

УДК 556.114.7 (571.621)

## ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ РАЙОНОВ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДАЛЬНОГО ВОСТОКА (ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ)

В.А. Потурай

Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН,  
ул. Шолом-Алейхема 4, г. Биробиджан, 679016,  
e-mail: poturay85@yandex.ru

*Проведен анализ соединений органической природы средней летучести в поверхностных водах районов Анненского, Кульдурского и Тумнинского месторождений. Установлено 62 органических соединения, принадлежащих 11 гомологическим рядам. Наибольшего распространения достигают стероиды, альдегиды, карбоновые кислоты, эфиры и терпены. Подавляющее большинство установленных органических компонентов в исследуемых водах имеют природное происхождение и не являются загрязнителями, за исключением изобутиратов, относительные концентрации которых незначительны и редко достигают 1%. Настоящее исследование свидетельствует о том, что данные районы не подвержены загрязнению органическим веществом средней летучести.*

**Ключевые слова:** органическое вещество, поверхностные воды, алканы, генезис.

### Введение

Органическое вещество является неотъемлемым компонентом природных вод, генетически связано с ними и является показателем происходящих в них процессов [14]. Исследование органических микропримесей в природных водах, в частности в поверхностных водотоках, связано, прежде всего, с вопросами региональной экологии. Поэтому установление списка органических соединений и попытка определения их происхождения является очень важной задачей.

Во внутриконтинентальной части Дальнего Востока известны многочисленные выходы термальных источников с температурой воды от 20 до 70° С и выше. Наиболее высокотемпературными месторождениями здесь являются Анненские, Кульдурские и Тумнинские термы, которые расположены в долине руч. Амурчик, р. Кульдур и руч. Чопэ соответственно (рис. 1). Питание этих термальных источников осуществляется за счет атмосферных осадков и поверхностных и подземных вод. Поскольку на базе этих терм созданы и функционируют санатории и бальнеолечебницы, очень важно своевременно установить загрязнения этих терм, источником которого могут являться, в частности, поверхностные и грунтовые воды, питающие гидротермальные системы. Изучение органического вещества в Анненских, Кульдурских и Тумнинских термах проводилось нами в течение нескольких лет, основные результаты этих исследований изложены в работах [8–11, 15, 16, 22, 23]. В настоящей статье приводятся данные по органи-

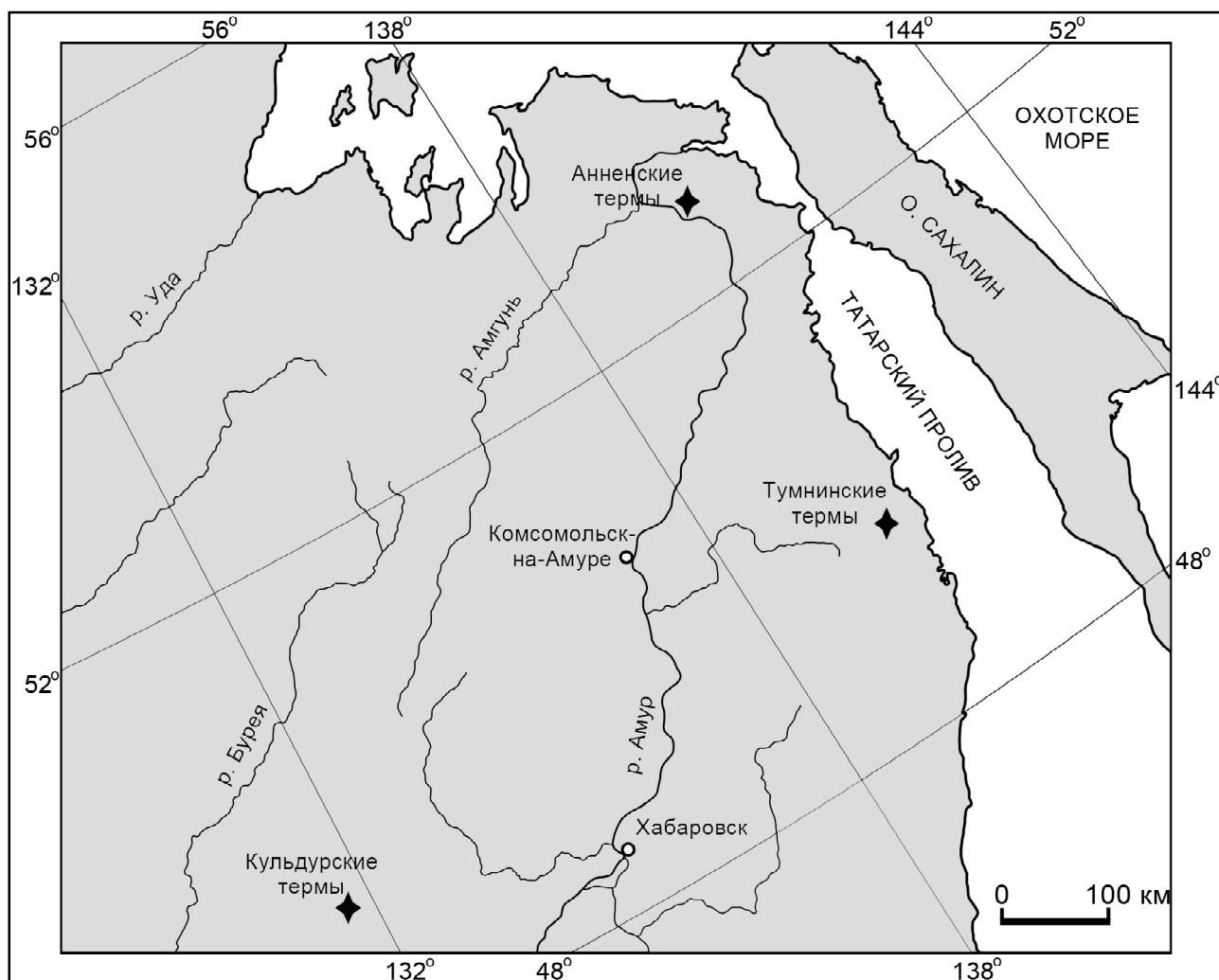
ческому веществу в поверхностных водотоках районов этих геотермальных месторождений.

