственным их поступлением в результате жизнедеятельности и деструкции микроорганизмов. Среди органических соединений, выделяемых бактериями, находятся и эфиры, при этом бактериальное ОВ содержит низкомолекулярные органические соединения с длиной углеродной цепи C_6-C_{16} [Веселова и др., 2019], что зафиксировано нами в анненских источниках.

В 2012 году в исследуемых термальных водах резко доминировали азотсодержащие соединения, относительная концентрация которых достигала 54 %. К 2014 году их доля снижается до 0.2–1.5 %. Пик приходится на N-фенил-1-нафтамин, который достигает 42 %. Это соединение содержит наряду с азотом ароматическую структуру, что является характерным для термальных вод. Присутствие азотсодержащих компонентов в термальных водах, вероятно, объясняется преимущественно азотным газовым составом терм и наличием микроорганизмов функциональных групп азота (микробиологические исследования мы не проводили, но литературные данные свидетельствуют о том, что такие микроорганизмы обитают в аналогичных термальных водах Приморья и ЕАО [Калитина, 2013; Компаниченко, Потурай, 2015; Калитина и др., 2017]). Это подтверждается и тем, что в холодных водах района анненских терм органические соединения, содержащие азот, не зафиксированы [Потурай, 2017]. Такие резкие изменения в составе и относительном содержании азотсодержащих соединений (снижение относительной концентрации в 35 раз за два года), вероятно, связаны со многими процессами, в числе которых механизмы формирования вод, взаимодействия в системе вода–порода, динамика численности популяций термофильных микроорганизмов и др. 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; Шпейзер и др., 2012]. Например, исследования минеральной воды источника «Нафтуся» показали, что содержание летучих органических веществ с учетом сезонных изменений колеблется в широких пределах – от 8 до 25.6 мг/дм³, а концентрация азота органического в минеральной воде курорта «Нилова пустырь» в течение года меняется от 0.1 до 1.5 мг/дм³, то есть в 15 раз [Швец, Кирюхин, 1974]. Наши данные свидетельствуют о том, что резкие изменения в составе ОВ происходят не только в разные сезоны, но и в течение более длительного времени. При этом, химический состав анненских терм (содержание основных макро- и микрокомпонентов), остается стабильным на протяжении 150-летнего мониторинга [Кулаков, Сидоренко, 2017]. Быстроизменяющиеся параметры, которые были измерены нами на месте отбора проб (рН и температура) также остаются стабильными в 2012 и 2014 годах. Кроме этого, многие из установленных здесь азотсодержащих компонентов относятся к гетероароматическим соединениям, то есть содержащим наряду с азотом еще и циклическую структуру. Эти компоненты образуются в результате разложения погребенного органического вещества под действием высокой температуры, то есть имеют термогенное происхождение [Fekete et al., 2012]. Они являются важными продуктами раннего разложения ОВ, поэтому в пробах воды 2014 года гетероциклы уже не

установлены. Кроме этого, резкое снижение относительной концентрации и разнообразия азотсодержащих соединений (в основном за счет удаления гетероароматики) за 2 года может объясняться также микробиологической трансформацией ОБ в термальных водах и деградацией этих компонентов с образованием простых углеводов и их изомеров, разнообразие которых резко увеличилось по данным 2014 года. Известно, что устойчивость ОБ уменьшается с повышением температуры и давления. В сложных углеводородных молекулах происходит разрыв углеродных связей, в результате чего уменьшается доля УВ сложного состава и возрастает концентрация простых УВ [Сорохтин и др., 2020]. Вероятнее всего, что такие изменения в составе азотсодержащих соединений связаны с деятельностью термофильных микроорганизмов, возможно за счет снижения их численности в термальных водах в 2014 году. Однако следует отметить, этот вопрос требует дальнейшего исследования и продолжения мониторинга состава органического вещества.

Наряду с эфирами карбоновых кислот и азотсодержащими соединениями к веществам с высоким относительным содержанием можно отнести предельные (от 3 до 16 %, с максимумом – 50 % в скважине № 2 в 2014 году) и ароматические (до 17 %) УВ, а также карбоновые кислоты (до 17 %). Значимые относительные содержания демонстрируют и спирты, достигающие 9 %. Остальные ряды органических компонентов гораздо менее распространены и представлены изомерами предельных УВ, альдегидами, кетонами, терпенами, хинонами и стероидами. УВ и карбоновые кислоты достаточно широко присутствуют в горячих источниках. Они доминируют в термальных водах Венгрии, Италии, России [Karpati et al., 1999; Di Gioia et al., 2006; Компаниченко, Потурай, 2015; Потурай, 2018].

В исследуемых водах ароматические УВ представлены 10 компонентами как с одним, так и с несколькими (полициклические ароматические УВ – ПАУ) бензольными кольцами. Ароматические соединения давно признаны одними из доминирующих компонентов в термальных водах, кроме этого, гидротермальные условия благоприятны для образования низкомолекулярных ароматических соединений [McCullom et al., 2001; Tassi et al., 2015; Sanchez-Avila et al., 2021]. Ранее было установлено, что воды с температурой более 65 °С содержат большое разнообразие различных ароматических УВ, в то время как в водах с температурой ниже 50 °С эти компоненты гораздо менее распространены [Karpati et al., 1999]. Анненские термы имеют температуру на выходе 54 °С, а на глубине выше 160 °С [Зиппа, Брагин, 2020], что подтверждает этот вывод. В термальных водах ароматические УВ, вероятно, имеют термогенное происхождение, т.е. они образованы в результате действия высоких температур из органических остатков (считать их биогенными нет оснований, поскольку свободные ароматические УВ встречаются редко в природе, возможно потому, что большинство ароматических веществ токсично для живых организмов, хотя и присутствуют в некоторых микроорганизмах [Degens, 1965; Hunt, 1979; Пошибаева, 2015]). Хорошо известно, что бензол и толуол могут быть получены путем термического преобразования многих органических веществ, таких, например, как аминокислоты, каротин, ненасыщенные жирные кислоты [Degens, 1965; Marchand et al., 1994; Gonzalez-Barreiro et al., 2009]. Вообще, большая часть ароматических колец в природе связана с лигниновыми структурами, эфирными маслами и пигментами [Hunt, 1979]. Это относится к моноароматическим соединениям. ПАУ, которые также зафиксированы в анненских термах (фенантрен и изомеры фенантрена и флуорена), могут образовываться в результате преобразования осадочного ОБ [Fekete et

