

Работы молодых ученых

УДК 543.38 (571.621)

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ РАЙОНА КУЛЬДУРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД, ДАЛЬНИЙ ВОСТОК РОССИИ

© 2013 В.А. Потурай

*Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН, Биробиджан, 679000,
e-mail: poturay85@yandex.ru*

В статье изложены результаты исследования органического вещества в термальных, поверхностных и холодных подземных водах Кульдурского района, проведенного в 2010-2012 гг. Приведены данные по содержанию общего, растворенного и взвешенного углерода органического. Установлено, что максимальные его содержания наблюдаются в воде из скважин 3-87 и 3-51 и р. Кульдур. Проведен анализ водорастворимых умеренно летучих органических соединений в исследуемых водах. Установлены разнообразные органические соединения, относящиеся к 14 гомологическим рядам. Характерными гомологами являются нормальные алканы, карбоновые кислоты и ароматические углеводороды.

Ключевые слова: термальная вода, органическое вещество, алканы.

ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество является неотъемлемым компонентом природных вод, генетически связано с ними и является показателем происходящих в них процессов (Левшина, 2010). В настоящее время большое внимание уделяется анализу органического вещества в гидротермальных системах. Проведено множество экспериментов поведения органических соединений в природных и модельных гидротермальных условиях, большинство из которых обобщены в обзорных работах (Holm, Andersson, 2005; Simoneit, 2004). Согласно полученным результатам, углеводороды, липиды и простые аминокислоты (или их предшественники) могут быть синтезированы и достаточно устойчивы в высокотемпературных водных условиях (100-300°C). Преимущественно органические соединения рассматриваются в гидротермальных системах на дне океанов. Такие работы проводятся также в водах наземных термальных полей и в лабораториях, моделирующих гидротермальные условия. В основном, определение соединений органической природы

связано с решением вопроса о генезисе нефти и оценке влияния их на здоровье человека. Эти исследования имеют также значение для региональной экологии и для решения проблемы происхождения жизни. Данные об органическом веществе в подземных водах России изложены в ряде работ (Козлов, 1977; Мухин, Пономарев, 1977; Огнетова, Домрочева, 2006; Швец, Кирюхин, 1974; Шпейзер и др., 1999; Шпейзер и др., 2006), но в них, в основном, отражены только отдельные классы органических веществ, без определения индивидуальных соединений. В работах (Бескровный, Кудрявцева, 1977; Компаниченко и др., 2009; Мухин и др., 1979; Kompanichenko et al., 2010; Simoneit et al., 2009) сообщается о возможности абиогенного синтеза высокомолекулярных алканов и некоторых аминокислот в гидротермальных системах под действием высоких температур. Также следует отметить работу Исидорова с соавторами (1991), в которой приводится полный список летучих органических соединений в парогазовых выходах некоторых вулканов и гидротермальных систем Камчатки и говорится о природном

химическом синтезе галогенпроизводных углеводородов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА КУЛЬДУРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Во внутриконтинентальной части российского Дальнего Востока известны многочисленные выходы термальных источников с температурой от 20°C до 70°C и выше. Одним из наиболее крупных месторождений термальных вод в этой части Дальнего Востока является Кульдурское термальное поле (рис. 1). Несколько лет назад начался систематический анализ водорастворимых умеренно летучих органических соединений в Кульдурских термах (Компаниченко и др., 2008; Компаниченко и др., 2009; Kompanichenko et al., 2010), однако, были опробованы только три скважины, вскрывающие термальные воды. Установлены разнообразные соединения органической природы, из которых наиболее характерными в высокотемпературных водах

являлись алканы и арены. В настоящей статье изложены основные результаты исследования органических соединений и общего углерода органического в термальных, поверхностных и холодных подземных водах Кульдурского района, проведенного в 2010–2012 гг.

Кульдурское термальное поле располагается во внутриконтинентальной части юга российского Дальнего Востока, в одноименном поселке Еврейской автономной области (рис. 1) в пределах Туранского гидрогеологического массива (Кулаков, 2011). Выходы источников приурочены к правобережной части долины р. Кульдур (левого притока р. Биры), берущей начало с восточных склонов хребта Малый Хинган. Здесь функционируют четыре бальнеологических санатория, а главным лечебным фактором являются естественные азотно-кремнистые термальные воды. Их особенностью является избирательное воздействие на токсические вещества, находящиеся в различных тканях, с которыми они соприкасаются и выводят их из организма.

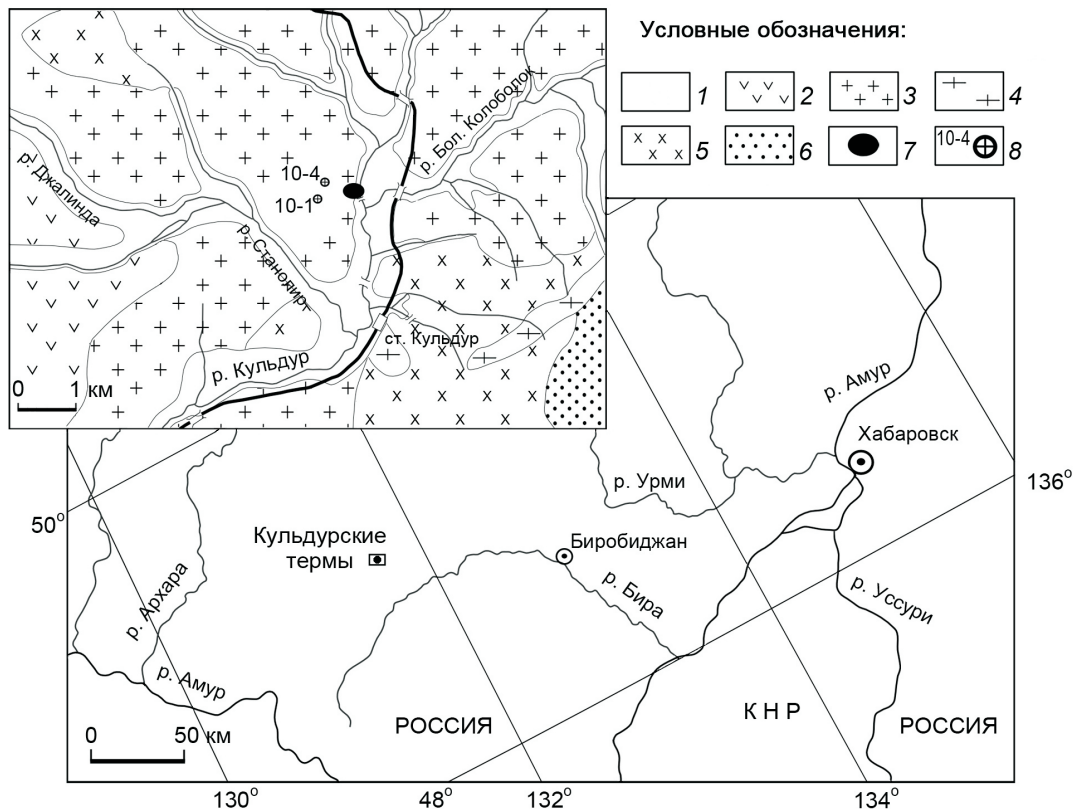


Рис. 1. Обзорная карта с местоположением Кульдурского термального поля и схематическая геологическая карта-врезка Кульдурского района (по материалам В.П. Перевошикова¹): 1 – четвертичные аллювиальные отложения (песок, галечник); 2 – меловые эффузивные образования (андезиты); 3–6 – позднепалеозойские и раннепалеозойские интрузивные образования: граниты (3), биотитовые граниты (4), кварцевые диориты (5), кварциты, сланцы, известняки (6); 7 – Кульдурское термальное поле; 8 – скважины, вскрывающие холодные подземные воды, из которых был произведен отбор проб воды на органические соединения. Жирной линией на карте-врезке обозначена железная дорога.

