УДК 543.38 (571.620)

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

Потурай Валерий Алексеевич,
мл. науч. сотр. лаборатории Генетики и эволюции Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН, Россия, 679000, Биробиджан, ул. Шолом-Алейхема, 4. E-mail: poturay85@yandex.ru; wap8585@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью определения состава органических соединений в термальных водах, что имеет важное значение для региональной экологии, бальнеологии, определения генезиса нефти и решения вопроса происхождения жизни на Земле.

Цель работы: *определение полного индивидуального состава умеренно летучих органических соединений в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод и попытка определения их генезиса.*

Методы исследования: *общий ионный состав был определен титриметрическим, фотометрическим, турбидиметрическим и потенциометрическим методами. Концентрат умеренно летучих органических соединений был получен методом твердофазной экстракции. Качественный состав умеренно летучих органических соединений определялся газовой хроматомасс-спектрометрией на приборе Shimadzu GCMS-QP2010S.*

Результаты: *в ходе проведенного исследования впервые установлен качественный состав умеренно летучих органических соединений в термальных и поверхностных водах Тумнинского района. Преимущественно установленные соединения органической природы имеют биогенное происхождение. Однако для алканов и полициклических ароматических углеводородов, которые установлены в наиболее высокотемпературной воде Тумнинского месторождения, не исключается наличие вклада абиогенной составляющей в их образование. Кроме того, присутствие некоторых соединений может указывать на слабое загрязнение изученных вод Тумнинского района.*

Ключевые слова:
Термальная вода, органические соединения, алканы, ароматические углеводороды, генезис.

Введение

Органические соединения, содержащиеся в природных средах, в последнее время вызывают у исследователей повышенный интерес. Благодаря развитию аналитических методов, в частности хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией, стало возможным определение индивидуальных органических микропримесей в объектах окружающей среды. Прежде всего, это связано с вопросами региональной экологии. Исследование органических соединений в термальных водах, кроме изучения степени их загрязненности, направленно также на определение генезиса нефти, решение вопроса происхождения жизни на Земле и оценку влияния растворенного органического вещества на здоровье человека (последнее направление наименее изучено, хотя очень актуально, поскольку термальные источники часто используются в целях бальнеологии). В основном органические соединения изучаются в гидротермальных системах на дне океанов. Такие работы проводятся также в водах наземных термальных полей и в лабораториях, моделирующих гидротермальные условия. На сегодняшний день проведен ряд экспериментов, касающихся изучения поведения органического вещества в природных и модельных гидротермальных условиях, результаты этих исследований изложены в обзорных работах [1, 2]. Согласно этим работам, некоторые органические соединения (углеводороды, липиды и простые аминокислоты) могут синтезироваться в высокотемпературных водных условиях.

Данные об органическом веществе в подземных водах России изложены в основном в [3–10]. В работах [11–16] сообщается о возможности абиогенного синтеза некоторых соединений органической природы в гидротермальных системах под действием высоких температур.

Органические соединения в термальных водах внутриконтинентальной части Дальнего Востока практически не изучались вплоть до 2007 г., когда наша группа начала проводить исследования органического вещества в водах Кульдурского термального месторождения [13, 17, 18]. Целью настоящего исследования является определение полного индивидуального состава умеренно летучих органических соединений в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод и попытка определения их генезиса.

Общая характеристика района исследования

Тумнинское месторождение термальных вод располагается в Хабаровском крае, примерно в 30 км от Татарского пролива, северо-западнее г. Советская Гавань (рис. 1). Выходы источников приурочены к левобережной части долины горного ручья Чопэ, правого притока р. Тумнин. Тумнинские источники принадлежат Буреинско-Охотской области распространения азотных терм. Здесь функционируют три бальнеологических санатория, а главным лечебным фактором являются естественные азотно-кремнистые термальные воды.

Тумнинские термы связаны с крупной зоной тектонического контакта гранитов и андезито-ба-

