

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В АННЕНСКИХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ

(Дальний Восток, Россия)

В.А. Потурай

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

Приведены оригинальные данные по составу органического вещества и молекулярно-массовому распределению предельных углеводородов в термальных водах Анненского месторождения. Методом капиллярной газовой хромато-масс-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 углеводородов — CPI, ACL, OEP, TAR_{HC}. Показано, что органическое вещество, в частности предельные углеводороды, образуется 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 мин и сильными колебаниями за 2 года и заключаются в увеличении доли термогенных алканов и снижении доли азотсодержащих компонентов.

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

ORGANIC MATTER AND MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION OF HYDROCARBONS IN THE ANNENSKOE THERMAL WATERS (Far East, Russia)

V.A. Poturay

The paper presents new data on the composition of organic matter and the molecular-weight distribution of saturated hydrocarbons in the thermal waters of the Annenskoe field. The TIC chromatograms of extracts of the thermal waters, obtained by capillary gas chromatography–mass spectrometry, revealed 98 organic compounds of biogenic, thermogenic, and technogenic origin. The technogenic components amount to no more than 5%. The geochemical odd–even preference indices of saturated hydrocarbons (CPI, ACL, OEP, and TAR_{HC}) are calculated. It is shown that organic matter, in particular, saturated hydrocarbons, results from two processes: thermogenic processes in the water–rock system and bacterial activity. Variations in the composition of organic matter in the Annenskoe thermal waters have been determined for the first time. They are characterized by minor fluctuations within 30 min and serious fluctuations over two years and are expressed as an increase in the portion of thermogenic alkanes and a decrease in the portion of nitrogen-containing components.

Organic matter, thermal waters, molecular-weight distribution of hydrocarbons, thermogenic origin

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 связано многим процессам, таким как: 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 (кон-

денсация, 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, 2011, 2015; Klevenz et al., 2010; Lang et al., 2010; Шульга, Пересыпкин, 2012; Reeves et al., 2014; 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, 2015; Cleaves et al., 2009; McCollom, 2013; Сонин и др., 2014; Рыженко и др., 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 CO и CO₂ 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, Плюссин, 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 г. 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, 2017, 2018; Компаниченко, Потурай, 2015; 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 ресинтеза 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 две партии проб воды в 2012 и 2014 гг., отобранных из эксплуатационных скважин. Но до сих пор были использованы только данные анализов, полученных в 2014 г., 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 г. не публиковались и не использовались при обобщении данных по гидротермальным системам ДВ. Вместе с тем в 2012 г. пробы воды были отобраны с промежутком в 30 мин, что дает возможность проследить кратковременные изменения состава ОВ. Вовлечение данных 2012 г. позволит более детально изучить состав, поведение и генезис ОВ в анненских термах, предварительно оценить кратковременные (период 30 мин) и долговременные (годы) вариации его состава и пополнить базу данных по органическим соединениям средней летучести в тер-

