

УДК 556.31(571.6)

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ТЕРМАЛЬНЫХ И ХОЛОДНЫХ ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ЧАСТИ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА (КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ)

В.А. Потурай

Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН,
ул. Шолом-Алейхема 4, г. Биробиджан, 679000,
e-mail: poturay85@yandex.ru

В настоящей статье приведены результаты исследования состава и молекулярно-массового распределения кислородсодержащих органических соединений средней летучести в термальных и холодных подземных и поверхностных водах континентальной части юга Дальнего Востока. Методом капиллярной газовой хромато-масс-спектрометрии в термальных водах найдено 71 кислородсодержащее соединение, которые относятся к 10 гомологическим рядам; в холодных подземных и поверхностных водах обнаружено 36 соединений, которые относятся к 7 гомологическим рядам. Их относительное содержание в составе органического вещества средней летучести около 55% в термальных водах и около 45% в холодных подземных и поверхностных водах. Широкого распространения в термальных водах достигают эфиры, карбоновые кислоты и альдегиды. Эти соединения широко продуцируются в биосфере и имеют, вероятно, биогенное происхождение. На биогенный генезис указывают также особенности молекулярно-массового распределения карбоновых кислот и альдегидов (преобладание гомологов с четным числом атомов углерода в молекуле). Образование эфиров может быть связано с окислением органического вещества водовмещающих пород, а ароматических и азотсодержащих компонентов – с термогенными процессами, протекающими в гидротермальных системах. В холодных подземных и поверхностных водах максимальных относительных концентраций достигают эфиры, стероиды и кетоны. Отличие холодных вод от термальных заключается в преобладании стероидов в составе кислородсодержащих органических соединений в холодных подземных и поверхностных водах и незначительном распространении карбоновых кислот. Среди установленных соединений наблюдаются компоненты – индикаторы техногенного загрязнения. К ним относятся соединения, содержащие трет-бутильную группу и ДЭТА. Однако их доля в составе органического вещества средней летучести незначительна.

Ключевые слова: гидротермальная система, термальная вода, холодная вода, органическое вещество, генезис.

Образец цитирования: Потурай В.А. Органическое вещество в термальных и холодных подземных и поверхностных водах континентальной части юга Дальнего Востока (кислородсодержащие соединения) // Региональные проблемы. 2021. Т. 24, № 4. С. 50–62. DOI: 10.31433/2618-9593-2021-24-4-50-62.

Актуальность

Гидротермальные системы континентальной части юга Дальнего Востока (ДВ) России представлены преимущественно азотными термами. Они обладают рядом характерных признаков, таких как невысокая общая минерализация, щелочность, высокое содержание кремнекислоты, преимущественно натриевый катионный состав и азот в качестве основного компонента в газовом составе. Одним из основных и важнейших факторов формирования указанных типов терм являются молодые тектонические разрывы в сочетании

со сложной сетью тектонической трещиноватости, пронизывающей массивы кристаллических пород [3, 22]. Термальные воды континентальной части юга ДВ пространственно приурочены к Буреинско-Охотской области распространения азотных терм [3], среди которых наиболее мощными термопроявлениями являются Кульдурские, расположенные в Еврейской автономной области, а также Анненские и Тумнинские – Хабаровский край (рис. 1). Это типичные напорные трещинно-жильные воды, поднимающиеся из глубин порядка 1–3 км. Их формирование происходит за