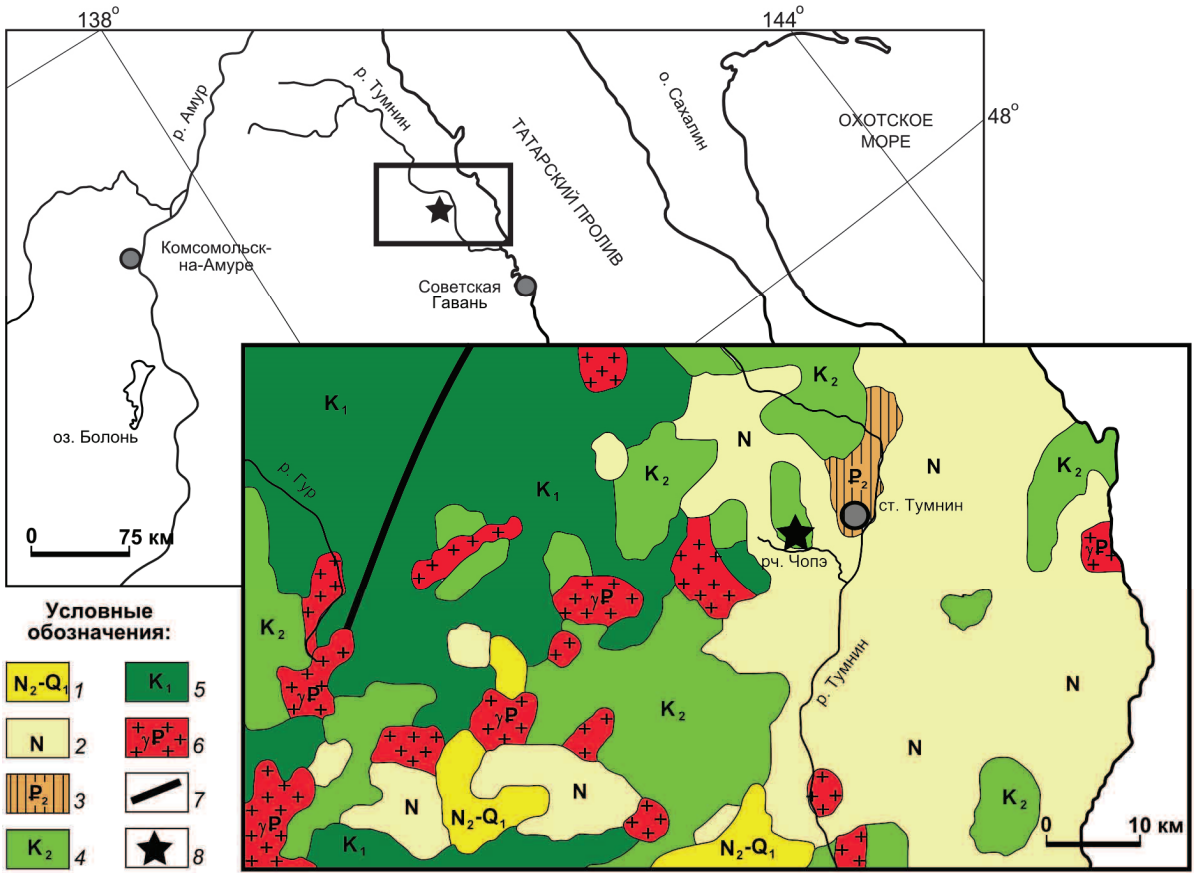

Рис. 1. *Обзорная карта с местоположением Тумнинского термального поля и схематическая геологическая карта района Тумнинского месторождения термальных вод по [22]. 1 – плиоцен–нижний неоплейстоцен; 2 – неогеновые отложения; 3 – палеогеновые нерасчлененные отложения; 4 – верхнемеловые отложения; 5 – нижнемеловые отложения; 6 – палеогеновые интрузии: граниты, лейкограниты, гранит-порфиры, гранодиориты, гранодиорит-порфиры, граносиенит-порфиры, щелочные граниты; 7 – разломы; 8 – Тумнинское месторождение термальных вод*

зальтов кузнецовской свиты эоцена [19] (рис. 1). Это типичные напорные трещинно-жильные воды, поднимающиеся с глубин порядка 1–3 км. Их формирование происходит за счет инфильтрационных вод атмосферного происхождения, а нагревание обусловлено эффектом нормального геотермического градиента. В процессе производственных работ на Тумнинском термальном поле было пробурено несколько скважин, из которых наиболее стабильные и приемлемые для курортологии характеристики дали скважины № 8 и 9, с температурой воды 46 и 43 °С и глубиной 532 и 300 м соответственно, которые в настоящее время эксплуатируются [19, 20]. Скважины располагаются в санитарной зоне строгого режима, выше поселка Тумнин и инфраструктуры санаториев по течению ручья. Рассчитанная базовая температура по кварцу 110 °С [21]. Дебит эксплуатационных скважин Тумнинского месторождения около 700 м^3/сут.

Значительный вклад в изучение различных аспектов геологии Тумнинского термального поля, определения макрокомпонентного, микрокомпонентного, газового и изотопного состава внесли работы [19–21, 23–26]. Данные по общему ионному составу Тумнинских терм представлены на рис. 2. Термальные воды Тумнинского района слабоминерализованные, щелочные, кремнистые, сульфатно-гидрокарбонатные натриевые. Растворенная газовая составляющая терм представлена преимущественно азотом воздушного происхождения, с незначительной примесью других газов (O_2, CO_2, CH_4) [21, 25]. Данные по изотопным отношениям кислорода и водорода указывают на метеорное происхождение водной компоненты в Тумнинских термах [21].

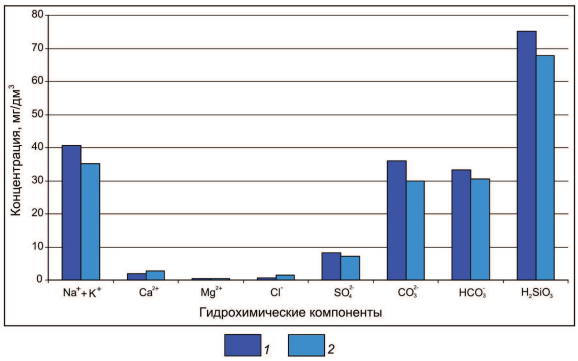

Рис. 2. *Содержание основных гидрохимических компонентов в термальных водах Тумнинского месторождения. 1 – скважина № 8; 2 – скважина № 9*

Методика проведения исследования

Исследование термальных и поверхностных вод Тумнинского района проводилось в 2010–2011 гг. Отбор проб воды для анализа ионного состава производился в специально подготовленную тару из двух скважин Тумнинских терм (скважины № 8 и 9) осенью 2011 г. Нестабильные параметры (pH и температура) замерялись непосредственно на месте отбора проб. Определение магния, кальция, хлора, карбонатов и гидрокарбонатов осуществлялось титриметрическим методом. Ионы аммония, железа, нитратов, нитритов, фтора и кремниевая кислота определялись фотометрическим методом. Сульфаты были определены турбидиметрическим методом. Натрий и калий рассчитывались в сумме исходя из разности суммы эквивалентов анионов и катионов. pH воды определялся потенциометрическим методом. Химический анализ проводился в лаборатории гидрогеологической режимно-эксплуатационной станции санатория «Кульдур» (аналитик – Е.Г. Семушкина) в соответствии с нормами [27].

Пробы воды для определения качественного состава умеренно-летучих органических соединений отбирали в бутыли из темного стекла с пришлифованной пробкой емкостью 250 мл весной 2010 г. из скважин, вскрывающих термальные воды Тумнинского месторождения (скважины № 8 и 9), и осенью 2011 г. из рч. Чопэ. До анализа в лаборатории пробы воды хранились в холодном месте не более 2-х суток. Концентрат органических соединений получали методом твердофазной экстракции. Через патрон с сорбентом ODS–C18 пропускали 200 мл анализируемой воды. После высушивания патрона в токе аргона экстракт органических соединений получали путем промывки сорбента 1 см^3 хлористого метилена и последующим упариванием до 100 мкл. Качественный анализ органических соединений проводили на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S. Разделение осуществлялось на кварцевой капиллярной колонке RTX-5 (неподвижная фаза: 5 % – фенил, 95 % – диметил-полисилоксан), внутренний диаметр 0,25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0,25 мкм, длина колонки 30 м. Скорость потока газа-носителя (гелий марки 70 (99,99999)) 1 мл/мин. Для ввода пробы в хроматограф использовался автоматический дозатор Shimadzu AOC-5000. Анализ проводился в режиме полного ионного тока, значения m/z от 50 до 350, частота сканирования 0,2 с. Температура инжектора 320 °С, температура ионного источника 250 °С, температура интерфейса 310 °С. Время задержки включения катода после ввода пробы образца в прибор 3 мин. Начальная температура термостата колонки 40 °С, выдержка в течение 2 мин с последующим подъемом температуры со скоростью 10 °С/мин до 100 °С, подъем температуры со скоростью 15 °С/мин до 280 °С, выдержка при температуре 280 °С в течение 10 мин. Были получены хроматограммы полного ионного тока (ПИТ). Идентификация пиков осуществлялась по масс-спектрам и индексам удерживания (индекс Ковача). Сравнение проводилось с библиотечной (NIST, EPA) и собственной базой данных. Для более надежной идентификации спектры регистрировали в режиме селективного ионного мониторинга (СИМ) по характеристическим ионам (m/z 57; 73; 91; 120; 128; 134; 142; 178; 192). Для каждого соединения была рассчитана относительная площадь в процентах, сумма всех соединений установленных в пробе равнялась 100 %. Твердофазная экстракция и хроматомасс-спектрометрический анализ проводились в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций (КЦЭМП), аналитик – В.Л. Рапопорт.