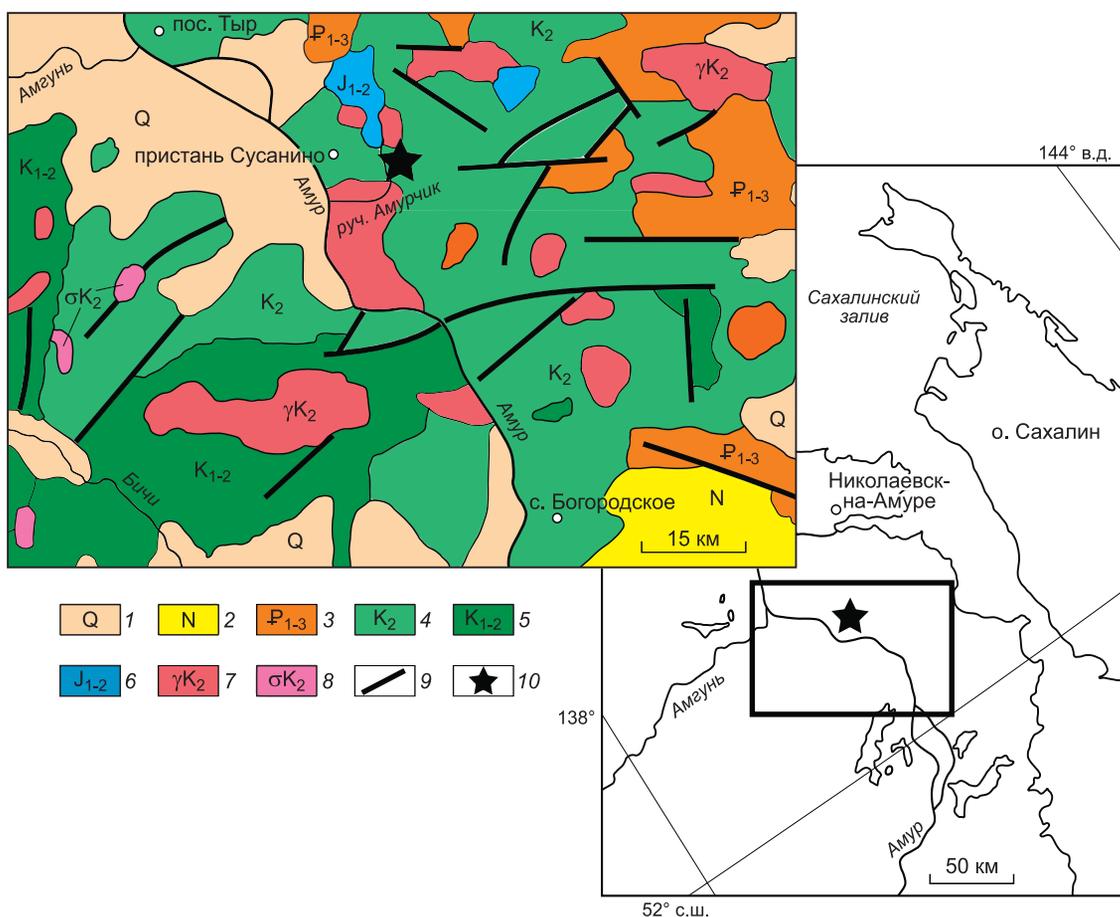


Рис. 1. Обзорная карта с местоположением анненских термальных вод и схематическая геологическая карта, по [Геологическая карта..., 1986], с изменениями.

1 — четвертичные отложения; 2 — неогеновые отложения; 3 — палеогеновые отложения; 4 — верхнемеловые отложения; 5 — нижне- и верхнемеловые отложения; 6 — нижне- и среднеюрские отложения; поздне-меловые интрузивные образования: граниты, лейкограниты, гранодиориты, граносиениты, сиениты, монзониты, щелочные граниты, кварцевые диориты (7) и диориты, монцодиориты, кварцевые диориты, габбро-диориты, монзониты (8); 9 — разломы; 10 — Анненское месторождение термальных вод.

мальных водах ДВ. Кроме этого, в настоящей статье использованы актуальные геохимические критерии (proxies) генезиса ОВ, такие как CPI, ACL, OEP, TAR_{HC} и др., 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 г. Из скважины № 2 в 2012 г. пробы воды были отобраны с промежутком в 30 мин. В качестве сравнения в 2014 г. были отобраны пробы холодных вод из руч. Амурчик и скв. № 30-460, находящейся в 600 м севернее термального поля. 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 двух 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 [Sonassy et al., 1994; Другов, Родин, 2002; Зенкевич, Другов, 2013; Sanchez-Avila et al., 2021] на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S в лаборатории КЦЭМП (аналитик В.Л. Рапопорт) и Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra в лаборатории ИКАРП ДВО РАН (аналитик В.А. Потурай). Более подробно используемую методику можно посмотреть в работе [Компаниченко, Потурай, 2015]. Были полу-