al., 2012]. Деградация погребенной биомассы приводит к многократному изменению состава ОВ, и основными продуктами гидротермального разложения погребенного осадочного ОВ являются газообразные УВ и как раз ПАУ [Nye et al., 2020]. При этом к реакциям, которые могут приводить к образованию ПАУ, относятся: разложение крупных органических молекул за счет разрыва связей С–С; ароматизация и поликонденсация УВ посредством реакций циклоприсоединения, полимеризации, элиминирования [Fekete et al., 2012]. Сюда же относятся реакции дегидрирование циклоалканов, дегидроциклизация алканов и циклизация ацетиленов [Sanchez-Avila et al., 2021]. Кроме этого, ряд ароматических УВ в Анненских водах имеет, по-видимому, техногенное происхождение. Это 2,4,6-три-трет-бутил фенол, 2-трет-бутил-9Н-ксантен и хлорбензол. Трет-бутильная группа редко встречается в природе, а галогенуглеводороды вообще не синтезируются живыми организмами. Однако их доля в сумме не превышает 1.5 %, и только в скважине № 21 в 2012 году достигает 6 %, хотя в 2014 году эти компоненты не встречаются вообще.

Карбоновые кислоты, спирты, альдегиды и кетоны в сумме колеблются в исследуемых водах от 3.8 до 19.1 % и представлены низкомолекулярными соединениями, состава C_6 – C_{20} . Во всех образцах установлено резкое преобладание этих веществ, содержащих четное число атомов углерода, что определенно указывает на их биогенный генезис, а максимумы приходятся на пальмитиновую и миристиновую кислоты, наиболее распространенные в живом мире. Эти соединения входят в состав всех органических классов живых организмов: белков, углеводов, липидов, смол, восков, эфирных масел и пигментов [Shorland, 1954; Hunt, 1979]. Причем наличие только низкомолекулярных гомологов свидетельствует о бактериальном генезисе. Отсутствие высокомолекулярных гомологов исключает возможность вклада наземных растений или гуминовых кислот [Gonzalez-Barreiro et al., 2009].

Основным биогенным источником хинонов (найденных в анненских термах) в ОВ почв и осадочных образований являются лигнины и дубильные вещества [Degens, 1965]. За исключением 2,6-ди-трет-бутил-хинона, занимающего от 0.9 до 2.1 % в исследуемых водах. Этот компонент, по-видимому, имеет техногенное происхождение. Терпены представлены скваленом, который является биохимическим предшественником тритерпенов – полициклических изопреноидных соединений, входящих в состав липидов высших растений [Hunt, 1979]. Стероиды также являются явно биогенными компонентами, синтезируемыми в живом мире. Отличие состава ОВ термальных вод от холодных подземных и поверхностных вод исследуемого района состоит в присутствии азотсодержащих соединений, изоалканов и алкенов только в горячих водах [Потурай, 2017].

Молекулярно-массовое распределение предельных УВ. Алканы или предельные УВ присутствуют в термальных водах и в 2012 и в 2014 году, причем их доля в составе среднелетучего ОВ составляет значительную часть (от 3 до 50 %). Среди ОВ предельные УВ представляют собой единственную группу биогенных соединений, сохраняющуюся в течение длительного геологического времени. При этом n-алканы являются прямыми органогеохимическими маркерами, т.к. образуются путем прямого наследования биохимических структур продуцентов ОВ из различных источников растительного и животного происхождения [Wang et al., 2019], что дает возможность уверенно определить генезис ОВ, который в данном случае будет биогенным. Происхождение УВ также может быть связано с термогенными процессами (т.е. преобразование органических остатков под действием высоких температур) и результатом поликонденсационных реакции при

восстановлении оксидов углерода водородом. Например, поликонденсационные реакции могут идти по широко известному синтезу Фишера-Тропша [Fisher, Tropsh, 1923] или Кельбея-Энгельгардта [Köbel, Engelhardt, 1951] (ФТТ-реакции). Многочисленные лабораторные эксперименты, проведенные в гидротермальных условиях, продемонстрировали возможность абиогенного синтеза углеводородов [McCollom, Simoneit, 1999; Rushdi, Simoneit, 2001; Foustoukos, Seyfried, 2004]. Однако, в результате абиогенного синтеза молекулярно-массовое распределение алканов описывалось бы классическим уравнением Андерсона-Шульца-Флори (АШФ-распределение) [Глебов и Клигер, 1994; Баренбаум, 2013], т.е. профиль предельных УВ имел бы вид плавной кривой, которая характеризует последовательное снижение концентрации гомологов с ростом числа углеродных атомов.

Профили распределения алканов в исследуемых водах представлены на рис. 5. Рассчитанные критерии распределения УВ и геохимические индексы приведены в табл. 3. В термальной воде из скважины № 2 в 2012 году максимум приходится на ундекан $n\text{-C}_{11}$. Это характерный бактериальный алкан. Бактерии синтезируют низкомолекулярные нечетные гомологи $n\text{-C}_7$, $n\text{-C}_9$, $n\text{-C}_{11}$, $n\text{-C}_{13}$ и $n\text{-C}_{15}$ с максимумом на $n\text{-C}_9$ и $n\text{-C}_{11}$ и практически не синтезируют четные гомологи $n\text{-C}_8$, $n\text{-C}_{10}$, $n\text{-C}_{12}$ и $n\text{-C}_{14}$ [Пошибаева, 2015]. В скважине № 2 в 2012 году низкомолекулярные гомологи достигают 100 % (рис. 6) (ACL 13.4), при этом в этой фракции преобладают как раз нечетные гомологи (отношение нечетных к четным от 1.6 до 2.6), что указывает на бактериальный генезис основной части УВ здесь. Большинство геохимических индексов рассчитать не удалось, так как в пробе отсутствуют высокомолекулярные гомологи. Ситуация меняется в 2014 году, максимум уже приходится на $n\text{-C}_{28}$, а низкомолекулярные алканы занимают всего 10 %, при отсутствии дискриминации по четности-нечетности. Здесь начинают резко преобладать высокомолекулярные гомологи (ACL 31.9, TA_{HC} 45.5). При таком преобладании длинноцепочечных УВ, геохимические индексы ($\text{OEP}_{23, 25, 27, 29}$ и CPI) близки к единице, что говорит в пользу химического ре-синтеза органических остатков биогенного (преимущественно растительного) происхождения, т.е. основная часть алканов в термальной воде из скважины № 2 в 2014 году имеет термогенный генезис.