Результаты и обсуждение

Установленные органические соединения в исследуемых водах были отнесены к соответствующим гомологическим рядам согласно классификации [28]. Всего в изученных водах Тумнинского района установлено 65 органических соединений 12 гомологических рядов (табл. 1). Наиболее распространенными являются алканы, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), терпены и изопреноиды (стероиды). Наименее распространенными – алкены, изоалканы и кетоны (алкены установлены только в скважине № 8, а кетоны и изоалканы еще и в скважине № 9). Кроме того, на хроматограммах также были отмечены пики фталатов, присутствие которых связано, вероятно, с инструментальным загрязнением, поэтому при дальнейшем обсуждении результатов эфиры фталевой кислоты упоминаться не будут. На рис. 3 приведена гистограмма гомологических рядов органических соединений, установленных в исследуемых водах Тумнинского района.

Алканы или парафиновые углеводороды присутствуют во всех типах изученных вод. В наших исследованиях были рассмотрены алканы нормального строения. Их хроматограммы приведены на рис. 4. 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 [29, 30]. Следует отметить, что механизм декарбоксилирования жирных кислот с образованием алканов на один атом углерода меньше является наиболее распространенным в природе. В живых организмах преобладают парафины с нечетным числом атомов углерода над соединениями четного ряда (отношение алканов с нечетным числом атомов углерода к алканам четного ряда более 1). Однако в хемосинтезирующих бактериях найдены алифатические углеводороды состава C_{12}–C_{31}, имеющие примерно одинаковое число четных и нечетных атомов углерода (отношение нечетных к четным равно 1) с преобладанием короткоцепочечных гомологов (отношение низкомолекулярных алканов к высокомо-

лекулярным значительно более 1). Для высших растений характерны более высокомолекулярные алканы (C_{23}–C_{35}) с максимумом, приходящемся на C_{25}, C_{27} и C_{29}, при массовом отношении нечетных углеводородов к четным более 10 [29–32].

Таблица 1. *Умеренно летучие органические соединения в исследуемых водах Тумнинского месторождения*

Компонент	Место отбора пробы*	Компонент	Место отбора пробы*
н-алканы		*7-изопропил-1,1диме-тил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-окта-гидрофенантрен*	1
нонан	3		
декан	2, 3		
ундекан	1–3		
додекан	1–3	нафталин	2
тридекан	1–3	2- метилнафталин	2
тетрадекан	1–3	1- метилнафталин	2
пентадекан	1–3	**Серосодержащие углеводороды**	
гексадекан	1–3	додекантиол (тиоспирт)	1
гептадекан	1–3	додецил-меркаптан (тиоспирт)	1
октадекан	1–3	**Терпены**	
нонадекан	1	сквален (2 изомера)	1, 3
эйкозан	1, 2	**Альдегиды**	
генэйкозан	1,2	нонаналь	1–3
доказан	1, 2	деканаль	1–3
трикозан	1–3	**Алкены**	
тетракозан	1–3	додецен	1
пентакозан	1–3	**Кетоны**	
гексакозан	1–3	геранилацетон	1
гептакозан	1–3	**Эфиры**	
октакозан	1, 2	метил дегидроабиетат	1
нонакозан	1, 2	2,2,4-триметил-1,3-пентандиол диизобутират	1
триаконтан	1, 2		
гентриаконтан	1, 2	2-гидроксиметиловый эфир тетрадекановой кислоты	1
Изоалканы			
Изоалкан (3 изомера)	1, 2	миристил-миристат	1, 2
Ароматические углеводороды		метил- 2-гидро-кситетраде-каноат	1
2,6-дитретбутил-п-крезол	1, 2	изопропил-тетрадеканоат	1
2.4.6-три-трет-бутил-фенол	1, 2	3-гидрокси -2,2,4-триметилпентил изобутират	3
толуол	3		
этилбензол	1–3	**Карбоновые кислоты**	
м+п-ксилолы	1–3	тетрадекановая кислота	1
о-ксилол	1–3	октановая кислота	1
бензолы С9 (3 изомера)	1, 2	нонановая кислота	1
ПАУ**		деканoвая кислота	1
4b,8диметил -2-изопропил-4b,5,6,7,8,8а,9,10-октагидро фенантрен	1	додекановая кислота	1
		гексадекановая кислота	1, 3
7-изопропил-1-метил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен	1	**Изопреноиды**	
		стероид (3 изомера)	1, 3

*Примечание: *1 – вода из скважины № 8; 2 – вода из скважины № 9; 3 – вода из рч. Чопэ. ** Полициклические ароматические углеводороды.*

Индекс CPI (Carbon Preference Index), рассчитываемый как отношение суммы алифатических углеводородов с нечетным числом атомов углерода к сумме алканов четного ряда в высокомолекулярной области (C_{24}–C_{34}), показывает долю парафинов, образованных при деструкции высших растений (CPI>1) [31, 33–35]. В табл. 2 приведены данные по распределению углеводородов парафинового ряда в изученных водах. Индекс CPI колеблется в пределах 0,76–1, причем максимальные его значения наблюдаются в скважине № 9. Это говорит о том, что доля алканов, образованных в результате деструкции высших растений, незначительна даже в рч. Чопэ, где можно было бы ожидать наличие резкой дискриминации (индекс CPI значительно более 1) по четности–нечетности атомов углерода в составе алифатических углеводородов в высокомолекулярной области. Отношение нечетных алканов к четным во всей фракции парафинов также близко к единице. Это, вероятно, связано с деятельностью хемосинтезирующих термофильных бактерий, наличие которых можно предполагать в термальных водах, учитывая благоприятную температуру воды (43...46 °С). В рч. Чопэ, по-видимому, также присутствуют хемосинтезирущие бактерии или водоросли, так как здесь отмечается резкое преобладание низкомолекулярных алканов над алканами высокомолекулярной фракции (C_9–C_{23}/C_{24}–C_{31} – 8,38).