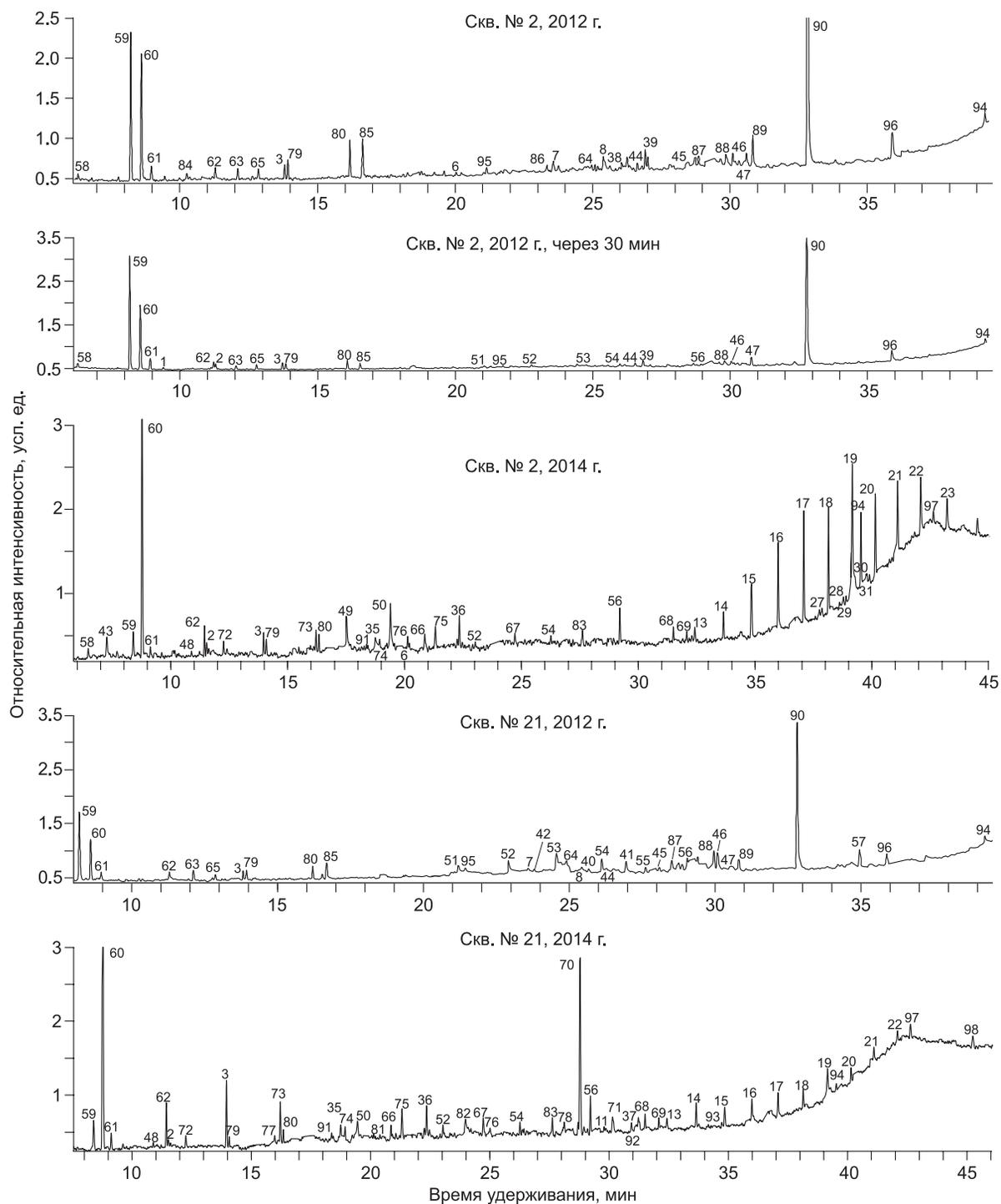


Рис. 2. Хроматограммы по ОИТ анненских термальных вод.

Полная временная развертка хроматограмм — 50 мин; показаны участки 6–40 мин (2012 г.) и 6–45 мин (2014 г.). Номера пиков соответствуют порядковым номерам соединений в табл. 2.

чены 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 %. Сумма всех компонентов, установленных в пробе, равнялась 100 %. На хроматограммах также присутствова-

Таблица 1. Краткая характеристика опробованных водоупунктов Анненского месторождения

Место отбора проб воды	Глубина скважин, м	T, °C	pH	Формула Курлова
Скв. № 2	43.8	54	9	$M_{0.3} \frac{(CO_3 + HCO_3)71SO_4 17Cl 17F4}{(Na + K)96 Ca4}$
Скв. № 21	201.6	54	9	$M_{0.3} \frac{(CO_3 + HCO_3)70SO_4 18Cl 17F4}{(Na + K)96 Ca3}$

Примечание. Формула Курлова приводится по данным [Кулаков, 2011, 2014; Кулаков, Сидоренко, 2017].