¹Кравченко А.Л. Отчет гидрогеологической режимно-эксплуатационной станции санатория «Кульдур» за 1996 год. Кульдур: санаторий «Кульдур», 1997. 21 с.

Кульдурские термы известны с первой половины 19-го столетия, но первое геологическое описание источника было дано Э.Э. Анертом в 1910 г. (Анерт, 1911). Переселенческим управлением в 1917 г. здесь была пробурена первая разведочная скважина глубиной 8.5 м. В 1926-1927 гг. под руководством Я.А. Макерова (Макеров, 1938) были пробурены 74 неглубокие скважины, из которых только одна скважина вскрыла на глубине 14.3 м термальную воду (температура воды 71°C). В 1938 г. разведку терм продолжила комплексная экспедиция Центрального института курортологии, в ходе которой была пробурена скважина на глубину 23 м. В 1950-1951 гг. разведочно-каптажные работы на Кульдуре были проведены Дальневосточным геологическим управлением под руководством Н.М. Богаткова (Гидрогеология..., 1971). За этот период также велось бурение скважин, которые достигали глубин 120-140 м. Температура на изливе оставалась стабильной – 72°C. М.С. Сустина определила две формы кремневой кислоты в растворах – ионную и коллоидную, а Н.А. Кривицкая установила наличие свободного сероводорода (Богатков, 1962). Микрокомпоненты Кульдурских терм были исследованы В.А. Кирюхиным и А.А. Резниковым (Кирюхин, Резников, 1960). В 1961-1963 г. на Кульдурском термальном поле проводились разведочные работы гидрогеологическим отрядом № 7 Сибирской гидрогеологической каптажной партии конторы «Геоминвод» по итогам которых был написан обстоятельный отчет². В ходе этих работ было пробурено несколько новых скважин глубиной от 80 до 129 м и получены новые данные по гидрогеологии района. Экс-

плуатационные запасы азотно-кремнистых вод Кульдурского месторождения для целей бальнеологии и теплофикации были утверждены в количестве 1910 м³/сут. В начале 70-х годов XX в. имевшиеся на то время данные по Кульдурским источникам были обобщены в работах Н.М. Богаткова (Богатков, 1962; Гидрогеология..., 1971). В 1987 г. были пробурены три скважины глубиной 100 м. Скважины № 1-87 и 2-87 запущены в эксплуатацию летом 1995 г. В таблице 1 приведены удельные дебиты, температуры и глубины скважин, пробуренных на Кульдурском термальном поле.

Значительный вклад в изучение различных аспектов геологии Кульдурского термального поля и его дальневосточных аналогов – Тумнинского и Анненского внесли работы (Архипов, 2009; Барабанов, Дислер, 1968; Брагин, Челноков, 2009; Завгорудько и др., 1999; Кулаков, 2011; Чудаев, 2003; Чудаев и др., 2008; Чудаева и др., 1999).

Итоги изучения глубинного строения района позволяют сделать вывод, что он находится на периферии Средне-Амурского плюма, который представляет собой область разуплотнения земной коры и фиксируется также повышенным тепловым потоком (Петрищевский, 2008). В результате выполнения электроразведочных работ методом симметричного профилирования (наблюдения проводились по сетке 25×25 м) и методом крестовых ВЭЗ в пределах участка разгрузки терм были построены карты кажущихся

²Сидоров 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.

Таблица 1. Удельный дебит, температура и глубина скважин, пробуренных на Кульдурском термальном поле (Богатков, 1962; Ганеева, 1998 г.³, Сидоров, 1963 г.²).

Дата замеров	№ скважин	Глубина скважин, м	Температура, °С	Удельный 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
30.04.1997	1-87***	100	71	650
30.04.1997	2-87***	100	72	1250

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

³Ганеева Т.А. Отчет Кульдурской гидрогеологической режимно-эксплуатационной станции за 1997 год. Хабаровск: ОАО «Хабаровсккурорт», 1998. 23 с.

сопротивлений для разносов питающих электродов, что позволило выявить общее направление аномальной зоны, имеющей северо-западное простирание и интерпретируемой как зона разлома. К этому разлому и приурочен очаг разгрузки термальных вод.

Термальные воды Кульдурского месторождения выходят в пределах крупного палеозойского плутона, сложенного биотитовыми, роговообманково-биотитовыми и двуслюдяными плагиогранитами и гранодиоритами с сетью жил аплитов, пегматитов, диоритов и диоритовых порфиринов (рис. 1, врезка). Содержание плагиоклаза в породах составляет 50–60%, кварца – 15–25%, ортоклаза и биотита – до 10–15%. В периферических частях массива, по мере приближения к гнейсам, плагиограниты приобретают типичную гнейсовидную текстуру. С севера, востока и юга плутон ограничен гнейсовидными породами верхнемезозойского и палеозойского возраста, с запада – меловыми порфиритами и лавобрекчиями. Область максимальной разгрузки термальных вод перекрыта маломощным (до 5–6 м) чехлом четвертичных аллювиальных отложений и образований коры выветривания коренных пород (Богатков, 1962).

Согласно интерпретации осуществлявших разведку гидрогеологов, Кульдурские термы представляют собой типичные напорные трещинно-жильные воды, поднимающиеся с глубин порядка 1–3 км (Богатков, 1962). Их формирование происходит за счет инфильтрационных вод атмосферного происхождения, а нагревание обусловлено эффектом нормального геотермического градиента. Областью питания термальных вод является бассейн р. Кульдур, площадь которого составляет около 280 км². Здесь осуществляется инфильтрация поверхностных и грунтовых вод, стекающих со склонов хребта Малый Хинган, а так же тех атмосферных осадков, которые непосредственно выпадают в пределах бассейна р. Кульдур. Абсолютные отметки поверхности термальной площадки составляют 365–367 м при относительных превышениях окружающих долину гор 150–350 м.