Обращает на себя внимание значительное преобладание высокомолекулярных алканов (C_9–C_{23}/C_{24}–C_{31} – 0,58) в наиболее высокотемпературной воде из скважины № 8, однако значение индекса CPI и отношение нечетных алканов к четным во всей области насыщенных углеводородов в воде из этой скважины близки к единице (0,76 и 0,88 соответственно) со слабым преобладанием четных алканов, 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 алифатические углеводороды в высокомолекулярной области имели бы четкую дифференциацию по четности–нечетности атомов углерода в них (индекс CPI>1). Вероятно, в наиболее высокотемпературных водах Тумнинского 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 декарбоксилирования карбоновых кислот) – тридекан и пентадекан, имеют низкие относительные содержания (1,3 и 5,6 % от всей фракции алканов соответственно), что свидетельствует о наличии другого механизма их образования в этих водах. Сходная картина наблюдалась в наиболее высокотемпературных водах Кульдурского месторождения [17], где также отсутствовала какая-либо дискриминация алканов по четности–нечетно-

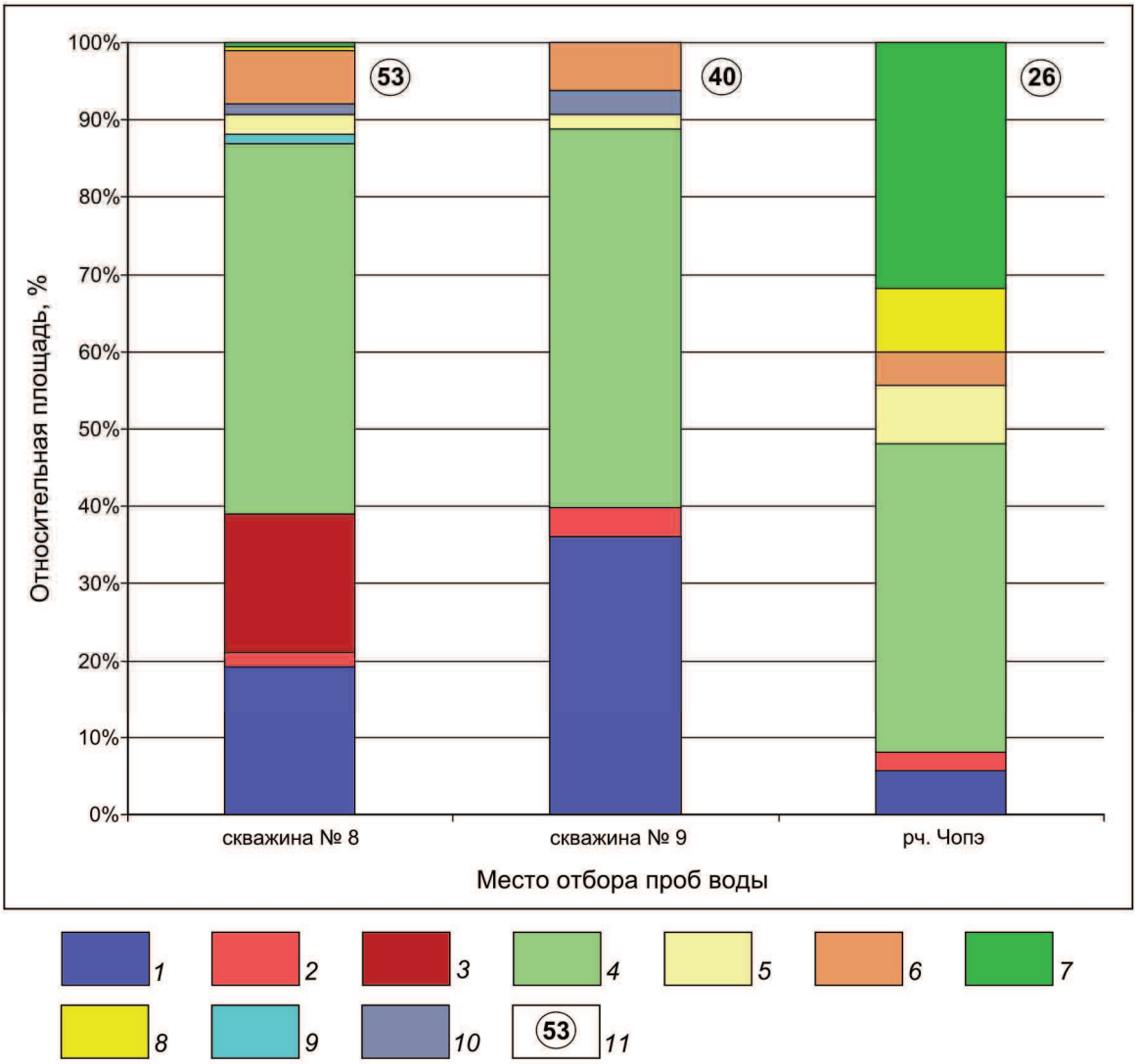

Рис. 3. *Процентное соотношение гомологических рядов органических соединений в исследуемых водах района Тумнинского месторождения термальных вод. 1 – алканы; 2 – ароматические углеводороды; 3 – полициклические ароматические углеводороды; 4 – терпены; 5 – альдегиды; 6 – эфиры; 7 – изопреноиды (стероиды); 8 – карбоновые кислоты; 9 – серосодержащие углеводороды; 10 – кетоны; 11 – количество органических соединений, установленных в исследуемых водах. Алкены и изоалканы на гистограмме не показаны, так как имеют очень низкое относительное содержание (0,49 и 0,23 % соответственно)*

сти атомов углерода (индекс CPI – 0,84), при значительном преобладании углеводородов в высокомолекулярной области (отношение низкомолекулярных алканов к высокомолекулярным – 0,58).