### Объекты и методы

Руч. Амурчик протекает в Хабаровском крае и является правым притоком р. Холодный Ключ, впадающей в озеро Гавань, которое протокой сообщается с р. Амур. Ручей имеет типично горный характер. Длина его 4,6 км, основное направление течения с северо-северо-запада на юг-юго-восток. Глубина его русла колеблется от 0,05 до 0,3 м. Ширина долины ручья по дну изменяется от 50 до 100 м. Выходы терм Анненского месторождения располагаются на левом берегу ручья [3, 5, 7, 12, 13].

Река Кульдур является левым притоком р. Бира, относится к горному типу и берет начало на южных склонах хребта Малый Хинган. Общая протяженность р. Кульдур – 64 км, общая площадь водосбора – 1110 км<sup>2</sup>. Почти весь водосбор р. Кульдур расположен на высоте 450 м, только южная его окраина располагается в зоне высот 250–300 м. Ширина русла реки в черте пос. Кульдур составляет 8–10 м, выше поселка сужается до 5–7 м. Питание реки происходит за счет атмосферных осадков и поверхностного стока. Наибольшие уровни воды наблюдаются в период обильных осадков. Кульдурские термальные источники приурочены к правобережной части долины реки [2, 5, 7, 17].

Руч. Чопэ – это горный ручей, правый приток р. Тумнин. Длина ручья – около 12 км. Основное направление течения – с запада-северо-запада на восток-юго-восток. Формируется ручей в пределах горы Айча. Ширина русла небольшая и колеблет-



**Рис. 1. Обзорная карта районов исследования**

ся в пределах от 0,5 до 5 м. Абсолютная отметка в районе выхода терм – 241 м. Тумнинское геотермальное месторождение располагается на левом берегу ручья [5, 7].