Воды Кульдурского термального поля слабоминерализованные (минерализация до 0.5 г/дм³), характеризуются значительными концентрациями кремниевой кислоты (до 150 мг/дм³) и фтора (до 20 мг/дм³). Они имеют щелочной состав (рН 9.46) и относятся к хлоридно-гидрокарбонатному натриевому типу (содержание гидрокарбонат-иона до 75 мг/дм³; карбонат-иона до 45 мг/дм³; хлора до 33 мг/дм³; сульфат-иона до 15 мг/дм³; натрия до 110 мг/дм³). Суммарный дебит эксплуатационных скважин около 2000 м³ в сутки. Водоотбор, в среднем, составляет примерно 1500 м³/сут. Растворенная газовая со-

ставляющая терм представлена азотом (до 99%), в незначительном количестве метаном (0.8%), кислородом (0.5%), углекислотой (0.08%), и примесью редких газов – аргоном, криптоном, ксеноном (0.16%). Содержание растворенных в воде газов не превышает 0.04 г/дм³. Соотношение аргона и азота (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). Данные соотношений изотопов кислорода и водорода в термальных водах Приамурья указывают на то, что вода, в основном, имеет метеорное происхождение. Установленные соотношения изотопов кислорода (–19.5‰ – –17.5‰) и водорода (–155‰ – –130‰) располагаются вдоль линии метеорных вод Крейга (Кулаков, 2011). Ионный состав остается практически стабильным на протяжении всего периода эксплуатации месторождения.

В настоящее время все скважины, пробуренные на Кульдурском термальном поле, законсервированы, за исключением пяти (1-87, 2-87, 3-87, 3-51, 5-51). Наиболее высокотемпературные воды (71–73°C) вскрываются скважинами 1-87 и 2-87 непосредственно у излучины р. Кульдур (рис. 2, сверху). На сопровождающем план разрезе «1-87 – 5-51» (рис. 2, внизу) видно, что первая из них попадает прямо в водоподводящий разлом. Скважины 1-87 и 2-87 характеризуются не только наивысшей температурой, но и наибольшим дебитом, что позволяет рассматривать эту часть термального поля как ее центральную зону, совпадающую с областью максимальной разгрузки терм. Вода из них используется для лечения отдыхающих и теплофикации помещений. Скважины 3-87 и 3-51 на поверхности располагаются на удалении от центральной части термального поля всего в 20–30 метрах, и тоже попадают в водоподводящую зону дробления, но температура воды (55–60°C) и дебит здесь уже существенно ниже. На флангах располагается скважина 5-51, с температурой воды 20–25°C. Вода из скважин № 3-87, 3-51 и 5-51 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 гидродинамическим режимом. В последнее время законсервированная скважина № 4-51 стала интенсивно разгружаться и возле нее образовался небольшой водоем с температурой воды около 43°C, из него вытекает узкий ручей и впадает в р. Кульдур (рис. 2, сверху).

В настоящее время санаторий «Кульдур», находящийся в 150 м юго-западнее Кульдурского термального поля, ввел в эксплуатацию четыре

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

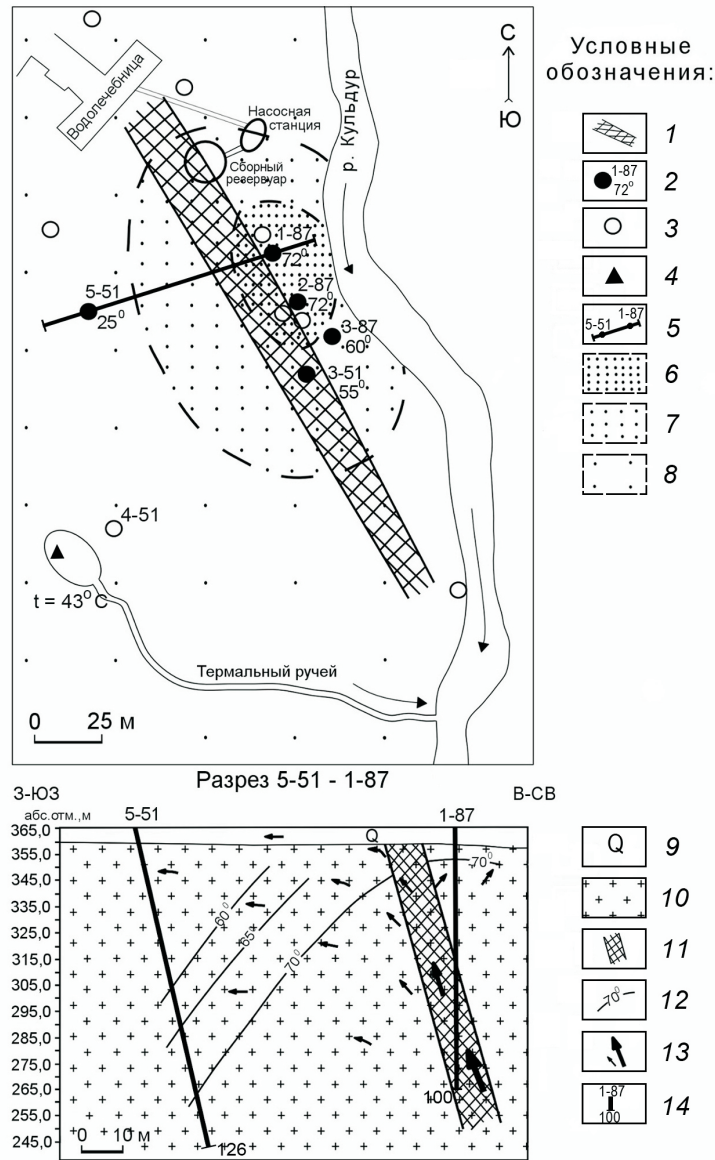


Рис. 2. Схематический геологический план Кульдурского месторождения термальных вод (вверху) и разрез по линии скважин 5-51 – 1-87 (внизу) (по материалам В.Е. Сидорова²): 1 – зона разлома, по которому происходит разгрузка термальных вод; 2 – скважины, из которых был осуществлен отбор проб воды на органические соединения, их номера и температура на устье; 3 – законсервированные скважины; 4 – точка отбора пробы воды на органические соединения из водоёма с термальной водой; 5 – линия разреза 5-51 – 1-87; ориентировочные границы зон Кульдурского термального поля: 6 – центральная зона; 7 – промежуточная зона; 8 – фланговая зона; 9 – аллювиальные и элювиальные отложения; 10 – вмещающие граниты; 11 – термовыводящая зона разлома; 12 – изотермы; 13 – направление движения термальных вод; 14 – скважины, сверху – номер, снизу – глубина, м.