В термальной воде из скважины № 21 в обоих годах опробования максимум приходится на $n\text{-C}_{11}$. В 2012 году, также как и для скважины № 2, алканы имеют бактериальный генезис, т.к. наблюдается присутствие только короткоцепочечных УВ, при доминировании нечетных гомологов. В 2014 году доля коротко- и длинноцепочечных алканов примерно одинакова ($\text{C}_{22}^-/\text{C}_{23}^+ = 1$), при этом в низкомолекулярной области алканы имеют бактериальный генезис ($\text{нч/ч} = 3.9$; $\text{OEP}_{17} = 3.2$), а в высокомолекулярной области – термогенный (значения $\text{OEP}_{23, 25, 27, 29}$ и CPI близки к единице).

Примечателен тот факт, что в холодных водах района анненских терм, максимумы в высокомолекулярной области приходятся на $n\text{-C}_{25}$ и $n\text{-C}_{27}$, наиболее характерные для мхов ($n\text{-C}_{25}$) и высших растений ($n\text{-C}_{27}$), а индекс CPI равен 2.4 при преобладании высокомолекулярных гомологов, что свидетельствует о растительном происхождении ОВ здесь [Потурай, 2017].

Вариации состава ОВ. Для детального рассмотрения вариаций состава ОВ в анненских термах, был произведен отбор проб термальной воды из скважины № 2 с периодом в 30 минут в 2012 году. В составе ОВ не произошло больших изменений, однако, наблюдается незначительное уменьшение доли предельных и ароматических УВ, азотсодержащих соединений, хинонов и увеличения относительного содержания

карбоновых кислот и их эфиров. Остальные гомологические ряды органических соединений не претерпели в своем составе и в относительных содержаниях видимых изменений. За длительный период (2 года) вариации состава ОВ становятся более заметными. В скважине № 2 резкий скачок вверх демонстрируют алканы (с 3 до 50 %), а резкое снижение наблюдается у азотсодержащих компонентов (с 53.7 до 0.2 %), причины которого были обсуждены выше. Также наблюдается небольшое снижение ароматических УВ, эфиров и альдегидов. К органическим соединениям, которые появились в 2014 году, относятся изомеры предельных УВ, спирты, кетоны и стероиды. В скважине № 21 за 2 года также произошло увеличение доли алканов и эфиров и снижение ароматических УВ, карбоновых кислот и азотсодержащих соединений. Подобная картина наблюдалась нами и в Кульдурском геотермальном месторождении, где кратковременные периоды характеризуются незаметными флуктуациями состава ОВ, а долговременные – довольно сильными колебаниями [Компаниченко, Потурай, 2015]. Однако в кульдурских термах резкие колебания состава ОВ за длительный период связаны с увеличением разнообразия ОВ, вызванного притоком биогенного ОВ, а в анненских термах вариации инициированы, наоборот, увеличением доли алканов термогенного генезиса и снижении доли азотсодержащих соединений, что связано, вероятно, с деятельностью термофильных микроорганизмов в исследуемых термальных водах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования состава ОВ средней летучести в термальных водах Анненского месторождения, проведенного в 2012–2014 г., установлено 98 органических соединений, относящихся к 14 гомологическим рядам. Максимального распространения имеют эфиры карбоновых кислот (14 компонентов) достигающие 60 %. Их происхождение связано с окислением битумов водовмещающих пород при контакте с термами и бактериальной деятельностью. К доминирующим соединениям также относятся предельные (от 3 до 16 %, с максимумом – 50 %), ароматические (до 17 %), азотсодержащие УВ (1.5–54 %) и карбоновые кислоты (до 17 %). При этом ароматические и гетероароматические (часть азотсодержащих соединений) УВ имеют термогенное происхождение (т.е. образовались из биогенных органических остатков под действием высоких температур). Остальные гомологические ряды органических соединений гораздо менее распространены и имеют, вероятно, биогенный генезис, за исключением предположительно техногенных компонентов (2,4,6-три-трет-бутил фенол, хлорбензол, 2-трет-бутил-9Н-ксантен, диэтилтолуамид и 2,6-ди-трет-бутил-хинон), доля которых в среднем не превышает 5 %.

Особенности молекулярно-массового распределения УВ в термальных водах и рассчитанные геохимические индексы (CPI, ACL, OEP, TAR_{HC}) свидетельствует о двух процессах, протекающих в термальных водах: 1) высокомолекулярные алканы образуются в результате химического ре-синтеза биогенного ОВ под действием высоких температур (ACL 31.9; TAR_{HC} 45.5; OEP_{23, 25, 27, 29} и CPI – 0.8–1.2); 2) низкомолекулярные гомологи имеют бактериальный генезис (ACL 13.4; отношение нечетных к четным – 1.6–2.6).

Кратковременные вариации состава ОВ (период 30 минут) характеризуются незаметными флуктуациями, а долгосрочные (период 2 года) – довольно сильными колебаниями состава ОВ, вызванными увеличением доли алканов термогенного генезиса и снижением доли азотсодержащих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абрамов В.Ю. Формирование органического химического состава углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений // Разведка и охрана недр, 2014, № 5, с. 47–51.

Альтовский М.Е., Быкова Е.Л., Кузнецова З.И., и др. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессе нефтеобразования. М., Гостоптехиздат, 1962, 295 с.

Артеменко А.И. Органическая химия: учебник для строительной специальности вузов. 5-е изд., испр. М., Высш. Шк., 2002, 559 с.

Баренбаум А.А. Решение проблемы происхождения нефти и газа на основе биосферной концепции нефтегазообразования // Уральский геологический журнал, 2013, № 1, с. 3–27.

Брагин И.В., Челноков Г.А. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня. Газовый аспект // Вестник ДВО РАН, 2009, № 4, с. 147–151.

Веселова М.А., Плюта В.А., Хмель И.А. Летучие вещества бактерий: структура, биосинтез, биологическая активность // Микробиология, 2019, т. 88, № 3, с. 272–287.

Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалева 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.

Геологическая карта Хабаровского края и Амурской области. Масштаб 1:5000000 / Гл. ред. Л.И. Красный. Л., ВСЕГЕИ, 1986.

Гидрогеология СССР. Т. 23. Хабаровский край и Амурская область. М., Недра, 1971, 514 с.

Глебов Л.С., Клигер Г.А. Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша // Успехи химии, 1994, т. 63, № 2, с. 192–202.

Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб., «Анатолия», 2002, 755 с.