ли 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/дм³). 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, ОЕР, TAR_{НС}. 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), индекс ОЕР (odd-to-even predominance) — отношение нечетных гомологов к ближайшим четным (3). TAR_{НС} (Terrigenous/Aquatic Ratio) — отношение характерных «растительных» гомологов к «водорослевым» или «бактериальным» (4) [Bray, Evans, 1961; Meyers, 2003; Bush, McInerney, 2013; Wang et al., 2019]:

$$ACL = \frac{\sum(C_n \cdot n)}{\sum C_n}, \quad (1)$$

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

$$OEP_n = \frac{C_{n-2} + 6C_n + C_{n+2}}{4(C_{n-1} + C_{n+1})}, \quad (3)$$

$$TAR_{НС} = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}}. \quad (4)$$

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ

Структурная позиция поля и вмещающие породы. Анненское геотермальное месторождение располагается в Хабаровском крае, в 125 км от г. Николаевск-на-Амуре и в 6.5 км от пристани Сусанино, в пределах низкогорного рельефа низовьев р. Амур, у западных отрогов северной оконечности хр. Сихотэ-Алинь (см. рис. 1). Согласно схеме геолого-структурного районирования Хабаровского края и Амурской области, территория находится на северной краевой части Восточно-Сихотэалиньского 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..., 1971; Кулаков, 2014].

Гидрогеологическая характеристика и состав терм. Анненские источники приурочены к Сихотэ-Алиньскому вулканическому поясу Сихотэ-Алиньской гидрогеологической складчатой области. Выход источников располагается в узкой долине горного руч. Амурчик — правого притока р. Холодный Ключ, впадающей в оз. Гавань, которое протокой сообщается с р. Амур. На месторождении в различные годы было пробурено около двух десятков скважин (рис. 3). В настоящее время эксплуатируют-

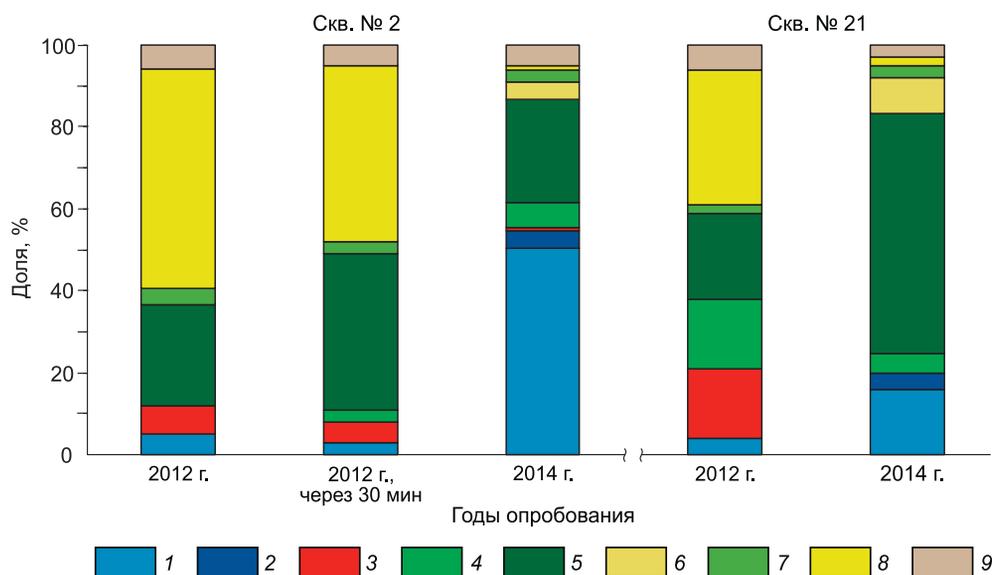


Рис. 4. Гомологические ряды органических соединений в анненских термальных водах.

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.