скважины, используемые для водоснабжения, (№ 10-1, № 10-2, № 10-3, № 10-4). Они расположены в склоновой части долины р. Кульдур (рис. 1). Подземные воды из этих скважин поступают в санаторий для питьевых нужд.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования термальных, поверхностных и холодных подземных вод Кульдурского района проводились в 2010-2012 гг. (табл. 2). Определение

ионного состава осуществлялось в лаборатории Кульдурской гидрогеологической станции классическим химическим анализом, в соответствии с нормами (Бахман и др., 1960). Отбор проб воды для анализа ионного состава производился в пластиковые бутылки емкостью 1 дм³, предварительно промытые дистиллированной водой. Нестабильные параметры (рН и температуры) замерялись непосредственно на месте отбора проб. Вода отбиралась из пяти скважин Кульдурских терм (скважины № 1-87, 2-87, 3-87, 3-51, 5-51), из р. Кульдур, выше термального

Таблица 2. Краткая характеристика опробованных водопунктов.

Место отбора проб воды	Дата отбора*	T, °C	pH	H ₄ SiO ₄ , мг/дм ³	Формула солевого состава**
Скважина № 1-87	22.09.2011	72.6	9.47	141.99	M0.41 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)51 \text{ F21 Cl20 SO}_4 6 \text{ HS2}}{(\text{Na} + \text{K})97 \text{ Ca2}}$
Скважина № 2-87	22.09.2011	71.4	9.46	143.82	M0.41 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)51 \text{ F21 Cl20 SO}_4 6 \text{ HS2}}{(\text{Na} + \text{K})97 \text{ Ca2}}$
Скважина № 3-87	22.09.2011	59.3	9.63	83.97	M0.37 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)57 \text{ F19 Cl18 SO}_4 5}{(\text{Na} + \text{K})98}$
Скважина № 3-51	22.09.2011	54.8	9.45	141.65	M0.4 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)51 \text{ F21 Cl20 SO}_4 6 \text{ HS2}}{(\text{Na} + \text{K})98}$
Скважина № 5-51	22.09.2011	22	9.46	137.81	M0.4 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)51 \text{ F21 Cl20 SO}_4 6 \text{ HS2}}{(\text{Na} + \text{K})98}$
Скважина № 10-1	01.06.2010	5.6	7.02	6.07	M0.13 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)92 \text{ Cl3.5 SO}_4 3.5}{\text{Ca62}(\text{Na} + \text{K})37}$
Скважина № 10-4	01.06.2010	5.4	6.54	7.88	M0.18 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)82.5 \text{ Cl10 SO}_4 6}{\text{Ca75}(\text{Na} + \text{K})24}$
р. Кульдур	22.09.2011	3.2	7.05	18.18	M0.08 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)83.5 \text{ HS15.5}}{(\text{Na} + \text{K})50 \text{ Ca47 NH}_4 2}$

Примечание: аналитик – Е.Г. Семушкина, лаборатория Кульдурской гидрогеологической станции; * указана дата отбора проб воды для анализа на умеренно-летучие органические соединения; ** формула солевого состава рассчитывалась по средним значениям концентраций ионов за 2010 г., для скважин 10-1, 10-4 и р. Кульдур средние значения рассчитаны за 2008 г. (анализ проводился 3 раза в месяц).

поля и из скважин, вскрывающих холодные подземные воды (№ 10-1 и 10-4).

Для отбора образцов воды для анализа на водорастворимые умеренно летучие органические соединения использовались бутылки из темного стекла с притертой крышкой емкостью 0.5 дм³, предварительно промытые хромовой смесью и дистиллированной водой. До анализа в лаборатории пробы воды хранились в холодном месте не более суток. Отбор проб воды производился в сентябре 2011 года из пяти скважин Кульдурских терм (№ 1-87, 2-87, 3-87, 3-51, 5-51), из водоема возле законсервированной скважины № 4-51 и из р. Кульдур выше по течению термального поля на 100 метров. Вода, используемая для водоснабжения, отбиралась в июне 2010 г. из скважин № 10-1 и 10-4. При проведении анализа исследуемая вода пропусклась через патроны с сорбентом ODS C-18. Концентрат органических соединений был получен после высушивания патрона в токе аргона путем промывки сорбента 1 см³ хлористого метилена и последующим упариванием до 100 мкл. Органические соединения определялись

на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP20105 Shimadzu в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций (КЦЭМП). Идентификацию масс-спектров проводили по временам удерживания хроматографических пиков характеристических ионов, с использованием библиотечной и собственной базы данных. Оценку относительного содержания соединений в пробе проводили по площадям пиков.

Были получены хроматограммы полного ионного тока (ПИТ), которые представляют собой хроматограммы пиков, соответствующие всем умеренно-летучим органическим соединениям, содержащимся в воде. По хроматограммам ПИТ идентифицированы органические соединения и установлено их относительное содержание в процентах. Некоторые органические соединения были определены только по ионным хроматограммам (хроматограммы пиков, характерные для конкретной группы органических соединений, определенной по массовому числу

ионов (m/z)), так как находились в воде в очень низких количествах, поэтому их относительная доля незначительна и не была рассчитана.

Пробы воды для определения общего углерода органического были отобраны в октябре 2012 г. из пяти скважин Кульдурских терм (1-87, 2-87, 3-87, 3-51, 5-51), из водоема возле скважины № 4-51 и из р. Кульдур выше термального поля на 100 м. Отбор осуществлялся в пластиковую посуду емкостью 0.5 дм³, предварительно промытую дистиллированной водой. До анализа в лаборатории пробы воды хранились в холодном темном месте не более суток. Для отделения взвеси 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 ТОС-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). Анализ проводился в лаборатории Института водных и экологических проблем (ИВЭП ДВО РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание общего углерода органического имеет не высокие значения и колеблется в пределах 0.272-3.718 мг/дм³ (табл. 3). Наименьшее содержание общего углерода органического наблюдается в скважинах 1-87 и 2-87 центральной части Кульдурского месторождения, а максимальные его значения в скважинах 3-51 и 3-87 и р. Кульдур. Ранее на Кульдурском термальном поле проводились исследования термофильных микроорганизмов (Фишер, Компаниченко, 2007), согласно им в термальной воде, вскрытой скважинами 1-87 и 2-87, развиты термофильные бактерии рода *Thermus aquaticus*, но они имеют здесь незначительное распространение. В воде из скважин 3-87 и 3-51 термофилы достигают большего разнообразия, что связано с более

благоприятной температурой для их развития (55-60°C) и застойным гидродинамическим режимом. Минимальные концентрации общего $C_{орг}$ в центральной части Кульдурского месторождения термальных вод вероятно, объясняются незначительным распространением микробных сообществ, в то время как в воде с широко развитыми термофильными бактериями (скважины 3-87 и 3-51) содержание общего углерода органического достигает максимальных значений. Следует отметить, что основная часть углерода органического содержится в растворенной форме, а доля взвешенного углерода органического минимальна. 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.