Зенкевич И.Г., Другов Ю.С. Основы газохроматографической идентификации органических загрязнителей природной среды // Журнал аналитической химии, 2013, т. 68, № 10, с. 940–956.

Зиппа Е.В., Брагин И.В. Оценка температуры азотных термальных вод на глубине циркуляции, Сихотэ-Алинь // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы четвертой Всеросс. конф. с международ. участием. Улан-Удэ, Изд-во БНЦ СО РАН, 2020, с. 61–64.

Исидоров В.А., Зенкевич И.Г., Карпов Г.А. Летучие органические соединения в парогазовых выходах некоторых вулканов и гидротермальных систем Камчатки // Вулканология и сейсмология, 1991, № 3, с. 19–25.

Калитина Е.Г. Микроорганизмы термальных вод Приморья как индикаторы антропогенного загрязнения // Вестник Оренбургского государственного университета, 2013, № 10 (159), с. 136–138.

Калитина Е.Г., Харитоновна 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.

Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения // Тихоокеанская геология, 2015, т. 34, № 4, с. 96–107.

Коноплева И.В., Власова Л.Н., Немченко Т.Н. Исследование генезиса нефтей Восточной Камчатки по углеводородам-биомаркерам // Геохимия, 2018, № 7, с. 709–717.

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.

Кулаков В.В. Геохимия подземных вод Приамурья. Хабаровск, ИВЭП ДВО РАН, 2011, 254 с.

Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология, 2014, т. 33, № 5, с. 66–79.

Кулаков В.В., Сидоренко С.В. Минеральные воды и лечебные грязи Приамурья. Хабаровск, Изд-во ДВГМУ, 2017, 474 с.

Матусевич В.М. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М., Недра, 1976, 157 с.

Мухин Л.М., Бондарев В.Б., Вакин Е.А. Ильюхина И.И., Калиниченко В.И., Милехина Е.И., Сафонова Э.Н. Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки // Доклады академии наук СССР, 1979, т. 244, № 4, с. 974–977.

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.

Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Анненского геотермального месторождения (Дальний Восток) // Геохимия, 2017, № 4, с. 372–380.

Потурай В.А. Органическое вещество в гидротермальных системах разных типов и обстановки // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов, 2018, т. 329, № 11, с. 6–16.

Пошибаева А.Р. Биомасса бактерий как источник углеводов нефти: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. М., 2015, 124 с.

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.

Рыженко Б.Н., Сидкина Е.С., Черкасова Е.В. Термодинамическое моделирование систем «порода–вода» с целью оценки их способности к генерации углеводов // Геохимия, 2015, № 9, с. 842–854.

Сокол А.Г., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Соболев Н.В. Синтез углеводов при конверсии CO₂ флюида водородом: экспериментальное моделирование при 7,8 ГПа и 1350°C // Доклады академии наук, 2017, т. 477, № 6, с. 699–703.

Сонин В.М., Бульбак Т.А., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Синтез тяжелых углеводов при температуре и давлении верхней мантии Земли // Доклады академии наук, 2014, т. 454, № 1, с. 84–88.

Сорохтин Н.О., Лобковский Л.И., Семилетов И.П. Глубинный цикл углерода и формирование abiогенных углеводов // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов, 2018, т. 329, № 8, с. 156–173.

Сорохтин Н.О., Лобковский Л.И., Козлов Н.Е. Коромантийный цикл углерода и происхождение abiогенных углеводов // Океанология, 2020, т. 60, № 2, с. 281–292.

Украинцев А.В., Плюснин А.М. Алифатические углеводороды углекислых минеральных и азотных термальных вод Западного Забайкалья // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы четвертой Всеросс. конф. с международ. участием. Улан-Удэ, Изд-во БНЦ СО РАН, 2020, с. 179–183.

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.

Чудаев О.В., Чудаева В.А., Брагин И.В. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология, 2008, т. 27, № 6, с. 73–81.

- Швец В.М. Органические вещества подземных вод. М., Недра, 1973, 192с.
- Швец В.М., Кирюхин В.К. Органические вещества в минеральных лечебных водах // Бюл. МОИП. Отделение геологии, 1974, т. 6, с. 83–96.
- 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.
- Шпейзер Г.М., Макаров А.А., Родионова В.А., Минеева Л.А. Шумацкие минеральные воды // Известия Иркутского государственного университета, 2012, т. 5, № 1, с. 293–309.
- 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.
- Aubrey A., Cleaves H., Bada J. The role of submarine hydrothermal systems in the synthesis of amino acids // *Origins Life Evol. Biosphere*, 2009, v. 39, p. 91–108.
- 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.
- Bray E.E., Evans E.D. Distribution of n-paraffines as a clue to recognition of source beds // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, v. 22, № 1, p. 2–15.
- Bush R.T., McInerney F.A. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v. 117, p. 161–179.
- Cleaves H.J., Aubrey A.D., Bada J.L. An evaluation of critical parameters for abiotic peptide synthesis in submarine hydrothermal systems // *Origins Life Evol. Biosphere*, 2009, v. 39, p. 109–126.
- Daskalopoulou K., Calabrese S., Grassa F., Kyriakopoulos K., Parello F., Tassi F., D'Alessandro W. Origin of methane and light hydrocarbons in natural fluid emissions: A key study from Greece // *Chem. Geol.*, 2018, v. 479, p. 286–301.
- Degens E.T. *Geochemistry of sediments: a brief survey*. New Jersey, Prentice-Hall, 1965, 342 p.
- Di Gioia M.L., Leggio A., Le Pera A., Liguori A., Perri F. Occurrence of organic compounds in the thermal sulphurous waters of Calabria, Italy // *Chromatographia*, 2006, v. 63, p. 585–590.
- Fekete J., Sajgó C., Kramarics Á., Eke Z., Kovács K., Kárpáti Z. Aquathermolysis of humic and fulvic acids: Simulation of organic matter maturation in hot thermal waters // *Org. Geochem.*, 2012, v. 53, p. 109–118.
- Fiebig J., Hofmann S., Tassi F., D'Alessandro W., Vaselli O., Woodland A.B. Isotopic patterns of hydrothermal hydrocarbons emitted from Mediterranean volcanoes // *Chem. Geol.*, 2015, v. 396, p. 152–163.
- Fischer F., Tropsch H. The preparation of synthetic oil mixtures (synthol) from carbon monoxide and hydrogen // *Brennstoff-Chemie*, 1923, v. 4, p. 276–285.
- Foustoukos D.I., Seyfried W.E. Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: the role of chromium-bearing cat-alysts // *Science*, 2004, v. 304, p. 1002–1004.
- 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 // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 1982–1998.
- Fu Q., Socki R.A., Niles P.B. Evaluating reaction pathways of hydrothermal abiotic organic synthesis at elevated temperatures and pressures using carbon isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, v. 154, p. 1–17.
- Gonzalez-Barreiro C., Cancho-Grande B., Araujo-Nespereira P., Cid-Fernandez J.A., Simal-Gandara J. Occurrence of soluble organic compounds in thermal waters by ion trap mass detection // *Chemosphere*, 2009, № 75, p. 34–47.