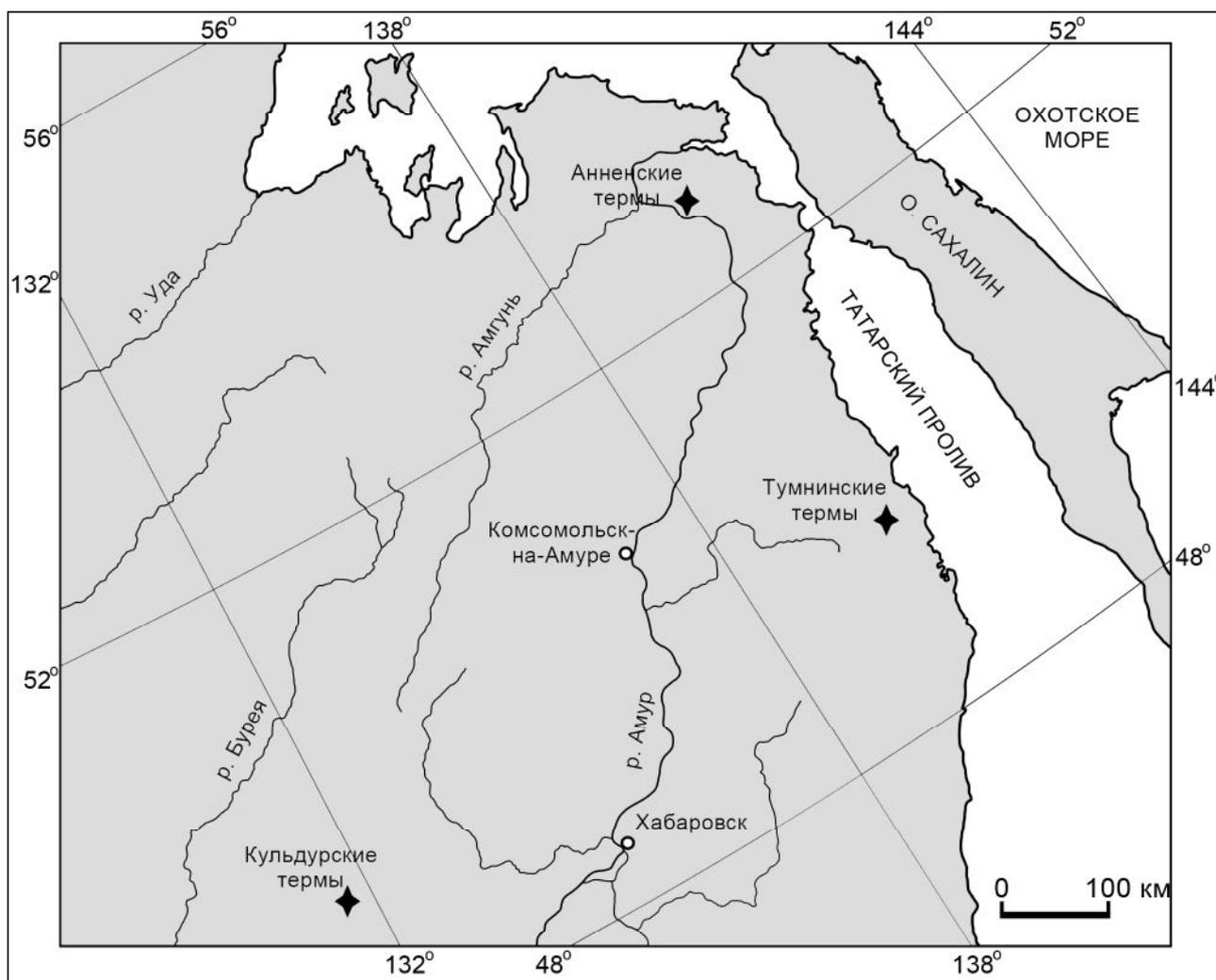


Рис. 1. Обзорная карта с местом расположения исследуемых термальных полей

Fig. 1. Overview map of the explored thermal fields' location

счет инфильтрационных вод атмосферного происхождения, а нагревание обусловлено эффектом нормального геотермического градиента.

Органическое вещество (ОВ) в термальных водах континентальной части ДВ практически не изучалось. Начиная с 2007 года нами проводятся исследования состава ОВ средней летучести и изучение молекулярно-массового распределения предельных углеводородов (УВ) в термах ДВ [10, 16–19, 27]. Однако состав и молекулярно-массовое распределение кислородсодержащих соединений (КОС) и их сравнение в термальных водах с разной температурой и в холодных подземных и поверхностных водах районов геотермальных месторождений ДВ подробно не рассматривались. Вместе с тем это многочисленная группа веществ,

объединяющая несколько классов органических компонентов, которые являются биохимически важными соединениями и участвуют во многих процессах, происходящих в системе «вода – порода – газ – органическое вещество».