ся 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—3.0 мг/дм³), при этом до 85 % химических элементов находятся в форме свободных ионов, до 15 % в комплексах с гидрокарбонат-ионом [Гидрогеология..., 1971; Чудаев и др., 2008; Кулаков, 2011, 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 Сихотэ-Алиня. Изотопный состав кислорода (δ¹⁸O = -18.8 ‰) и водорода (δD = -136.1 ‰) в изученных термах указывает на то, что большинство из них имеют 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 г. 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

Таблица 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	<i>Ундекан</i>	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-третбутилфенол	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-третбутил-9Н-ксантен	1–3
13	Докозан	4, 5	Карбоновые кислоты		
14	Трикозан	4, 5	48	Гексановая	4, 5
15	Тетракозан	4, 5	49	Нонановая	4, 5
16	Пентакозан	4, 5	50	Декановая	4, 5
17	Гексакозан	4, 5	51	Ундекановая	2, 3
18	Гептакозан	4, 5	52	Додекановая	2–5
19	Октакозан	4, 5	53	Тридекановая	2, 3
20	Нонакозан	4, 5	54	Тетрадекановая	2–5
21	Триаконтан	4, 5	55	Пентадекановая	3, 5
22	Гентриаконтан	4, 5	56	Гексадекановая	2–5
23	Дотриаконтан	4, 5	57	Абиетиновая	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	<i>Бутилакрилат</i>	1–5
27	Изоалкан C ₂₇	4	61	<i>Бутилпропаноат</i>	1–5
28	Изоалкан C ₂₈	4	62	<i>Бутилбутаноат</i>	1–5
29	»	4	63	Пропилгептил эфир	1–3
30	Изоалкан C ₂₉	4	64	Диизобутиладипат	1, 3
31	»	4	65	Ацеталь	1–3
32	Изоалкан	4, 5	66	Метил-9-оксононаноат	4, 5
33	»	4, 5	67	Метилдигидрожасмонат	4, 5
34	Изоалкан C ₂₇	4	68	Метилстеарат	4, 5
Диоксаалканы			69	Дибутилдекандикарбоноат	4, 5
35	Диоксаалкан	4, 5	70	Метилпальмитат	5
36	»	4, 5	71	Изопропилпальмитат	5

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 [González-Barreiro et al., 2009]. Вероятно, в водовмещающих породах ОВ находится в виде битума в восстановленной форме, при взаимодействии воды с горными породами

Таблица 2 (окончание).

№ 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	Алкилдиксанметанол	4, 5	87	6-амино-2-метил-4-пиримидин	1, 3
74	»	4, 5	88	2-(1,1-диметилэтил)- 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-амин-	1—3
75	»	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-бутоксизтокси)этанол	5	91	Амид	4, 5
78	Алканол	5	92	N,N-диметил-1-гептадеканами	5
	Альдегиды		93	Нонадеканами	5
79	<i>Нонаналь</i>	1—5		Терпены	
80	<i>Деканаль</i>	1—5	94	<i>Сквален</i>	1—5
81	Додеканаль	5		Хиноны	
82	Тетрадеканаль	5	95	2,6-ди-третбутилхинон	1—3
	Кетоны		96	2-анилино-1,4-нафтохинон	1—3
83	6,10,14-триметил-2-пентадеканон	4, 5		Стероиды	
	Азотсодержащие соединения		97	Стероид	4, 5
84	2-гидроксibenзонитрил	1	98	»	5

Примечание. Жирным шрифтом выделены соединения — возможные загрязнители, курсивом — соединения, встречающиеся во всех проанализированных экстрактах. Газовая хромато-масс-спектрометрия; лаборатория КЦЭМП, аналитик — В.Л. Рапопорт; лаборатория ИКАРП ДВО РАН, аналитик — В.А. Потурай.

* 1 — скв. № 2, 2012 г.; 2 — скв. № 2, 2012 г. (через 30 мин.); 3 — скв. № 21, 2012 г.; 4 — скв. № 2, 2014 г.; 5 — скв. № 21, 2014 г.