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.

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.

Hunt J.M. *Petroleum geochemistry and geology*. San Francisco, W.H. Freeman and Company, 1979, 617 p.

Karpati Z., Sajgo Cs., Veto I., Klopp G., Horvath I. Organic matter in thermal waters of the Pannonian Basin – a preliminary report on aromatic compounds // *Org. Geochem.*, 1999, v. 20, p. 701–712.

Klevenz V., Sumoondur A., Ostertag-Henning C., Koschinsky A. Concentrations and distributions of dissolved amino acids in fluids from Mid-Atlantic Ridge hydrothermal vents // *Geochem J.*, 2010, v. 44, p. 387–397.

Kölbel H., Engelhardt F. // *Brennstoff-Chem.*, 1951, v. 32, p. 150.

Konn C., Charlou J.L., Donval J.P., Holm N.G., Dehairs F., Bouillon S. Hydrocarbons and oxidised organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents // *Chem. Geol.*, 2009, v. 258, p. 299–314.

Konn C., Testemale D., Querellou J., Holm N.G., 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.

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.

Lang S.Q., Butterfield D.A., Schulte M., Kelley D.S., Lilley M.D. Elevated concentrations of formate, acetate and dissolved organic carbon found at the Lost City hydrothermal field // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 941–952.

Loison A., Dubant S., Adam P., Albrecht P. Elucidation of an iterative process of carbon-carbon bond formation of prebiotic significance // *Astrobiology*, 2010, v. 10, p. 973–988.

Marchand M., Termonia M., Caprais J.C., Wybauw M. Purgue and trap GC-MS analysis of volatile organic compounds from the Guaymas Basin hydrothermal site (Gulf of California) // *Analisis*, 1994, v. 22, p. 326–331.

McCollom T.M., Simoneit B.R.T. Abiotic formation of hydrocarbons and oxygenated compounds during thermal decomposition of iron oxalate // *Orig. Life. Evol. Biosph.*, 1999, v. 29, p. 167–186.

McCollom T.M., Seewald J.S., Simoneit B.R.T. Reactivity of monocyclic aromatic compounds under hydrothermal conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2001, v. 65, p. 455–468.

McCollom T.M. Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2013, v. 75, p. 467–494.

McCollom T.M., Seewald J.S., German C.R. Investigation of extractable organic compounds in deep-sea hydrothermal vent fluids along the Mid-Atlantic Ridge // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, v. 156, p. 122–144.

Meyers P.A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes // *Org. Geochem.*, 2003, v. 34, p. 261–289.

Nye J.J., Shock E.L., Hartnett H.E. A novel PARAFAC model for continental hot springs reveals unique dissolved organic carbon compositions // *Org. Geochem.* 2020, v. 141, 103964.

Poturay V.A. Alkanes in a number of hydrothermal systems of the Russian Far East // *E3S Web of Conferences*, 2019, v. 98, 02008.

Reeves E.P., McDermott J.M., Seewald J.S. The origin of methanethiol in midocean ridge hydrothermal fluids // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2014, v. 111, p. 5474–5479.

Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. Lipid formation by aqueous Fischer-Tropsch-type synthesis over a temperature range of 100 to 400 °C // *Orig. Life Evol. Biosph.*, 2001, v. 31, p. 103–118.

Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. Condensation reactions and formation of amides, esters, and nitriles under hydrothermal conditions // *Astrobiology*, 2004, v. 4, p. 211–224.

Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. Abiotic condensation synthesis of glyceride lipids and wax esters under simulated hydrothermal conditions // *Origins Life Evol. Biosphere*, 2006, v. 36, p. 93–108.

Sanchez-Avila J.I., Garcia-Sanchez B.E., Vara-Castro G.M., Kretzschmar T. Distribution and origin of organic compounds in the condensates from a Mexican high-temperature geothermal field // *Geothermics*, 2021, v. 89, 101980.

Shorland F.B. Occurrence of fatty acids with uneven-numbered carbon atoms in natural fats // *Nature*, 1954, № 174, p. 603.

Simoneit B.R.T. Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview // *Adv. Space Res.*, 2004, v. 33, № 1, p. 88–94.

Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka // *Appl. Geochem.*, 2009, v. 24, p. 303–309.

Soniassy R., Sandra P., Schlett C. Water analysis: Organic micropollutants. Germany, Hewlett-Packard Company, 1994, 278 p.

Tassi F., Venturi S., Cabassi J., Capecchiacci F., Nisi B., Vaselli O. Volatile organic compounds (VOCs) in soil gases from Solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy): geogenic source(s) vs. Biogeochemical processes // *Appl. Geochem.*, 2015, v. 56, p. 37–49.

Wang B., Yang J., Jiang H., Zhang G., Dong H. Chemical composition of n-alkanes and microbially mediated n-alkane degradation potential differ in the sediments of Qinghai-Tibetan lakes with different salinity // *Chem. Geol.*, 2019, v. 524, p. 37–48.

ПОДРИСУНОЧНЫЕ ПОДПИСИ

Рис. 1. Обзорная карта с местоположением анненских термальных вод и схематическая геологическая карта, по [Геологическая карта Хабаровского края и Амурской области, 1986] с изменениями:

1 – четвертичные отложения; 2 – неогеновые отложения; 3 – палеогеновые отложения; 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, габбродииориты, монцониты (8); 9 – разломы; 10 – Анненское месторождения термальных вод.

Рис. 2. Хроматограммы по ОИТ Анненских термальных вод. Полная временная развертка хроматограмм – 50 мин; показаны участки 6–40 мин (2012 г.) и 6–45 мин (2014г.). Номера пиков соответствуют порядковому номеру соединения в табл. 2. Шкала интенсивности ионного тока хроматомасс-спектрометра на хроматограммах приведена в условных единицах.