Установленные органические соединения в исследуемых водах были отнесены к соответствующим гомологическим рядам согласно классификации (Артеменко, 2002). Всего в изученных водах Кульдурского района установлено 14 гомологических рядов органических соединений. Наиболее распространенными являются алканы, карбоновые кислоты и фталаты (табл. 4, 5). Наименее распространенными – гетероциклические соединения и амиды, установленные только в скважине № 10-1, которая вскрывает холодные подземные воды. Хроматограммы ПИТ некоторых изученных вод приведены на рис. 3.

Следует отметить, что присутствие фталатов, а именно дибутилфталата, диизобутилфталата и бис(2-этилгексил)фталата связано, вероятно, с инструментальным загрязнением, при котором септа (мембранная крышка, закрывающая флакон с анализируемой пробой) многократно прокалывается для отбора точных микроконцентраций экстракта. Кусочки септы при этом попадают в испаритель и на хроматограмме дают

Таблица 3. Содержание углерода органического в термальных и поверхностных водах Кульдурского района.

Место отбора проб	Содержание, мг С/дм ³		
	C_p	C_v	$C_{общ}$
Скважина 1-87	0.410	0.044	0.454
Скважина 2-87	0.272	0.000	0.272
Скважина 3-87	3.238	0.480	3.718
Скважина 3-51	2.196	0.030	2.226
Скважина 5-51	0.987	0.020	1.007
Скважина 4-51 (водоем)	1.327	0.255	1.582
р. Кульдур	2.718	0.040	2.758

Примечание: аналитик – С.И. Левшина, лаборатория ИВЭП ДВО РАН; C_p – углерод органический растворенный; C_v – углерод органический взвешенный; $C_{общ}$ – общий углерод органический.

Таблица 4. Умеренно летучие органические соединения в Кульдурских термальных водах.

Название гомологического ряда	Относительная распространенность, %				
	Скважины Кульдурского термального поля				
	1-87	2-87	3-87	3-51	5-51
Алканы	7.16 (13)	след (2)	след (22)	след (18)	6.55 (14)
Моноароматические углеводороды	след (4)	след (2)	след (4)	след (1)	2.37 (4)
Полиароматические углеводороды	след (4)	-	3.56 (3)	-	след (3)
Карбоновые кислоты	31.74 (6)	41.77 (3)	39.31 (4)	31.24 (4)	30.37 (4)
Альдегиды	-	-	-	-	7.99 (4)
Кетоны	-	-	5.37 (1)	-	5.22 (2)
Спирты	-	-	-	-	1.23 (1)
Эфиры	5.91 (2)	-	2.81 (1)	2.25 (1)	11.84 (4)
Молекулярная сера	14 (1)	-	-	8.03 (1)	1.69 (1)
Терпены	2.25 (1)	-	-	23.46 (1)	7.54 (1)
Стероиды	-	-	-	11.66 (2)	7.31 (2)
Фталаты	38.94 (3)	58.23 (2)	48.95 (3)	24.08 (3)	18.61 (3)
Всего	100 (34)	100 (9)	100 (38)	100 (31)	100 (43)

Примечание: аналитик – В.Л. Рапопорт, лаборатория КЦЭМП; в скобках указано количество соединений для каждого гомологического ряда; «след» – соединения установлены только на ионных хроматограммах; «-» – соединения не обнаружены.

Таблица 5. Умеренно летучие органические соединения в термальных, поверхностных и холодных подземных водах Кульдурского района.

Название гомологического ряда	Относительная распространенность, %			
	скв. 4-51 (водоем)	скв. 10-1	скв. 10-4	р. Кульдур
Алканы	след (16)	6.97 (18)	7.29 (19)	7.13 (19)
Моноароматические углеводороды	1.58 (3)	4.37 (5)	0.64 (1)	4.55 (4)
Полиароматические углеводороды	след (1)	след (3)	след (1)	след (1)
Карбоновые кислоты	28.69 (6)	след (2)	-	18.25 (3)
Альдегиды	4.7 (3)	0.69 (3)	0.29 (2)	12.57 (4)
Кетоны	3.14 (1)	6.11 (1)	-	6.65 (1)
Спирты	-	след (1)	-	-
Эфиры	-	-	2.86 (2)	7.88 (3)
Молекулярная сера	2.82 (1)	-	-	-
Терпены	11.4 (1)	10.42 (1)	52.15 (2)	9.74 (1)
Стероиды	32.36 (4)	-	-	9.86 (1)
Гетероциклические соединения	-	14.47 (3)	-	-
Амиды	-	4.19 (1)	-	-
Фталаты	15.85 (3)	52.78 (3)	36.77 (3)	23.91 (3)
Всего	100 (39)	100 (41)	100 (30)	100 (40)

Примечание: аналитик – В.Л. Рапопорт, лаборатория КЦЭМП; в скобках указано количество соединений для каждого гомологического ряда; «след» – соединения установлены только на ионных хроматограммах; «-» – соединения не обнаружены.

три пика вышеперечисленных фталатов. Септы, используемые в наших исследованиях, не содержат примесей других органических соединений, а присутствие фталатов в них предусмотрено изготовителями, поэтому при анализе природных вод эфиры фталевой кислоты не оказывают влияние на определение других микропримесей органических соединений, установленных в изучаемых водах. В ходе предыдущих наших

исследований умеренно летучих органических соединений на хроматограммах ПИТ также были отмечены пики фталатов. При анализе воды, заведомо лишенной этих соединений (дистиллированная вода, подготовленная для хроматографирования), прибор также регистрирует три пика этих фталатов. Поэтому при дальнейшем обсуждении результатов эфиры фталевой кислоты упоминаться не будут.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