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 г. в исследуемых термальных водах резко доминировали азотсодержащие соединения, относительная концентрация которых достигала 54 %. К 2014 г. их доля снижается до 0.2—1.5 %. Пик приходится на N-фенил-1-нафталамин, 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 Нафтуса показали, что содержание летучих органических веществ с учетом сезонных изменений колеблется в широких

пределах — от 8.0 до 25.6 мг/дм³, а концентрация азота органического в минеральной воде курорта Нилова Пустынь в течение года меняется от 0.1 до 1.5 мг/дм³, т. е. в 15 раз [Швец, Кирюхин, 1974]. Наши данные свидетельствуют, 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 гг. Кроме этого, многие из установленных здесь азотсодержащих компонентов относятся к гетероароматическим соединениям, они содержат наряду с азотом еще и циклическую структуру. Эти компоненты образуются в результате разложения погребенного органического вещества под действием высокой температуры, т. е. имеют термогенное происхождение [Fekete et al., 2012]. Они являются важными продуктами раннего разложения ОВ, поэтому в пробах воды 2014 г. 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 ОВ в термальных водах и деградацией этих компонентов с образованием простых углеводов и их изомеров, разнообразие которых резко увеличилось по данным 2014 г. Известно, что устойчивость ОВ 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 г. Однако следует отметить, что 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 скв. № 2 в 2014 г.) 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 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 ОВ [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 дегидрирования 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-третбутилфенол, 2-третбутил-9Н-ксантен и хлорбензол. Третбутильная группа редко встречается в природе, а галогенуглеводороды вообще не синтезируются живыми организмами.

ми. Однако их доля в сумме не превышает 1.5 % и только в скв. № 21 в 2012 г. достигает 6 %, хотя в 2014 г. 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 [González-Barreiro et al., 2009].

Основным биогенным источником хинонов (найденных в анненских термах) в ОБ почв и осадочных образований являются лигнины и дубильные вещества [Degens, 1965]. За исключением 2,6-дитретбутилхинона, 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 ОБ термальных вод от холодных подземных и поверхностных вод исследуемого района состоит в присутствии азотсодержащих соединений, изоалканов и алкенов [Потурай, 2017].

Молекулярно-массовое распределение предельных УВ. Алканы, или предельные УВ, присутствуют в термальных водах и в 2012 г., и в 2014 г., причем их доля в составе среднелетучего ОБ составляет значительную часть (от 3 до 50 %). Среди ОБ предельные УВ представляют собой единственную группу биогенных соединений, сохраняющуюся в течение длительного геологического времени. При этом *n*-алканы являются прямыми органогеохимическими маркерами, так как образуются путем прямого наследования биохимических структур продуцентов ОБ из различных источников растительного и животного происхождения [Wang et al., 2019], что дает возможность уверенно определить генезис ОБ, 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 реакций при восстановлении оксидов углерода водородом. Например, поликонденсационные реакции могут идти по широко известному синтезу Фишера—Тропша [Fisher, Troppsch, 1923] или Кельбеля—Энгельгардта [Kölbel, Engelhardt, 1951] (ФТТ-реакции). Многочисленные лабораторные эксперименты, проведенные в гидротермальных условиях, продемонстрировали возможность абиогенного синтеза углеводородов [McCullom, 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, 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 скв. № 2 в 2012 г. максимум приходится на ундекан *n*- C_{11} . Это характерный бактериальный алкан. Бактерии синтезируют низкомолекулярные нечетные гомологи *n*- C_7 , *n*- C_9 , *n*- C_{11} , *n*- C_{13} и *n*- C_{15} с максимумом на *n*- C_9 и *n*- C_{11} и практически не синтезируют четные гомологи *n*- C_8 , *n*- C_{10} , *n*- C_{12} и *n*- C_{14} [Пошибаева, 2015]. В скважине № 2 в 2012 г. низкомолекулярные гомологи достигают 100 % (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 г., максимум уже приходится на *n*- C_{28} , а низкомолекулярные алканы занимают всего 10 %, при отсутствии дискриминации по четности-нечетности. Здесь начинают резко преобладать высокомолекулярные гомологи (ACL = 31.9, TAR_{HC} = 45.5). При таком преобладании длинноцепочечных УВ геохимические индексы (OEP_{23, 25, 27, 29} и CPI) близки к единице, что говорит в пользу химического ресинтеза органических остатков биогенного (преимущественно растительного) происхождения, т. е. основная часть алканов в термальной воде из скв. № 2 в 2014 г. имеет термогенный генезис.