Рис. 3. Геологическая схема (а) и гидрогеологический разрез Анненского месторождения термальных вод (б), по [Кулаков, 2014] с изменениями. В правом нижнем углу геологической схемы 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 больбинской свиты (андезиты); 4 – тектонические нарушения: а – выходящие на поверхность, б – перекрытые аллювиальными отложениями); 5 – гидрогеологические скважины и их номера: а – эксплуатационная, б – разведочная; б – на разрезе скважины, вверху их номер, внизу глубина в метрах; 7 – изотермы подземных вод, °С (а – на 1962 г., б – на 2012 г.); 8 – путь разгрузки термальных вод (жерло) в пределах зоны тектонического нарушения; 9 – Анненское термальное поле. Линия АБ на геологической схеме – линия гидрогеологического разреза.

Рис. 4. Гомологические ряды органических соединений в Анненских термальных водах:

1 – алканы; 2 – изоалканы, диоксаалканы, алкены; 3 – ароматические углеводороды; 4 – карбоновые кислоты; 5 – эфиры; 6 – спирты; 7 – альдегиды и кетоны; 8 – азотсодержащие соединения; 9 – терпены, хиноны и стероиды.

Рис. 5. Графики распределения n-алканов в Анненских термальных водах.

Табл. 1. Краткая характеристика опробованных водопунктов Анненского месторождения.

| Место отбора проб воды | Глубина скважин, м | Т, °С | рН | Формула Курлова |
|-------------------------------|---------------------------|--------------|-----------|--|
| скважина № 2 | 43,8 | 54 | 9 | $M0.3 \frac{(CO_3 + HCO_3)71SO_4 17Cl 7F4}{(Na + K)96 Ca4}$ |
| скважина № 21 | 201,6 | 54 | 9 | $M0.3 \frac{(CO_3 + HCO_3)70 SO_4 18Cl 7F4}{(Na + K)96 Ca3}$ |

Примечание. [Формула Курлова](#) приводится по данным [Кулаков, 2011, Кулаков, 2014, Кулаков, Сидоренко, 2017].

Табл. 2. Органические соединения, идентифицированные в экстракте Анненских термальных вод.

| № п/п | Наименование компонента | точка отбора* | № п/п | Наименование компонента | точка отбора* |
|--------------|--------------------------|---------------|----------------------------|---|---------------|
| Алканы | | | Алкены | | |
| 1 | нонан | 2 | 37 | алкен | 5 |
| 2 | декан | 2, 4, 5 | Ароматические углеводороды | | |
| 3 | ундекан | 1–5 | 38 | 2 - (1-фенил) - Фенол | 1 |
| 4 | додекан | 3 | 39 | 4 - (1-фенил) - Фенол | 1, 2 |
| 5 | тридекан | 3–5 | 40 | 2-(1-фенилэтил)-фенол | 3 |
| 6 | тетрадекан | 1, 3–5 | 41 | 4-(1-фенилэтил) фенол | 3 |
| 7 | гексадекан | 1, 3 | 42 | 2,4,6-три-трет-бутил фенол | 3 |
| 8 | гептадекан | 1, 3–5 | 43 | хлорбензол | 4 |
| 9 | октадекан | 5 | 44 | фенантрен | 1-3 |
| 10 | нонадекан | 5 | 45 | 8,9-дигидро-4н-циклопентан фенантрен | 1, 3 |
| 11 | эйкозан | 4, 5 | 46 | 2,7-бис-(1-гидроксиэтил)- Флуорен | 1-3 |
| 12 | генэйкозан | 4, 5 | 47 | 2-трет-бутил-9Н-ксантен | 1-3 |
| 13 | докозан | 4, 5 | Карбоновые кислоты | | |
| 14 | трикозан | 4, 5 | 48 | гексановая кислота | 4, 5 |
| 15 | тетракозан | 4, 5 | 49 | нонановая кислота | 4, 5 |
| 16 | пентакозан | 4, 5 | 50 | декановая кислота | 4, 5 |
| 17 | гексакозан | 4, 5 | 51 | ундекановая кислота | 2, 3 |
| 18 | гептакозан | 4, 5 | 52 | додекановая кислота | 2–5 |
| 19 | октакозан | 4, 5 | 53 | тридекановая кислота | 2, 3 |
| 20 | нонакозан | 4, 5 | 54 | тетрадекановая кислота | 2–5 |
| 21 | триаконтан | 4, 5 | 55 | пентадекановая кислота | 3, 5 |
| 22 | гентриаконтан | 4, 5 | 56 | гексадекановая кислота | 2–5 |
| 23 | дотриаконтан | 4, 5 | 57 | абиетиновая кислота | 3 |
| 24 | тритриаконтан | 4 | Эфиры | | |
| 25 | тетратриаконтан | 4 | 58 | бутилацетат | 1, 2, 4 |
| 26 | пентатриаконтан | 4 | 59 | <i>n</i> -бутиловый эфир | 1–5 |
| Изоалканы | | | 60 | бутилакрилат | 1–5 |
| 27 | изоалкан C ₂₇ | 4 | 61 | бутилпропаноат | 1–5 |
| 28 | изоалкан C ₂₈ | 4 | 62 | бутилбутаноат | 1–5 |
| 29 | изоалкан C ₂₈ | 4 | 63 | пропилгептил эфир | 1–3 |
| 30 | изоалкан C ₂₉ | 4 | 64 | диизобутиладипат | 1, 3 |
| 31 | изоалкан C ₂₉ | 4 | 65 | ацеталь | 1–3 |
| 32 | изоалкан | 4, 5 | 66 | метил 9-оксононаноат | 4, 5 |
| 33 | изоалкан | 4, 5 | 67 | метил-дигидрожасминат | 4, 5 |
| 34 | изоалкан C ₂₇ | 4 | 68 | метил стеарат | 4, 5 |
| Диоксаалканы | | | 69 | дибутилдекандикарбоноат | 4, 5 |
| 35 | диоксаалкан | 4, 5 | 70 | метилпальмитат | 5 |
| 36 | диоксаалкан | 4, 5 | 71 | изопропил пальмитат | 5 |

Примечание. * 1 – скважина № 2, 2012 г.; 2 – скважина № 2, 2012 г. (через 30 минут); 3 – скважина № 21; 4 – скважина № 2, 2014 г.; 5 – скважина № 21, 2014г. **Жирным** шрифтом выделены соединения – возможные загрязнители, *курсивом* – соединения, встречающиеся во всех проанализированных экстрактах. Газовая хроматомасс-спектрометрия; лаборатория КЦМП, аналитик – Рапопорт В.Л.; лаборатория ИКАРП ДВО РАН, аналитик – Потурай В.А.