Таблица 2. *Распределение алканов в исследуемых водах Тумнинского района*

Место отбора проб	C_{max}	CPI C_{24}–C_{31}	C_9–C_{31}/C_{10}–C_{30}	C_9–C_{23}/C_{24}–C_{31}
скважина № 8	C_{24}	0,76	0,88	0,58
скважина № 9	C_{16}	1	0,98	1,13
рч. Чопэ	C_{11}	0,97	1,07	8,38

Ароматические углеводороды для организмов нехарактерны, однако ароматические структуры содержатся в лигнине, некоторых аминокислотах, а также гидрохинонах (витамины Е, К) в виде отдельных ароматических колец [29, 30]. В изученных водах ароматические углеводороды имеют незначительное распространение (около 2 %). Исключение представляет термальная вода из скважины № 8, где ПАУ занимают до 17 % содержания от всех органических соединений. Ряд соединений здесь, помеченные курсивом в табл. 1, – производные смоляных кислот, образовавшиеся путем гидрирования при высокой температуре. Смоляные кислоты присутствуют во всех хвойных деревьях семейства сосновых, именно хвойные деревья являются породообразующими в растительности Тумнинского района. Вероятно, исходные соединения были в атмосферных водах, а высокую температуру обеспечила рециркуляция воды в глубокие горизонты земной коры. Таким образом, в

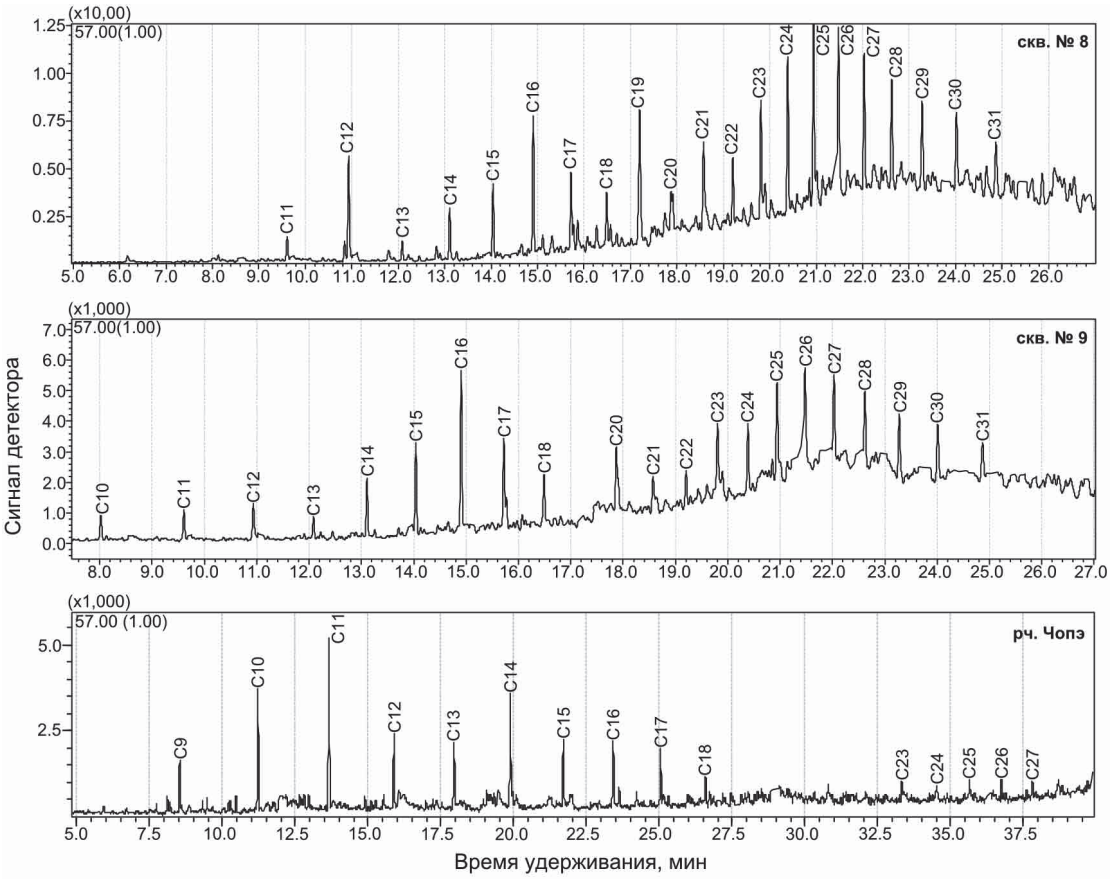

Рис. 4. *Хроматограммы СИМ н-алканов по m/z 57 исследуемых вод Тумнинского термального поля*

наиболее высокотемпературной воде из скважины № 8, вероятно, возможен частично абиогенный генезис не только в составе нормальных алканов, но и в составе ПАУ (для ПАУ принимая во внимание, что исходные соединения (смоляные кислоты) имеют биогенное происхождение). Интересным является тот факт, что в пароводяной смеси на устье скважины 4Э Мутновской геотермальной станции на Камчатке при температуре 175 °С и давлении 8 бар установлены только алканы и полициклические ароматические углеводороды [15]. Вероятно, эти соединения имеют частично абиогенный генезис, учитывая отсутствие здесь микроорганизмов и большую глубину, с которой поднимаются эти флюиды (1600...2000 м), при этом допускается, что большая часть органического материала могла быть извлечена из захороненных остатков организмов в глубокозалегающих породах (хотя Мутновское месторождение сложено главным образом вулканическими породами, содержащими незначительное количество органики).

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 только в рч. Чопэ, причем здесь установлена только пальмитиновая кислота, занимающая до 8 % всех органических соединений. Карбоновые кислоты в термальных водах установлены только в скважине № 8 и достигают 0,52 %.