В термальной воде из скв. № 21 в обоих годах опробования максимум приходится на *n*- C_{11} . В 2012 г., так же как и для скв. № 2, алканы имеют бактериальный генезис, так как наблюдается присутствие только короткоцепочечных УВ при доминировании нечетных гомологов. В 2014 г. доля коротко- и длинноцепочечных алканов примерно одинакова ($C_{22}^-/C_{23}^+ = 1$), при этом в низкомолекулярной

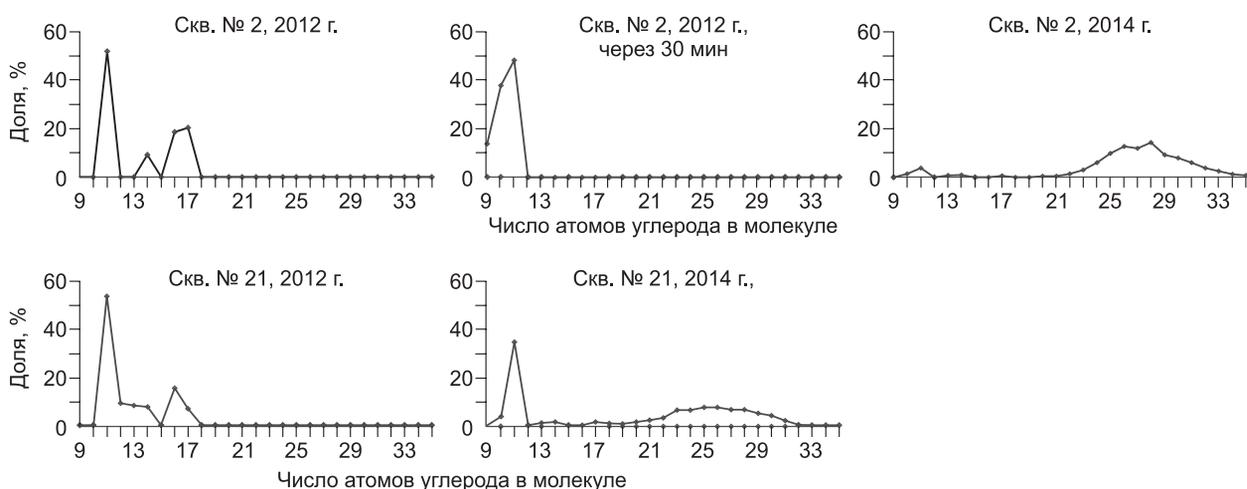


Рис. 5. Графики распределения *n*-алканов в анненских термальных водах.

области алканы имеют бактериальный генезис ($nч/ч = 3.9$; $OEP_{17} = 3.2$), а в высокомолекулярной области — термогенный (значения $OEP_{23, 25, 27, 29}$ и CPI близки к единице).

Примечателен тот факт, что в холодных водах района анненских терм, максимумы в высокомолекулярной области приходятся на *n*-C₂₅ и *n*-C₂₇, наиболее характерные для мхов (*n*-C₂₅) и высших растений (*n*-C₂₇), а индекс CPI равен 2.4 при преобладании высокомолекулярных гомологов, что свидетельствует о растительном происхождении ОВ здесь [Потурай, 2017].

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

Критерии распределения Proxies	Скв. № 2			Скв. № 21	
	2012 г.	2012 г./30 мин	2014 г.	2012 г.	2014 г.
C_{max}	C_{11}	C_{11}	C_{28}	C_{11}	C_{11}
$\sum n-C_9-C_{14}, \%$	61.2	100	7.2	78	40.0
$nч/ч C_9-C_{14}$	5.7	1.6	1.8	3.6	8.0
$\sum n-C_9-C_{22}, \%$	100	100	10.1	100	49.1
$nч/ч C_9-C_{22}$	2.6	1.6	1.3	2.1	3.9
$\sum n-C_{15}, C_{17}, C_{19}, \%$	1.2	—	0.6	6.8	2.0
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	—	1.0
OEP_{15}	—	—	—	—	—
OEP_{17}	0.9	—	—	0.7	3.2
OEP_{19}	—	—	—	—	0.9
OEP_{23}	—	—	1	—	1.2
OEP_{25}	—	—	1	—	1.0
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	—	1.0