Табл. 2 (окончание). Органические соединения, идентифицированные в экстракте Анненских термальных вод.

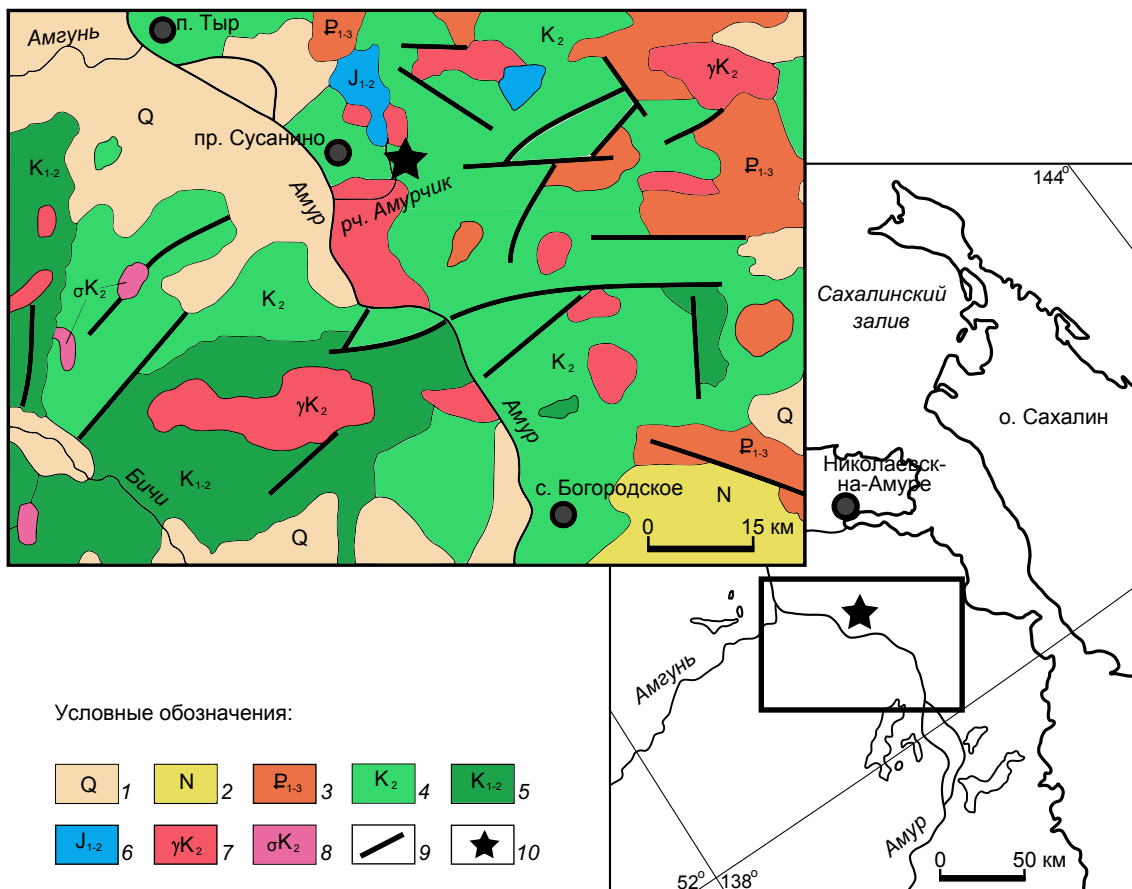
| № п/п | Наименование компонента | точка отбора* | № п/п | Наименование компонента | точка отбора* |
|---------------------------|----------------------------------|---------------|----------|---|---------------|
| Спирты | | | 85 | бензотиазол | 1–3 |
| 72 | 2-этилгексанол | 4, 5 | 86 | диэтилтолуамид (ДЭТА) | 1 |
| 73 | алкил-диоксан-метанол | 4, 5 | 87 | 6-амино-2-метил-4-пиримидинон | 1, 3 |
| 74 | алкил-диоксан-метанол | 4, 5 | 88 | 2 - (1,1-диметилэтил) -1,2,3,4-тетрагидро- Акридин 9-амин | 1–3 |
| 75 | алкил-диоксан-метанол | 4, 5 | 89 | 2 - (п-метоксифенил)-5-метил-3-индазолинон | 1–3 |
| 76 | алканол | 4, 5 | 90 | N-фенил-1-нафталамин | 1–3 |
| 77 | 1-(2-бутоксипропанол)этанол | 5 | 91 | амид | 4, 5 |
| 78 | алканол | 5 | 92 | N,N-диметил-1-гептадеканамин | 5 |
| Альдегиды | | | 93 | нонадеканамида | 5 |
| 79 | нонаналь | 1–5 | Терпены | | |
| 80 | деканаль | 1–5 | 94 | скавален | 1–5 |
| 81 | додеканаль | 5 | Хиноны | | |
| 82 | тетрадеканаль | 5 | 95 | 2,6-ди-трет-бутил-хинон | 1–3 |
| Кетоны | | | 96 | 2-Анилино-1,4-нафтохинон | 1–3 |
| 83 | триметил-2-пентадеканон, 6,10,14 | 4, 5 | Стероиды | | |
| Азотсодержащие соединения | | | 97 | стероид | 4, 5 |
| 84 | 2-гидрокси-бензонитрил | 1 | 98 | стероид | 5 |