Наряду с алканами, карбоновыми кислотами и ароматическими углеводородами в изученных водах установлены альдегиды, кетоны, эфиры, алкены, терпены, серосодержащие углеводороды и стероиды. Эти соединения широко продуцируются в биосфере и, вероятно, их присутствие в изученных водах связанно с деятельностью живых организмов и их деструкцией. Однако 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол диизобутират, установленный в воде из скважины № 8, и 3-гидрокси-2,2,4-триметилпентил изобутират, обнаруженный в рч. Чопэ, могут указывать на наличие загрязнения этих вод, так как эти соединения широко используются в качестве антиокислителей в пищевых продуктах и пластмассовых изделиях, хотя их содержания относительно невелики (0,26 % в скважине № 8 и 0,24 % в рч. Чопэ).

Заключение

В результате проведенного исследования впервые установлен качественный состав умеренно летучих органических соединений в термальных и поверхностных водах Тумнинского района. Здесь обнаружено 65 органических соединений, относя-

щихся к 12 гомологическим рядам. Характерными гомологами здесь являются алканы, достигающие в термах 36 % от всех органических соединений, полициклические ароматические углеводороды (до 17 %), терпены (до 50 %) и изопреноиды (до 30 % в рч. Чопэ). Преимущественно установленные соединения органической природы имеют биогенное происхождение. Однако для алканов и ПАУ, которые установлены в наиболее высокотемпературной воде Тумнинского месторождения, исходя из приведенных данных, не исключается наличие вклада абиогенной составляющей в их образование (индекс CPI – 0,76, отношение никзомолекулярных алканов к высокомлекулярным – 0,58). Кроме того, присутствие некоторых соединений (изобутираты) может указывать на слабое загрязнение изученных вод Тумнинского района.

Автор выражает глубокую благодарность директору санатория-профилактория «Горячий ключ» К.В. Журавлеву, лаборанту Кульдурской гидрогеологической станции санатория «Кульдур» Е.Г. Семушкиной и ведущему инженеру лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций В.Л. Рапопорту за помощь при проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Simoneit B.R.T. Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview // Advances in Space Research. – 2004. – V. 33. – № 1. – P. 88–94.
3. Козлов В.Ф. Формирование органической составляющей подземных вод // Формирование водорастворенного комплекса подземных вод нефтегазоносных бассейнов. Труды ВНИГРИ. Вып. 396. – Л.: ВНИГРИ, 1977. – С. 143–154.
4. Органические микропримеси в пресных природных водах бассейнов Томи и Верхней Оби / А.Э. Конторович, С.Л. Шварцев, В.А. Зуев, Н.М. Рассказов, Ю.П. Туров // Геохимия. – 2000. – № 5. – С. 533–544.
5. 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.
6. 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.
7. Органические примеси в природных водах в районе г. Стрежевого / Ю.П. Туров, И.Д. Пирогова, М.Ю. Гузняева, Н.А. Ермашова // Водные ресурсы. – 1998. – Т. 25. – № 4. – С. 455–461.
8. Швец В.М., Кирюхин В.К. Органические вещества в минеральных лечебных водах // Бюллетень МОИП, отделение геологии. – 1974. – Т. 6. – С. 83–96.
9. Органические вещества в минеральных водах горноскладчатых областей Центральной Азии / Г.М. Шпейзер, Ю.К. Васильева, Л.А. Минеева и др. // Геохимия. – 1999. – № 3. – С. 302–311.
10. Новые данные о составе органических веществ в минеральных водах / Г.М. Шпейзер, А.И. Смирнов, В.А. Хуторянский и др. // Современные проблемы науки и образования. – 2006. – № 2. – С. 62–64.
11. Бескровный Н.С., Кудрявцева Т.П. Особенности органического вещества гидротермальных систем геодинамических поясов на примере Камчатки // Формирование водорастворенного комплекса подземных вод нефтегазоносных бассейнов. Труды ВНИГРИ. Вып. 396. – Л.: ВНИГРИ, 1977. – С. 121–136.
12. 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.
13. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Рапопорт В.Л. Особенности химического состава вод Кульдурского термального поля // Региональные проблемы. – 2009. – № 12. – С. 20–25.
14. Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки / Л.М. Мухин, В.Б. Бондарев, Е.А. Вакин и др. // Доклады академии наук СССР. – 1979. – Т. 244. – № 4. – С. 974–977.
15. 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.
16. 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.
17. Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Кульдурского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2013. – № 1. – Вып. № 21. – С. 169–182.
18. Потурай В.А. Умеренно летучие органические соединения в термальных, поверхностных и холодных подземных водах Кульдурского района // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. – Иркутск: Изд-во ООО «Географ», 2012. – С. 232–236.
19. Гидрогеология СССР. Т. 23. Хабаровский край и Амурская область / гл. ред. А.В. Сидоренко. – М.: Недра, 1971. – 514 с.
20. 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.
21. Чудаев О.В., Чудаева В.А., Брагин И.В. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. – 2008. – Т. 27. – № 6. – С. 73–81.
22. Геологическая карта Хабаровского края и Амурской области. Масштаб 1:5000000 / гл. ред. Л.И. Красный. – Л.: ВСЕГЕИ, 1986. – 1 с.
23. Архипов Б.С. Химический состав и металлоносность термальных вод северо-восточного Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. – 2009. – Т. 28. – № 4. – С. 116–122.
24. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. – М.: Геоминвод, 1968. – 119 с.
25. Брагин И.В., Челноков Г.А. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня. Газовый аспект // Вестник ДВО РАН. – 2009. – № 4. – С. 147–151.
26. Кирюхин В.А., Резников А.А. Новые данные по химическому составу азотных терм юга дальнего Востока // Вопр. Специальной гидрогеологии Сибири и Дальнего Востока. – Иркутск: СО РАН, 1962. – С. 71–83.
27. Бахман В.И., Крапивина С.С., Флоренский К.П. Анализ минеральных вод. 2-е изд. – М.: ГНИИКиФ, 1960. – 224 с.
28. Артеменко А.И. Органическая химия. 5-е изд., испр. – М.: Высш. Шк., 2002. – 559 с.
29. Потехин В.М., Сыроежко А.М., Пекаревский Б.В. Теоретические основы процессов переработки природных энергоносителей. Ч. I. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2010. – 156 с.
30. Сваровская Н.А. Химия нефти и газа. – Томск: ТПУ. 2006. – 111 с.
31. Распределение н-алканов, стероидов и тритерпеноидов в торфе и растениях болота Темное / М.А. Дучко, Е.В. Гулая, О.В. Се-

ребренникова, Е.Б. Стрельникова, Ю.И. Прейс // Известия ТПУ. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 40–44.
32. Генезис нефтей месторождения Белый тигр (Вьетнам) по данным о составе насыщенных ациклических углеводородов / О.В. Серебренникова, Ву Ван Хай, Ю.В. Савиных, Н.А. Красноярова // Известия ТПУ. – 2012. – Т. 320. – № 1. – С. 134–137.
33. Состав и особенности изменения со временем водорастворимого комплекса органических веществ нефтезагрязненной водной среды / М.Г. Кульков, Ю.В. Коржов, В.Ю. Артамонов и др. // Известия ТПУ. – 2012. – Т. 320. – № 1. – С. 193–199.
34. 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.
35. 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.