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

Вариации состава ОВ. Для детального рассмотрения вариаций состава ОВ в анненских термах был произведен отбор проб термальной воды из скв. № 2 с периодом в 30 мин в 2012 г. 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 г., 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 долгосрочные — 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 снижением 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 гг., 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 с бактериальной деятельностью. К доминирующим соединениям также относятся предельные (от 3 до 16 %, с максимумом 50 %), ароматические (до 17 %), азотсодержащие УВ (1.5—54.0 %) 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-третбутилфенол, хлорбензол, 2-трет-бутил-9Н-ксантен, диэтилтолуамид и 2,6-ди-третбутилхинон), доля которых в среднем не превышает 5 %.

Особенности молекулярно-массового распределения УВ в термальных водах и рассчитанные геохимические индексы (CPI, ACL, OEP, TAR_{HC}) свидетельствуют о двух процессах, протекающих в термальных водах: 1) высокомолекулярные алканы образуются в результате химического ресинтеза 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 периоды (30 минут) характеризуются незаметными флуктуациями состава ОВ, а долгосрочные (2 года) — довольно сильными колебаниями состава ОВ, вызванными увеличением доли алканов термогенного генезиса и снижением доли азотсодержащих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

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., Швец В.М. 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. М., Высшая школа, 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. М-б 1:5 000 000 / 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: материалы Четвертой Всероссийской конференции с международным 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 парагазовых 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 Оренбург. ун-та, 2013, № 10 (159), с. 136—138.

Калитина Е.Г., Харитонова 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 нафтидогенеза // 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., Калинин В.И., Милехина Е.И., Сафонова Э.Н. Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки // Докл. АН 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 Дальнего Востока разных типов и обстановки // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов, 2018, т. 329, № 11, с. 6—16.

Пошибаева А.Р. Биомасса бактерий как источник углеводородов нефти: Автореф. дис.... к. х. н., М., 2015, 24 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 углеводородов // Геохимия, 2015, № 9, с. 842—854.

Сокол А.Г., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Соболев Н.В. Синтез углеводородов при конверсии CO₂ флюида водородом: экспериментальное моделирование при 7.8 ГПа и 1350 °С // ДАН, 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 углеводородов при температуре и давлении верхней мантии Земли // ДАН, 2014, т. 454, № 1, с. 84—88.

Сорохтин Н.О., Лобковский Л.И., Семилетов И.П. Глубинный цикл углерода и формирование abiогенных углеводородов // 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 углеводородов // 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: материалы четвертой Всероссийской конференции с международным 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 нафтидов 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, 192 с.

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 горно-складчатых областей Центральной Азии // Геохимия, 1999, № 3, с. 302—311.

Шпейзер Г.М., Макаров А.А., Родионова В.А., Минеева Л.М. Шумацкие минеральные воды // Известия Иркут. гос. ун-та, 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) // ДАН, 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*-paraffins 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 sulfurous 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 catalysts // 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.

González-Barreiro C., Cancho-Grande B., Araujo-Nespereira P., Cid-Fernández J.A., Simal-Gándara J. Occurrence of soluble organic compounds in thermal waters by ion trap mass detection // *Chemosphere*, 2009, v. 75, p. 34—47.

Holm N.G., Charlou J.L. Initial indications of abiogenic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge // *Earth 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.

Kölbl H., Engelhardt F. Synthesis of hydrocarbons and oxygen-containing compounds from carbon monoxide and water vapor // *Brennstoff-Chem.*, 1951, v. 32, p. 150.

Konn C., Charlou J.L., Donval J.P., Holm N.G., Dehairs F., Bouillon S. Hydrocarbons and oxidized 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. Purge 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. Laboratory simulations of abiogenic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2013, v. 75, p. 467—494.

McCollom T.M., Simoneit B.R.T. Abiogenic formation of hydrocarbons and oxygenated compounds during thermal decomposition of iron oxalate // *Origins Life Evol. Biosphere*, 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., 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. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 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 // *Origins Life Evol. Biosphere*, 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. Abiogenic 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, v. 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.* Waldbroom, 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.

*Поступила в редакцию 2 декабря 2020 г.,
принята в печать 20 августа 2021 г.*