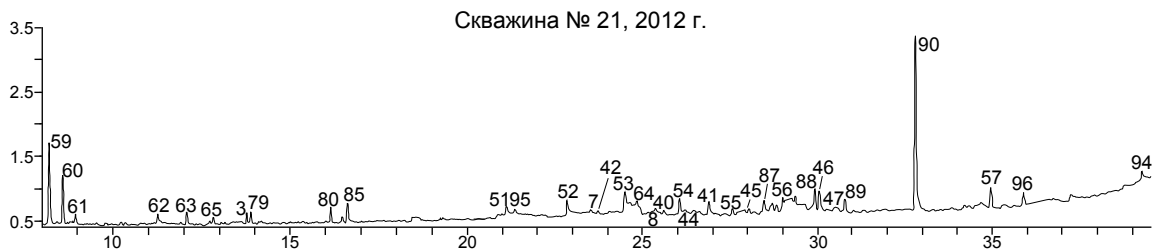
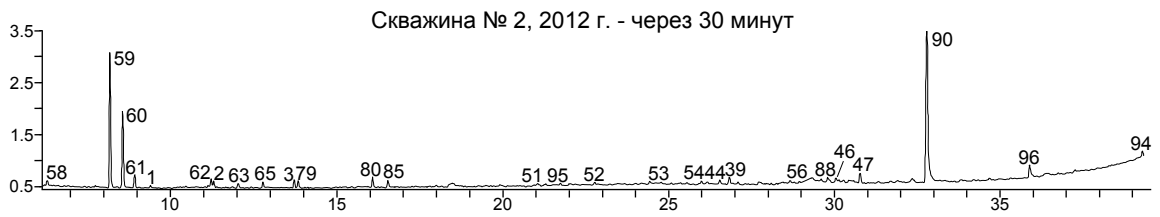
Примечание. * 1 – скважина № 2, 2012 г.; 2 – скважина № 2, 2012 г. (через 30 минут); 3 – скважина № 21; 4 – скважина № 2, 2014 г.; 5 – скважина № 21, 2014г. **Жирным** шрифтом выделены соединения – возможные загрязнители, *курсивом* – соединения, встречающиеся во всех проанализированных экстрактах. Газовая хроматомасс-спектрометрия; лаборатория КЦМП, аналитик – Рапопорт В.Л.; лаборатория ИКАРП ДВО РАН, аналитик – Потурай В.А.

Табл. 3. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в термальных водах Анненского месторождения.

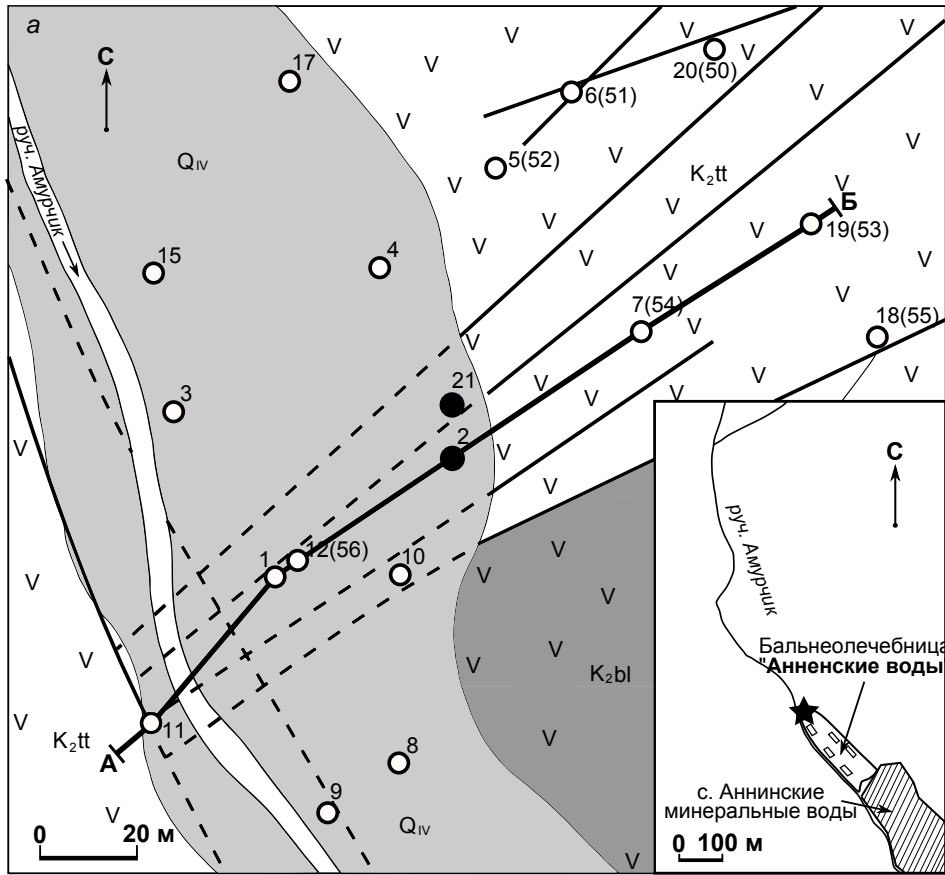
| Критерии распределения Proxies | Скважина № 2 | | | Скважина № 21 | |
|-----------------------------------|--------------|------------------|----------|---------------|----------|
| | 2012г. | 2012г./30 мин | 2014г. | 2012г. | 2014г. |
| C_{max} | C_{11} | C_{11} | C_{28} | C_{11} | C_{11} |
| $\sum n-C_9-C_{14}$, % | 61,2 | 100 | 7.2 | 78 | 40 |
| нч/ч C_9-C_{14} | 5.7 | 1.6 | 1.8 | 3.6 | 8 |
| $\sum n-C_9-C_{22}$, % | 100 | 100 | 10.1 | 100 | 49.1 |
| нч/ч C_9-C_{22} | 2.6 | 1.6 | 1.3 | 2.1 | 3.9 |
| $\sum n-C_{15}, C_{17}, C_{19}$ % | 1.2 | — | 0.6 | 6.8 | 2 |
| фитопланктон, водоросли | | | | | |
| $\sum n-C_{21}, C_{23}, C_{25}$ % | — | — | 13.5 | — | 15.5 |
| водоросли, мхи | | | | | |
| $\sum n-C_{27}, C_{29}, C_{31}$ % | — | — | 27.3 | — | 13.3 |
| растения | | | | | |
| C_{22}^-/C_{23}^+ | — | — | 0.1 | — | 1 |
| OEP ₁₅ | — | — | — | — | — |
| OEP ₁₇ | 0.9 | — | — | 0.7 | 3.2 |
| OEP ₁₉ | — | — | — | — | 0.9 |
| OEP ₂₃ | — | — | 1 | — | 1.2 |
| OEP ₂₅ | — | — | 1 | — | 1 |
| OEP ₂₇ | — | — | 0.8 | — | 0.9 |
| OEP ₂₉ | — | — | 0.8 | — | 0.9 |
| TAR _{HC} | — | — | 45.5 | — | 7.7 |
| ACL | 13.4 | 10.3 | 31.9 | 12.6 | 19.7 |
| CPI | — | — | 0.9 | — | 1 |

Примечание. C_{22}^-/C_{23}^+ – отношение низкомолекулярных алканов (до n-C₂₂) к высокомолекулярным гомологам (от n-C₂₃); нч/ч – отношение нечетных углеводородов к четным. «—» – критерий не рассчитан из-за отсутствия гомологов в экстракте.





Время удерживания, мин



- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9

б