Поступила 14.02.2014 г.

UDC 543.38 (571.620)

THE ORGANIC MATTER IN THERMAL AND SURFACE WATERS OF TUMNIN DEPOSIT OF THERMAL WATERS, THE FAR EAST OF RUSSIA

Valery A. Poturay,
Institute for Complex Analysis of Regional Problems of the Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Science, Russia, 679000, Birobidzhan, Sholom Aleyhem Street, 4. E-mail: poturay85@yandex.ru; wap8585@mail.ru

The work deals with the study of organic compounds composition in thermal waters, which is topical for regional ecology, balneology, determination of oil genesis, and study of the origin of life problem.
The main aim of the study: *definition of moderately volatile organic compounds in the Tumnin thermal and surface waters, and determination of their genesis.*
The methods: *the titrimetric, photometric, turbidimetric and potentiometric methods were used to define the total ion composition. The organic compounds concentrate has been obtained by solid-phase extraction. The Shimadzu GCMS-QP2010S device was used to define a qualitative composition of moderately volatile organic compounds by gas chromato-mass spectrometry.*
The results: *for the first time the author has been established a qualitative composition of moderately volatile organic compounds in the Tumnin thermal and surface waters. The found compounds for the most part have biogenic origination. However, alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in high temperature thermal water in Tumnin may include a non-biogenic forming component. The presence of some compounds may indicate a slight pollution of water in the Tumnin area.*

Key words:
Thermal water, organic compounds, alkanes, aromatic hydrocarbons, genesis.

REFERENCES

1. 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, vol. 5, no. 4, pp. 444–460.
2. Simoneit B.R.T. Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview. *Advances in Space Research*, 2004, vol. 33, no. 1, pp. 88–94.
3. Kozlov V.F. Formirovanie organicheskoy sostavlyayushchey podzemnykh vod [Formation of groundwater organic component]. Formirovanie vodorastvorennogo kompleksa podzemnykh vod neftegazonosnykh basseynov [The formation a water-soluble complex of groundwater petroleum basins]. *Trudy VNIGRI*. Leningrad, VNIGRI, 1977. Iss. 396, pp. 143–154.
4. Kontorovich A.E., Shvartsev S.L., Zuev V.A., Rasskazov N.M., Turov Yu.P. Organicheskie mikroprimesi v presnykh prirodnykh vodakh basseynov Tomi i Verkhney Obi [Organic microimpurities in fresh natural water in Tom and Upper Ob basins]. *Geokhimiya*, 2000, no. 5, pp. 533–544.
5. Mukhin L.M., Ponomarev V.V. Sintez i evolyutsiya organicheskogo veshchestva v vulkanakh i gidrotermakh [Synthesis and evolution of organic matter in volcanoes and thermal springs]. *Gidrotermalny protses v oblastyakh tektono-magmaticheskoy aktivnosti* [Hydrothermal process in the areas of tectonic and magmatic activity]. Moscow, Nauka Publ., 1977. pp. 104–110.
6. Ognetova P.M., Domrocheva E.V. Soderzhanie organicheskikh mikroprimesey v vodakh zony aktivnogo vodoobmena yuga Kuzbassa [Organic microimpurities in active water exchange zones of the south area of Kuzbass]. *Materialy Vserossiyskogo soveshchaniya po podzemnym vodam vostoka Rossii* [Materials of All-Russian meeting on groundwater in eastern Russia]. Irkutsk, IrGTU, 2006. pp. 93–97.
7. Turov Yu.P., Pirogova I.D., Guznyaeva M.Yu., Ermashova N.A. Organicheskie primesi v prirodnykh vodakh v rayone goroda Strezhevogo [Organic matter in natural waters near Strezhevoy]. *Vodnye resursy*, 1998, vol. 25, no. 4, pp. 455–461.
8. Shvets V.M., Kiryukhin V.K. Organicheskie veshchestva v mineralnykh lechebnykh vodakh [Organic substances in medicinal mineral waters]. *Byulleten MOIP, otdelenie geologii – Bulletin of MOIP, Department of Geology*, 1974, vol. 6, pp. 83–96.
9. Shpeyzer G.M., Vasileva Yu.K., Mineeva L.A. Organicheskie veshchestva v mineralnykh vodakh gornoskladchatykh oblastey Tsentralnoy Azii [Organic matter in mineral waters of mining folded regions of Central Asia]. *Geokhimiya*, 1999, no. 3, pp. 302–311.
10. Shpeyzer G.M., Smirnov A.I., Hutoryanskiy V.A. Novye dannye o sostave organicheskikh veshchestv v mineralnykh vodakh [New