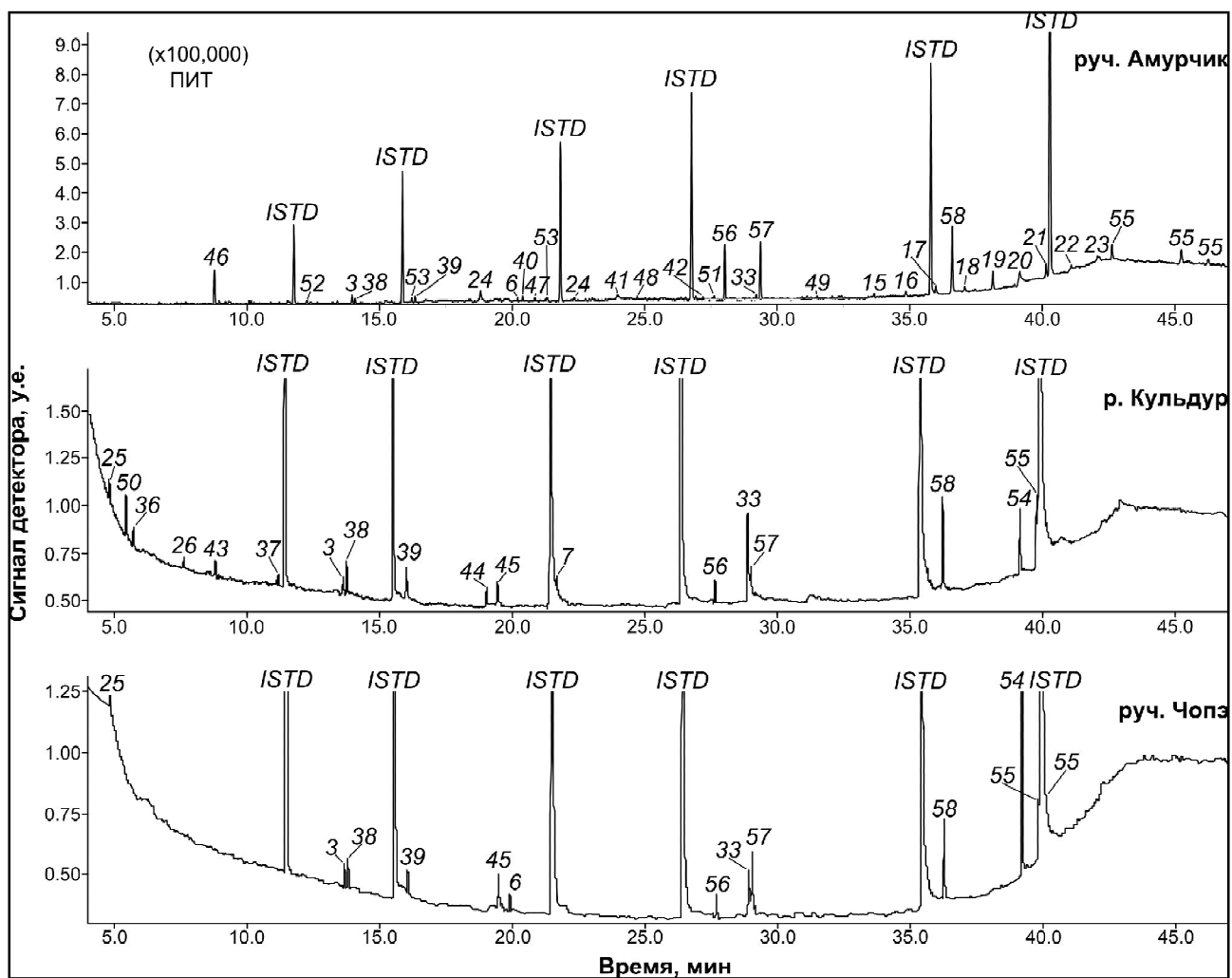
Пробы воды для анализа на органические компоненты были отобраны осенью 2011 и 2014 гг. в стеклянные бутылки емкостью 250 мл. Отбор осуществлялся выше по течению поселка и геотермального месторождения. Для получения концентрата органических соединений применялся метод твердофазной экстракции [6]. Качественный анализ органических соединений проводился методом газовой хроматомасс-спектрометрии [24]. Были получены хроматограммы полного ионного тока (ПИТ) (рис. 2), по которым идентифицировали органические соединения. Для более надежной идентификации спектры регистрировали в режиме селективного ионного мониторинга (СИМ). Сравнение проводилось с библиотечной (NIST, EPA) и собственной базой данных. Для каждого соединения была рассчитана относительная доля

в процентах, сумма всех соединений, установленных в пробе, равнялась 100%.

#### **Результаты и их обсуждение**

В результате проведенного исследования были установлены 62 органических соединения в поверхностных водотоках районов геотермальных месторождений ДВ (табл. 1). На хроматограммах также фиксировались эфиры фталевой кислоты, что, по-видимому, связано с инструментальным загрязнением, это подробно обсуждалось в предыдущих наших работах [8, 9, 15, 16]. В соответствии с классификацией [1] установленные органические соединения были отнесены к соответствующим гомологическим рядам. Всего обнаружено 11 гомологических рядов (табл. 2).