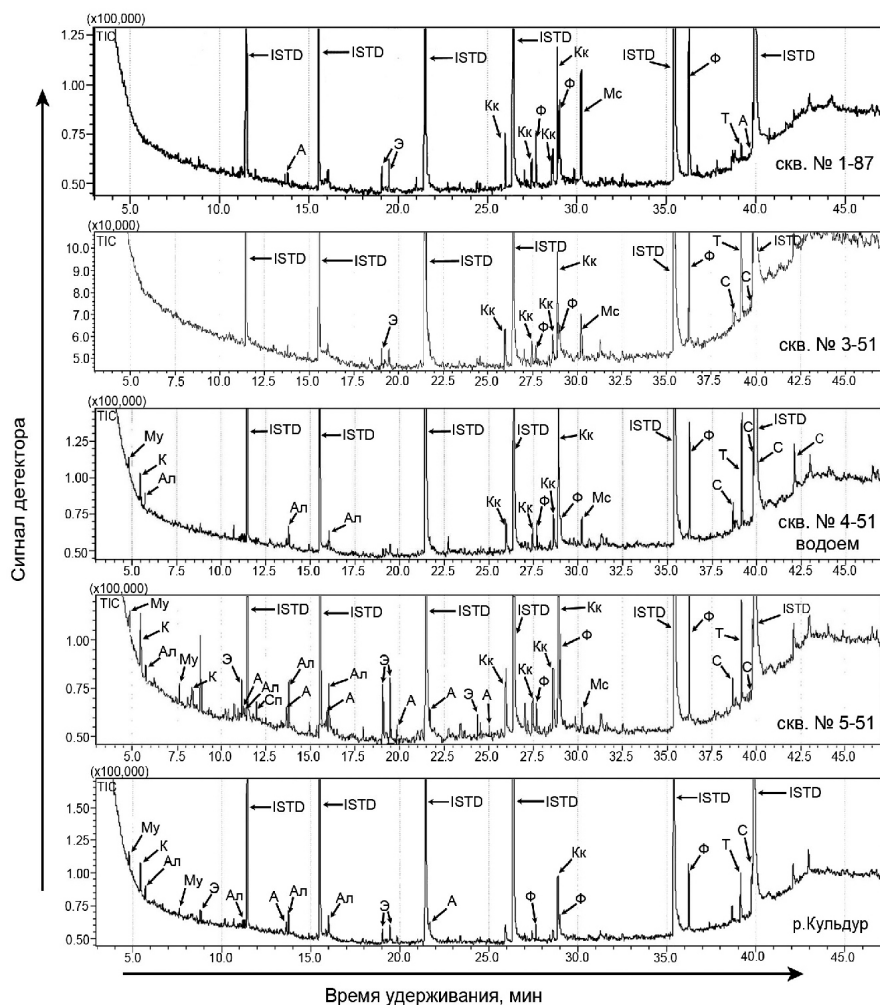


Рис. 3. Хроматограммы полного ионного тока термальных и поверхностных вод Кульдурского района: буквами обозначены гомологические ряды органических соединений: А – алканы; Э – эфиры; Кк – карбоновые кислоты; Ф – фталаты; Мс – молекулярная сера; Т – терпены; С – стероиды; Му – моноароматические углеводороды; К – кетоны; Ал – альдегиды; Сп – спирты; ISTD – внутренние стандарты.

Меньше всего органических соединений установлено в скважине № 2-87 Кульдурского термального месторождения. Здесь обнаружено 7 органических соединений, принадлежащих к трем гомологическим рядам: это алканы (декан, ундекан), моноароматические углеводороды (толуол, о-ксилол) и карбоновые кислоты (тетрадекановая кислота, пентадекановая кислота и гексадекановая кислота). Наиболее разнообразный состав наблюдается в воде из скважин № 5-51 и 10-1, из водоема возле скважины № 4-51 и из р. Кульдур. В воде из скважины № 5-51 широко распространены карбоновые кислоты и эфиры. Карбоновые кислоты также доминируют и в воде из водоема возле скважины № 4-51, для которой, кроме того, характерны терпены и стероиды. В холодной воде из скважины № 10-1 преобладают терпены и гетероциклические соединения. В р. Кульдур преобладают карбоновые кислоты, альдегиды, терпены и стероиды.

Алканы или парафиновые углеводороды присутствуют во всех типах изученных вод. Раз-

личают насыщенные углеводороды нормального строения (н-алканы – пентан и его гомологи), изо строения (изоалканы – изопентан и др.) и изопреноидного строения (изопрены – пристан, фитан и др.) В наших исследованиях были рассмотрены алканы нормального строения. Их хроматограммы приведены на рис. 4 и 5. Для парафинов возможны несколько источников образования: н-алканы, синтезируемые в живых организмах; высокомолекулярные алифатические одноатомные спирты, входящие в состав восков живого вещества, и высшие одноосновные предельные жирные кислоты (Сваровская, 2006). Следует отметить, что механизм декарбоксилирования жирных кислот с образованием алканов на один атом углерода меньше является наиболее распространенным в природе. В живых организмах широко распространены алканы с нечетным числом атомов углерода. Однако в хемосинтезирующих бактериях обнаружены алканы C_{12} - C_{31} с примерно одинаковым числом четных и нечетных атомов углерода. Для высших растений

ПОТУРАЙ

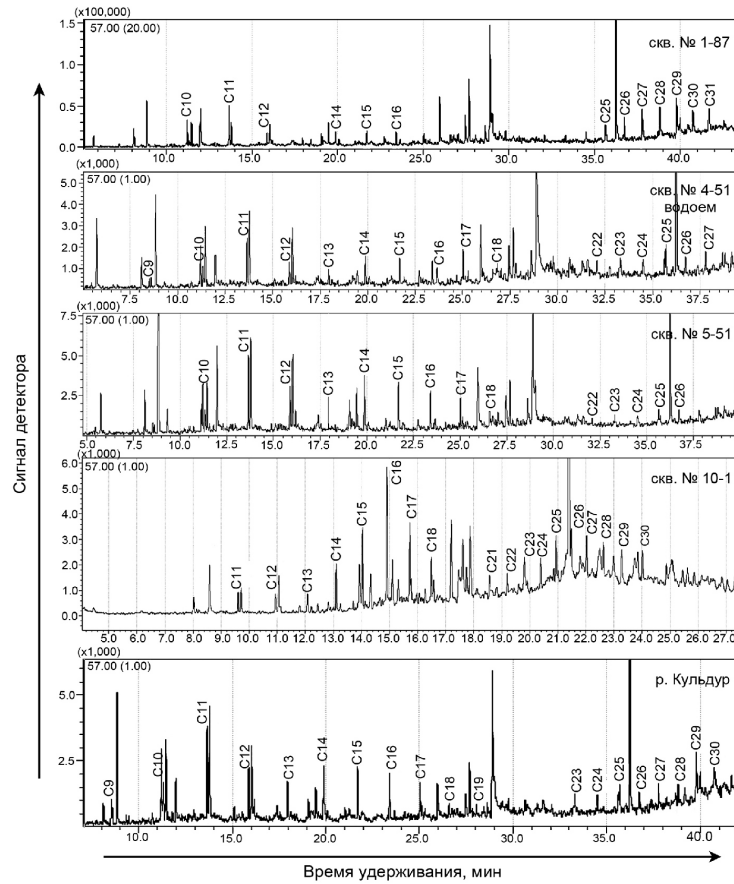


Рис. 4. Ионные хроматограммы н-алканов (m/z 57) скважин № 1-87, 4-51 (водоем), 5-51 Кульдурского термального поля, № 10-1 и р. Кульдур.