data on the composition of organic substances in mineral waters]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2006, no. 2, pp. 62–64.
11. Beskrovny N.S., Kudryavtseva T.P. Osobennosti organicheskogo veshchestva gidrotermalnykh sistem geodinamicheskikh poyasov na primere Kamchatki [Features of organic matter of hydrothermal systems in geodynamic zones by the example of Kamchatka]. Formirovanie vodorastvorennogo kompleksa podzemnykh vod neftegazonosnykh basseynov [The formation a water-soluble complex of groundwater of petroleum basins]. *Trudy VNIGRI*. Leningrad, VNIGRI, 1977. Iss. 396, pp. 121–136.
12. Isidorov V.A., Zenkevich I.G., Karpov G.A. Letuchie organicheskie soedineniya v parogazovykh vykhodakh nekotorykh vulkanov i gidrotermalnykh sistem Kamchatki [Volatile organic compounds in vapor-gas outputs of some volcanoes and hydrothermal systems of Kamchatka]. *Vulkanologiya i seysmologiya – Journal of Volcanology and Seismology*, 1991, no. 3, pp. 19–25.
13. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Rapoport V.L. Osobennosti khimicheskogo sostava vod Kuldurskogo termalnogo polya [Chemical composition of thermal waters of Kuldur field]. *Regionalnye problemy – Regionalnye problem*, 2009, no. 12, pp. 20–25.
14. Mukhin L.M., Bondarev V.B., Vakin E.A. Aminokisloty v gidrotermakh Yuzhnoy Kamchatki [Aminoacids in the fluid of Southern Kamchatka]. *Doklady akademii nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1979, vol. 244, no. 4, pp. 974–977.
15. 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, vol. 40, no. 6, pp. 516–517.
16. Simoneit B.R.T, Deamer D.W., Kompanichenko V.N. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka. *Applied Geochemistry*, 2009, vol. 24, no. 2, pp. 303–309.
17. Poturay V.A. Organicheskoe veshchestvo v podzemnykh i poverkhnostnykh vodakh rayona Kuldurskogo mestorozhdeniya termalnykh vod, Dalniy Vostok Rossii [Organic matter in ground and surface waters of the thermal waters Kuldur deposit, Far East Russia]. *Vestnik KRAUNC. Nauki o Zemle*, 2013, no. 1, Iss. 21, pp. 169–182.
18. Poturay V.A. Umerenno letuchie organicheskie soedineniya v termalnykh, poverkhnostnykh i kholodnykh podzemnykh vodakh Kuldurskogo rayona [Moderately volatile organic compounds in the thermal, surface and groundwater of Kuldur area]. *Materialy Vserossiyskogo soveshchaniya po podzemnym vodam vostoka Rossii* [Materials of All-Russian meeting on groundwater in eastern Russia]. Irkutsk, Geograf, 2012. pp. 232–236.
19. *Gidrogeologiya SSSR* [Hydrogeology of the USSR]. Khabarovskiy kray i Amurskaya oblast [Khabarovsk Krai and Amur Oblast]. Moscow, Nedra Publ., 1971. Vol. 23, 514 p.
20. Zavgorudko V.N., Zavgorudko G.V., Zavgorudko T.I. *Tumninskiy mineralny istochnik* [Tumnin mineral source]. Khabarovsk, Dalnevostochny gosudarstvenny meditsinsky universitet Publ., 1999. 138 p.
21. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Bragin I.V. Geokhimiya termalnykh vod Sikhote-Alinya [Geochemistry of thermal waters of the Sikhote-Alin]. *Tikhookeanskaya geologiya – Russian Journal of Pacific Geology*, 2008, vol. 27, no. 6, pp. 73–81.
22. *Geologicheskaya karta Khabarovskogo kraya i Amurskoy oblasti* [Geological map of Khabarovsk Krai and Amur Oblast]. 1:5000000. Ed. by L.I. Krasny. Leningrad, VSEGEI, 1986.
23. Arkhipov B.S. Khimichesky sostav i metallonosnost termalnykh vod severo-vostochnogo Sikhote-Alinya [Chemical composition and metal contents of the thermal waters of the northeast of the Sikhote-Alin]. *Tikhookeanskaya geologiya – Russian Journal of Pacific Geology*, 2009, vol. 28, no. 4, pp. 116–122.
24. Barabanov L.N., Disler V.N. *Azotnye termy SSSR* [Nitric terms of the USSR]. Moscow, Geominvod Publ., 1968. 119 p.
25. Bragin I.V., Chelnokov G.A. Geokhimiya termalnykh vod Sikhote-Alinya. Gazovy aspect [Geochemistry of thermal waters of the Sikhote-Alin. Gas aspect]. *Vestnik DVO RAN*, 2009, no. 4, pp. 147–151.
26. Kiryukhin V.A., Reznikov A.A. Novye dannye po khimicheskomu sostavu azotnykh term yuga dalnego Vostoka [New data on the chemical composition of nitric term of the south part of the Far East]. *Voprosy Spetsialnoy gidrogeologii Sibiri i Dalnego Vostoka* [Issues of Special hydrogeology of Siberia and the Far East]. Irkutsk, SO RAN Publ., 1962. pp. 71–83.
27. Bakhman V.I., Krapivina S.S., Florenskiy K.P. *Analiz mineralnykh vod* [Analysis of mineral waters]. Moscow, GNIIKiF Publ., 1960. 224 p.
28. Artemenko A.I. *Organicheskaya khimiya* [Organic chemistry]. Moscow, Vysshaya Shkola publ., 2002. 559 p.
29. Potekhin V.M., Syroezhko A.M., Pekarevsky B.V. *Teoreticheskie osnovy protsessov pererabotki prirodnykh energonositeley* [Theoretical foundations of natural energy treatment]. Saint Petersburg, SPbGTI (TU) Publ., 2010. P. I, 156 p.
30. Svarovskaya N.A. *Khimiya nefti i gaza* [Oil and Gas Chemistry]. Tomsk, TPU Publ. House, 2006. 111 p.
31. Duchko M.A., Gulaya E.V., Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Preys Yu.I. Raspredelenie n-alkanov, steroydov i triterpenoydov v torfe i rasteniyakh bolota Temnoe [Distribution of n-alkanes, steroids and triterpenoids in the peat and plants of swamp Temnoe]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 1, pp. 40–44.
32. Serebrennikova O.V., Vu Van Hay, Savinykh Yu.V., Krasnoyarova N.A. Genezis neftey mestorozhdeniya Bely Tigr (Vetnam) po dannym o sostave nasyshchennykh atsiklicheskikh uglevodorodov [Genesis of oil of the White Tiger deposit (Vietnam) by the data on composition of saturated acyclic hydrocarbons]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 1, pp. 134–137.
33. Kulkov M.G., Korzhov Yu.V., Artamonov V.Yu. Sostav i osobennosti izmeneniya so vremenem vodorastvorimogo kompleksa organicheskikh veshchestv neftezagryaznennoy vodnoy sredy [Structure and features of changing in time of organic substances water-soluble complex of in oil polluted water environment]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 1, pp. 193–199.
34. 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, vol. 3, no. 1, pp. 697–706.
35. Simoneit B.R.T. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution. *Environmental science and pollution research international*, 1999, vol. 6, no. 3, pp. 159–169.