Наибольшего распространения в исследуемых водах достигают стероиды. Это компоненты явно биогенного происхождения, которые широко распространены в животном мире. Кроме этого, в значительных относительных концентрациях установлены альдегиды, карбоновые кислоты, эфиры и



**Рис. 2. Хроматограммы ПИТ исследуемых вод.**

Номер пика соответствует порядковому номеру соединения в табл. 1. ISTD – внутренние стандарты

терпены. Эти соединения также характерны для живых организмов и имеют, вероятно, биогенный генезис. На это указывает и присутствие преимущественно четных карбоновых кислот и альдегидов (содержащих четное число атомов углерода в молекуле). Как известно, эти соединения четного ряда характерны для живых организмов [21]. Ароматические углеводороды, установленные в воде р. Кульдур и руч. Чопэ, не характерны для живых организмов, однако биогенным источником их образования в почвах, с которых они могли попасть в реки, могут служить лигнины, дубильные вещества и ароматические аминокислоты [20]. Обращает на себя внимание присутствие, хоть и незначительное, изобутиратов в р. Кульдур и руч. Чопэ. Эти соединения широко используются в качестве антиокислителей в пищевых продуктах и пластмассовых изделиях и могут служить индикаторами загрязнения этих вод. Однако, относительные концентрации их невелики (до 1%).

Достойным внимания является рассмотрение состава и распределения нормальных алканов (парафинов), поскольку они являются геохимическими маркерами, так как обладают свойствами устойчивости в процессах седиментогенеза и раннего диагенеза [4]. В этом плане используются различные критерии распределения парафинов в объекте. Сумма предельных углеводородов  $n-C_{15}$ ,  $n-C_{17}$  и  $n-C_{19}$  в процентах показывает долю алканов, образованных за счет фитопланктона [4]. Сумма алканов  $n-C_{16}$ ,  $n-C_{20}$ - $C_{24}$  используется для определения вклада бактерий в происхождение парафинов. Одним из основных критериев, используемых при определении происхождения алканов в природных объектах, является индекс CPI (Carbon Preference Index) [18, 19]. Индекс рассчитывается как отношение суммы алканов, содержащих нечетное число атомов углерода в молекуле, к сумме алканов четного ряда в высокомолекулярной области. CPI более единицы говорит о биогенном про-

Список умеренно-летучих органических соединений в исследуемых водах

№ п/п	Наименование компонента	№ п/п	Наименование компонента
<b>Алканы</b>			
		31.	нонановая кислота*
1.	нонан*	32.	додекановая кислота*
2.	декан*	33.	гексадекановая кислота
3.	ундекан	34.	тетрадекановая кислота*
4.	додекан*	35.	пентадекановая кислота*
5.	тридекан*	<b>Альдегиды</b>	
6.	тетрадекан	36.	гексаналь
7.	пентадекан	37.	октаналь
8.	гексадекан*	38.	нонаналь
9.	гептадекан*	39.	деканаль
10.	октадекан*	40.	додеканаль
11.	нонадекан*	41.	тетрадеканаль
12.	эйкозан*	42.	гексадеканаль
13.	генэйкозан*	<b>Эфиры</b>	
14.	докозан*	43.	бутил пропаноат
15.	трикозан	44.	2,2диметил-1-(2-гидрокси-1-изопропил)пропил изобутират
16.	тетракозан	45.	3-гидрокси 2,2,4-триметилпентил изобутират
17.	пентакозан	46.	бутил-акрилат
18.	гексакозан	47.	метил 9-оксанонаноат
19.	гептакозан	48.	метил-дигидрожасминат
20.	октакозан	49.	метилстеарат
21.	нонакозан	<b>Кетоны</b>	
22.	триаконтан	50.	циклопентанон
23.	гентриаконтан	51.	2-пентадеканон 6,10,14-триметил-
<b>Диоксоалканы</b>			
24.	диоксоалкан (2 изомера)	52.	2-этилгексанол
<b>Ароматические углеводороды</b>			
25.	толуол	53.	алкил-диоксан-метанол (2 изомера)
<b>Терпены</b>			
26.	м+п-ксилолы	54.	скален
27.	этилбензол*	<b>Стероиды</b>	
28.	о-ксилол*	55.	стероид (3 изомера)
<b>Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)</b>			
29.	нафталин*	56.	диизобутилфталат
<b>Карбоновые кислоты</b>			
30.	гексановая кислота*	57.	дибутилфталат
		58.	бис(2-этилгексил)фталат