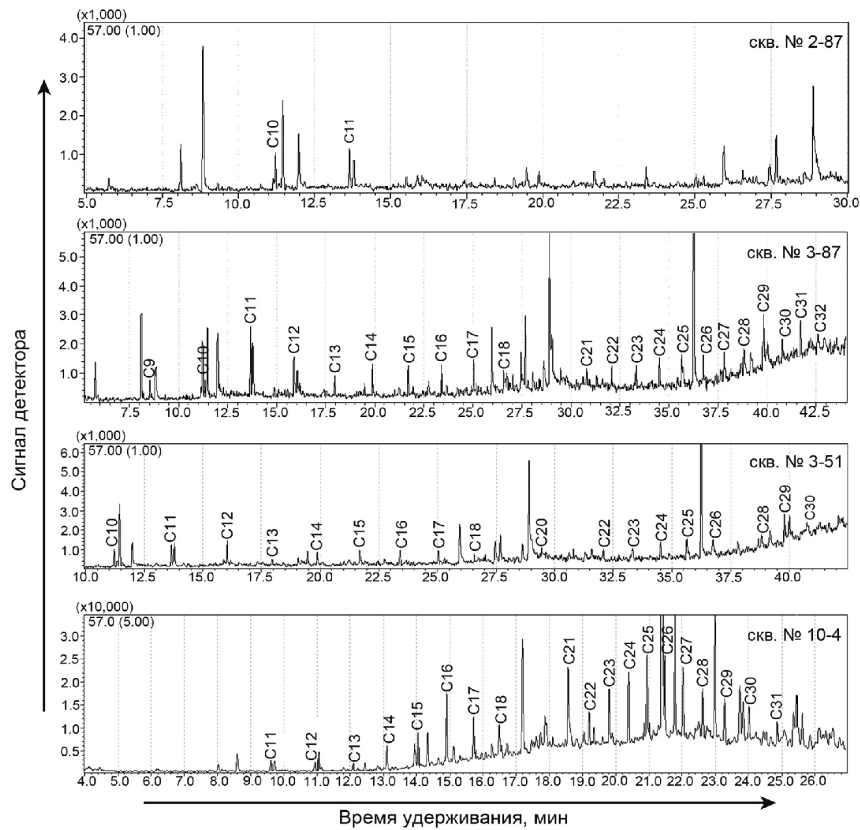


Рис. 5. Ионные хроматограммы н-алканов (m/z 57) скважин № 2-87, 3-87, 3-51 Кульдурского термального поля и № 10-4.

характерны более высокомолекулярные алканы (C_{23} - C_{35}) с преобладанием C_{25} , C_{27} и C_{29} , при массовом отношении нечетных углеводородов к четным более 10 (Сваровская, 2006). Индекс CPI (Carbon Preference Index), рассчитываемый как отношение суммы алканов с нечетным числом атомов углерода к сумме алканов четного ряда в высокомолекулярной области (C_{24} - C_{34}) показывает долю алканов, образованных при деструкции высших растений (Кульков и др., 2012; Osuji et al., 2012; Simoneit, 1999).

Индекс CPI колеблется в пределах 0.42-1.47, причем максимальные его значения наблюдаются в р. Кульдур (табл. 6). Это говорит о том, что доля алканов, образованных в результате деструкции высших растений – незначительна. Отношение нечетных алканов к четным во всей фракции парафинов также близко к единице. Это, вероятно, связано с деятельностью хемосинтезирующих бактерий, наличие которых установлено в изученных водах. Отношение низкомолекулярных алканов к высокомолекулярным (C_9 - C_{23}/C_{24} - C_{32}) достигает высоких значений в скважинах 5-51 и 4-51 (водоём) вскрывающих термальные воды, в скважине 10-1 и в р. Кульдур, что также свидетельствует о незначительном участии высших растений в образовании предельных углеводородов. Следует отметить преобладание высокомолекулярных алканов в наиболее высокотемпературной воде из скважины № 1-87 (C_9 - C_{23}/C_{24} - C_{32} - 0.58), однако значение индекса CPI и отношение нечетных алканов к четным во всей области насыщенных углеводородов в воде из этой скважины близко к единице (0.84 и 1.05 соответственно), поэтому образование парафинов здесь нельзя связывать только с деятельностью хемосинтезирующих бактерий, при которой образовывались бы, в основном, короткоцепочечные алканы и деструкцией высших растений, в результате которой алканы в высокомолекулярной области имели бы четкую дифференциацию по четности-нечетности атомов углерода в них. Вероятно, в высокотемпературных водах центральной части месторождения возможно наличие вклада

абиогенной составляющей в образование насыщенных углеводородов. На это также указывает тот факт, что алканы, соответствующие наиболее распространенным в живом мире жирным кислотам (образующиеся в результате декарбонирования карбоновых кислот) – тридекан и пентадекан имеют минимальные относительные содержания, что свидетельствует о наличии другого механизма их образования в этих водах.

Арены (ароматические углеводороды) для живого вещества организмов нехарактерны, однако ароматические структуры содержатся в лигнине, некоторых аминокислотах, а также гидрохинонах (витамины Е, К) в виде отдельных ароматических колец (Сваровская, 2006). В изученных водах ароматические углеводороды имеют незначительное распространение. Полициклические ароматические соединения (углеводороды с двумя и более ароматическими кольцами) представлены только одним компонентом – нафталином, причем установленным только на ионных хроматограммах, вследствие очень низкого содержания в воде. Моноароматические соединения достигают большего разнообразия. В изученных водах установлены толуол, этилбензол и ксилолы, однако их относительное содержание не велико. Вероятно, их образование имеет биогенный источник.

Карбоновые кислоты весьма характерны для живых организмов. Наиболее широко распространены в живом мире миристиновая (тетрадекановая) и пальмитиновая (гексадекановая) кислоты. В изученных водах карбоновые кислоты имеют широкое распространение, причем максимального относительного содержания достигают миристиновая и пальмитиновая кислоты, что говорит об их биогенном генезисе.

Наряду с алканами, карбоновыми кислотами и ароматическими углеводородами в изученных водах установлены альдегиды, кетоны, спирты, эфиры, терпены и стероиды. Эти соединения широко продуцируются в биосфере и, вероятно, их присутствие в изученных водах связано с деятельностью живых организмов и их деструкцией. Также здесь установлены амиды и

Таблица 6. распределению углеводородов парафинового ряда в изученных водах.

Место отбора проб	C_{max}	$CPI_{C_{24}-C_{32}}$	$C_9-C_{31}/C_{10}-C_{32}$	$C_9-C_{23}/C_{24}-C_{32}$
Скважина № 1-87	C_{29}	0.84	1.05	0.58
Скважина № 2-87	C_{11}	-	1.14	-
Скважина № 3-87	C_{11}	1.34	1.13	1.2
Скважина № 3-51	C_{29}	0.77	0.72	1.47
Скважина № 4-51 (водоём)	C_{11}	1.3	1.09	3.4
Скважина № 5-51	C_{11}	0.42	0.88	12
Скважина № 10-1	C_{16}	0.88	0.95	2
Скважина № 10-4	C_{21}	0.98	1.29	0.89
р. Кульдур	C_{11}	1.47	1.2	2.66

гетероциклические соединения, но обнаружены они только в холодной воде из скважины № 10-1. Примечательно также наличие молекулярной серы, причем только в термальных водах. В поверхностных и холодных подземных водах она отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований определено содержание общего, взвешенного и растворенного углерода органического. Концентрации его достигают максимальных значений в воде из скважин 3-87 и 3-51 и р. Кульдур, что связано, вероятно, с деятельностью хемосинтезирующих бактерий для термальной воды и контактом воды с почвенным слоем для р. Кульдур. В наиболее высокотемпературной воде Кульдурского месторождения содержание общего углерода органического минимально, что, вероятно, связано с незначительной распространенностью здесь микробных сообществ.

В исследованных термальных, поверхностных и холодных подземных водах обнаружены разнообразные органические соединения, относящиеся к 14 гомологическим рядам. Характерными гомологами здесь являются алканы, карбоновые кислоты, ароматические углеводороды. Их присутствие связано, вероятно, с деятельностью живых организмов и процессом их деструкции. Однако для алканов, установленных в наиболее высокотемпературной воде Кульдурского месторождения, не исключается наличие абиогенной составляющей. На это указывает также тот факт, что насыщенные углеводороды, соответствующие наиболее распространенным в живом мире жирным кислотам (миристиновой и пальмтиновой), имеют минимальные относительные содержания.

Автор выражает глубокую благодарность начальнику Кульдурской гидрогеологической станции санатория «Кульдур» А.Л. Кравченко, старшему научному сотруднику ИВЭП ДВО РАН С.И. Левшиной и ведущему инженеру лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций В.Л. Рапопорту за помощь при проведении исследований.

Исследование поддержано грантами РФФИ 12-05-98517-восток и ДВО РАН 12-1-0-06-033.

Список литературы

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.

Артеменко А.И. Органическая химия: Учеб. Для строит. спец. вузов. 5-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2002. 559 с.

Архипов Б.С. Химический состав и металлоносность термальных вод северо-восточного Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. 2009. Т. 28. № 4. С. 116-122.

Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. М.: Геоминвод, 1968. 119 с.

Бахман В.И., Крапивина С.С., Флоренский К.П. Анализ минеральных вод. 2-е изд. М.: ГНИИКиФ, 1960. 224 с.

Бельчикова Н.П. Определение гумуса почвы по методу И.В. Тюрина. Агробиохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. С. 56-62

Бескровный Н.С., Кудрявцева Т.П. Особенности органического вещества гидротермальных систем геодинамических поясов на примере Камчатки // Труды ВНИГРИ. Вып. 396. Формирование водорастворенного комплекса подземных вод нефтегазоносных бассейнов. Ленинград. 1977. С. 121-136.

Богатков Н.М. Кульдурские термы // Советская геология. 1962. № 8. С. 157-161.

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

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

ГОСТ 52991-2008 Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода. М.: Стандартформ, 2009.

Завгорудько В.Н., Завгорудько Г.В., Завгорудько Т.И. Тумнинский минеральный источник. Изд. 3-е, перераб. и доп. Хабаровск: Изд-во Дальневосточного государственного медицинского университета, 1999. 138 с.

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.

Кирюхин В.А., Резников А.А. Микрокомпоненты в лечебных водах курорта «Кульдур». Инф. Сборник ВСЕГЕИ. Л.: ВСЕГИИ, 1960. № 31. С. 12-21.

Козлов В.Ф. Формирование органической составляющей подземных вод // Труды ВНИГРИ. Вып. 396. Формирование водорастворенного комплекса подземных вод нефтегазоносных бассейнов. Ленинград. 1977. С. 143-154.

Компаниченко В.Н., Колесникова Г.Л., Рапопорт В.Л. и др. Новые данные по биогеохимии кульдурских термальных источников. Материалы 2-ой

- Международной конференции «Современные проблемы регионального развития». Биробиджан: ИКАРП ДВО РАН, 2008. С. 66-67.
- Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Рапопорт В.Л.* Особенности химического состава вод Кульдурского термального поля // Региональные проблемы. 2009. № 12. С. 20-25.
- Кулаков В.В.* Геохимия подземных вод Приамурья. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. 254 с.
- Кульков М.Г., Коржов Ю.В., Артамонов В.Ю. и др.* Состав и особенности изменения со временем водорастворимого комплекса органических веществ нефтезагрязненной водной среды // Известия ТПУ. 2012. Т. 320. № 1. С. 193-199.
- Левшина С.И.* Органическое вещество поверхностных вод бассейна Среднего и Нижнего Амура. Владивосток: Дальнаука, 2010. 145 с.
- Макиров Я.А.* Минеральные источники Дальневосточного края // Вестник ДВ Филиала АН СССР. Хабаровск, 1938. № 28/1. 132 с.
- Мухин Л.М., Бондарев В.Б., Вакин Е.А. и др.* Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки // Доклады академии наук СССР. 1979. Т. 244. № 4. С. 974-977.
- 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.
- 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.
- 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.
- Сваровская Н.А.* Химия нефти и газа. Томск: ТПУ. 2006. 111 с.
- 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.
- Чудаев О.В.* Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 216 с.
- Чудаев О.В., Чудаева В.А., Брагин И.В.* Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. 2008. Т. 27. № 6. С. 73-81.
- Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н. и др.* Минеральные воды Приморья (химический аспект). Владивосток: Дальнаука, 1999. 163 с.
- Швец В.М., Кирюхин В.К.* Органические вещества в минеральных лечебных водах // Бюллетень МОИП, отделение геологии. 1974. Т. 6. С. 83-96.
- Шнейзер Г.М., Васильева Ю.К., Минеева Л.А. и др.* Органические вещества в минеральных водах горноскладчатых областей Центральной Азии // Геохимия. 1999. № 3. С. 302-311.
- Шнейзер Г.М., Смирнов А.И., Хуторянский В.А. и др.* Новые данные о составе органических веществ в минеральных водах // Современные проблемы науки и образования. 2006. № 2. С. 62-64.
- 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*. V. 5. № 4. 2005. P. 444-460.
- 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. № 6. P. 516-517.
- Osuji L.C., Ilechukwu I.P., Onyema M.O.* Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons (AHCs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the vicinity of a hot mix asphalt (HMA) plant in Port Harcourt, Nigeria // *International journal of environmental sciences*. 2012. V. 3. № 1. P. 697-706.
- 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.
- Simoneit B.R.T.* Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview // *Advances in Space Research*. 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 // *Applied Geochemistry*. 2009. V. 24. № 2. P. 303-309.

ПОТУРАЙ

**ORGANIC SUBSTANCE IN SURFACE WATERS AND GROUNDWATERS IN
KULDUR DEPOSIT OF THERMAL WATERS, THE FAR EAST OF RUSSIA**

V.A. Poturay

Institute for Complex Analysis of Regional Problems, 679000

The article presents results from investigation of organics in thermal and open waters, and cool groundwater of Kaldursky region carried out over the period 2010-2012. The paper provides data on content of common, dissolved and suspended organic carbon. The investigation revealed maximum concentration of carbon in water from boreholes 3-87 and 3-51, and the Kuldur River. The author analyzed soluble moderately volatile organic compounds in the studied water and revealed 14 homological series. Normal alkanes, carbon acids, and aromatic hydrocarbons are the typical homologues.

Keywords: thermal water, organic matter, alkanes.