**Примечание:** \* – соединения установлены только на хроматограммах СИМ

исхождении алканов, образованных за счет деятельности и деструкции высших растений. Для таких растений характерно преобладание гомологов  $n-C_{25}$ ,  $n-C_{27}$  и  $n-C_{29}$ . CPI, равный единице, свидетельствует о нефтяном генезисе парафинов, также он может говорить о некотором вкладе абиогенной составляющей в образование насыщенных углеводородов.

В табл. 3 приведены данные по распределению алканов в исследуемых водах. Во всех образцах просматривается бимодальное распределение предельных углеводородов. Максимальный пик в первой фракции приходится на ундекан ( $n-C_{11}$ ), мак-

симум во второй фракции имеют углеводороды  $n-C_{27}$  (гептакозан) и  $n-C_{29}$  (нонакозан). Это указывает на биогенный источник высокомолекулярных алканов в исследуемых поверхностных водах, так как именно гомологи  $n-C_{27}$  и  $n-C_{29}$  являются характерными для высших растений. Об этом говорит и значение CPI, которое варьирует от 1,4 в руч. Чопэ до 2,4 в руч. Амурчик. Причем в руч. Амурчик подавляющая часть алканов образовалась именно за счет деятельности и деструкции высших растений, так как здесь наблюдается значительное преобладание алканов с длинными цепями над короткоцепочечными гомологами (отношение низкомолеку-

Таблица 2  
Гомологические ряды органических соединений в исследуемых водах

№ п/п	Гомологические ряды	Относительная распространенность, %		
		руч. Амурчик	р. Кульдур	руч. Чопэ
1.	Алканы	39,6 (18)	9,4 (19)	5,6 (15)
2.	Диоксаалканы	1,7 (2)	-	-
3.	Ароматические углеводороды	-	5,4 (4)	2,44 (4)
4.	ПАУ	-	след (1)	-
5.	Спирты	5,2 (3)	-	-
6.	Альдегиды	7,5 (5)	16,5 (4)	7,68 (2)
7.	Кетоны	0,6 (1)	8,7(1)	
8.	Карбоновые кислоты	2,4 (5)	24 (3)	8,21 (1)
9.	Эфиры	19,5 (4)	10,3 (3)	4,2 (1)
10.	Терпены	-	12,8 (1)	40,02 (1)
11.	Стероиды	23,5 (3)	12,9 (1)	31,85 (2)
	<b>Всего</b>	<b>100 (41)</b>	<b>100 (40)</b>	<b>100 (26)</b>

**Примечание:** «-» – соединения не обнаружены; «след» – соединений установлены только на хроматограммах СИМ

лярных к высокомолекулярным 0,4). В р. Кульдур и руч. Чопэ, наоборот, наблюдается преобладание низкомолекулярных алканов, что, вероятно, связано с деятельностью и деструкцией бактерий. Следует отметить, что вклад бактерий в образование насыщенных углеводородов в исследуемых водах достигает 10–14%.

### Заклучение

В результате проведенного исследования в поверхностных водах районов Анненского, Кульдурского и Тумнинского месторождений установлено 62 органических соединения, принадлежащих 11 гомологическим рядам. Наибольшего распространения достигают стероиды, альдегиды, карбоновые кислоты, эфиры и терпены. Эти компоненты характерны для живых организмов и имеют, вероятно, биогенный генезис. На биогенный источник образования органического вещества в исследуемых водах указывают и некоторые особенности распределения предельных углеводородов, в частности индекс СРІ, значения которого выше едини-

цы. Подавляющее большинство установленных органических компонентов в исследуемых водах имеют природное происхождение и не являются загрязнителями, за исключением изобутиратов, относительные концентрации которых незначительны и редко достигают 1%. Проведенное исследование свидетельствует о том, что данные районы не подвержены загрязнению органическими веществами средней летучести.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Артеменко А.И. Органическая химия: учеб. для строит. спец. вузов. 5-е изд., испр. М.: Высш. шк., 2002. 559 с.
2. Богатков Н.М. Кульдурские термы // Советская геология. 1962. № 8. С. 157–161.
3. Богатков Н.М., Кулаков В.В. Анненские термы // Советская геология. 1966. № 5. С. 153–155.
4. Гаретова Л.А. Углеводороды в лагунном эстуарии татарского пролива // Известия ТИНРО. 2013. Т. 172. С. 196–207.
5. Гидрогеология СССР. Т. 23. Хабаровский край и Амурская область. М.: Недра, 1971. 514 с.
6. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб.: Анатолия, 2002. 755 с.
7. Завгородушко В.Н., Завгородушко Г.В., Сидоренко С.В. и др. Рекреационный туризм в курортных зонах Дальнего Востока. Хабаровск: Изд-во Дальневосточного государственного медицинского ун-та, 2007. 160 с.
8. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения (Дальний Восток России) // Тихоокеанская геология. 2015. Т. 34, № 4. С. 96–107.
9. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Гидрогеохимическая зональность и эволюция состава Кульдурских терм (Дальний Восток) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2015. (в печати).
10. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Рапопорт В.Л. Особенности химического состава вод Кульдурского термального поля // Региональные проблемы. 2009. № 12. С. 20–25.

Таблица 3

Распределение n-алканов в исследуемых водах

Место отбора пробы	n-C <sub>max</sub>	∑ n-C <sub>15</sub> , n-C <sub>17</sub> , n-C <sub>19</sub> , %	∑ n-C <sub>16</sub> , n-C <sub>20</sub> -C <sub>24</sub> , %	н/в	нч/ч	СРІ
руч. Амурчик	C <sub>11</sub> ; C <sub>27</sub>	1,9	11,4	0,4	2,4	2,4
р. Кульдур	C <sub>11</sub> ; C <sub>29</sub>	13,8	10,5	2,4	1,2	1,5
руч. Чопэ	C <sub>11</sub> ; C <sub>27</sub>	13,6	13,31	6,6	1,1	1,4

**Примечание:** н/в – отношение низкомолекулярных алканов (до n-C<sub>22</sub>) к высокомолекулярным гомологам (от n-C<sub>23</sub>); нч/ч – отношение нечетных парафинов к четным во всей фракции

11. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Шлюфман К.В. Исследования гидротермальных систем Дальнего Востока в контексте проблемы зарождения биосферы // История науки и техники. 2015. № 3. С. 84–94.
12. Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. 2014. Т. 33. № 5. С. 66–79.
13. Кулаков В.В. Геохимия подземных вод Приамурья. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. 254 с.
14. Левшина С.И. Органическое вещество поверхностных вод бассейна Среднего и Нижнего Амура. Владивосток: Дальнаука. 2010. 145 с.
15. Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Кульдурского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Вестник КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле. 2013. Т. № 21, № 1. С. 168–181.
16. 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.
17. Потурай В.А. Сравнение химического состава термальных, сточных и грунтовых вод Кульдурского района // Региональные проблемы. 2010. Т. 13, № 2. С. 92–95.
18. Bray E.E., Evans E.D. Distribution of n-paraffines as a clue to recognition of source beds // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1961. Vol. 22, N 1. P. 2–15.
19. Bray E.E., Evans E.D. Hydrocarbons in non reservoir-rock source beds // Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 1965. Vol. 49, N 3. P. 248–257.
20. Degens Egon T. Geochemistry of sediments: a brief survey. New Jersey: Prentice-Hall, 1965. 342 p.
21. Hunt J.M. Petroleum geochemistry and geology. San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1979. 617 p.
22. 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, N 6. P. 516–517.
23. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Shlufman K.V. Hydrothermal systems of Kamchatka as the model for prebiotic environment // Origins of Life and Evolution of Biospheres. 2015. Vol. 45, N 1–2. P. 93–103. (DOI 10.1007/s11084-015-9429-2).
24. Soniassy R., Sandra P., Schlett C. Water analysis: Organic micropollutants. Germany: Hewlett-Packard Company, 1994. 278 p.

*The author has made the analysis of organic compounds in surface waters of geothermal fields in the Russian Far East. It is revealed 62 organic compounds that belong to 11 homologous series. There prevail steroids, aldehydes, carboxylic acids, esters and terpenes. Most of the organic compounds are of natural origin, excepting isobutyrate. Therefore, the present study shows the absence of contamination in the areas under investigation.*

**Key words:** organic matter, surface water, alkanes, genesis.