Описание объектов исследования

Кульдурская гидротермальная система. Кульдурское месторождение термальных вод находится в пределах Турано-Буреинской области азотных терм. Площадь ее совпадает с Буреинским массивом, сложенным докембрийскими метаморфическими образованиями [7]. В районе выделяются разломы четырех направлений – меридионального, северо-восточного, субширотного и северо-западного. Кульдурские источники выходят в центральной части Пионерского гранитного

массива и приурочены к зоне Меридионального разлома на участке пересечения с оперяющим его нарушением северо-восточного направления [11]. Кульдурское месторождение термальных вод является наиболее высокодебитным и высокотемпературным среди термальных полей континентальной части юга ДВ. Площадка месторождения приурочена к правобережной части долины р. Кульдур. Воды Кульдурского термального поля щелочные кремниевые хлоридно-фторидно-гидрокарбонатные натриевые, слабоминерализованные (минерализация до 0,5 г/дм³). Температура воды достигает 73 °С. Растворенная газовая составляющая терм представлена азотом (до 99%), в незначительном количестве метаном (0,8%), кислородом (0,5%) и аргоном (0,16%). Содержание растворенных в воде газов не превышает 0,04 г/дм³. Значение 100Аг/Ν₂ (1,39) близко к соотношению этих газов для нижних частей атмосферы (1,18), что позволяет предполагать воздушное происхождение азота в термах [4, 12]. Наиболее высокотемпературные воды (71–73 °С) вскрываются скважинами 1-87 и 2-87. Скважины 3-87 и 3 на поверхности располагаются на удалении от центральных скважин всего в 20–30 м, температура воды (55–60 °С) и дебит здесь уже существенно ниже. На флангах скважины (№ 5 и другие) вскрывают только теплые или холодные воды (рис. 2).

Анненская гидротермальная система. Анненское геотермальное месторождение располагается в Хабаровском крае, в 125 км от г. Николаевска-на-Амуре, у западных отрогов северной оконечности хребта Сихотэ-Алинь. Согласно схеме геолого-структурного районирования Хабаровского края и Амурской области территория находится на северной краевой части Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса Сихотэ-Алинской складчатой области [2, 7, 11]. Район месторождения 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 [11]. Выход Анненского термального источника располагается в узкой долине горного руч. Амурчик – правого притока р. Холодный Ключ, впадающей в озеро Гавань, которое протокой сообщается с р. Амур. В настоящее время эксплуатируются скважины № 2 – глубиной 43,8 м, и № 21 – глубиной 201,6 м (рис. 2). Воды имеют

температуру на выходе 54 °С, без запаха, бесцветные, прозрачные, слабоминерализованные (минерализация до 0,3 г/дм³), щелочные кремниевые гидрокарбонатные натриевые с повышенным содержанием фтора (2,5–3 мг/дм³). В газовом составе преобладает азот воздушного происхождения с примесью других газов (СН₄, СО₂, О₂) [5].

Тумнинская гидротермальная система. Тумнинские термы находятся в Хабаровском крае, примерно в 30 км от Татарского пролива, северо-западнее г. Советская Гавань. Источники принадлежат Буреинско-Охотской области распространения азотных терм и связаны с крупной зоной тектонического контакта гранитов и андезито-базальтов кузнецовской свиты эоцена. Они относятся к Сихотэ-Алинскому вулканическому поясу Сихотэ-Алинской гидрогеологической складчатой области. Выходы источников приурочены к левобережной части долины горного ручья Чопэ, правого притока р. Тумнин [7, 12]. На месторождении эксплуатируются две скважины № 8 и № 9, с температурой воды 46 °С и 43 °С и глубиной 532 и 300 м соответственно (рис. 2). Термальные воды Тумнинского района слабоминерализованные (минерализация до 0,3 г/дм³), щелочные, кремниевые, гидрокарбонатные натриевые. Растворенные газы представлены в основном атмосферным азотом с незначительной примесью других газов (О₂, СО₂, СН₄) [5].

Методика исследования

Исследование термальных и холодных подземных и поверхностных вод проводилось в летне-осенний период 2008, 2010–2012 и 2014 гг. Для отбора проб термальной воды на ОВ использовалась посуда из темного стекла с притертой крышкой емкостью 0,5 дм³, предварительно промытая хромовой смесью и дистиллированной водой. Всего было отобрано 18 проб горячих и холодных вод (по 4 из каждого геотермального месторождения и 6 проб холодных вод). Концентрат органических соединений получали методом твердофазной экстракции. Качественный анализ органических соединений проводили на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S (аналитик – В.Л. Рапопорт) и Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra (аналитик – В.А. Потурай). Были получены хроматограммы общего ионного тока (ОИТ) и селективного ионного тока (СИМ). Для каждого соединения было рассчитано относительное содержание в процентах. Пристальное внимание уделялось составу КОС, сумма которых приведена к 100%. Твердофазная экстракция и хроматомасс-спектрометрический анализ про-

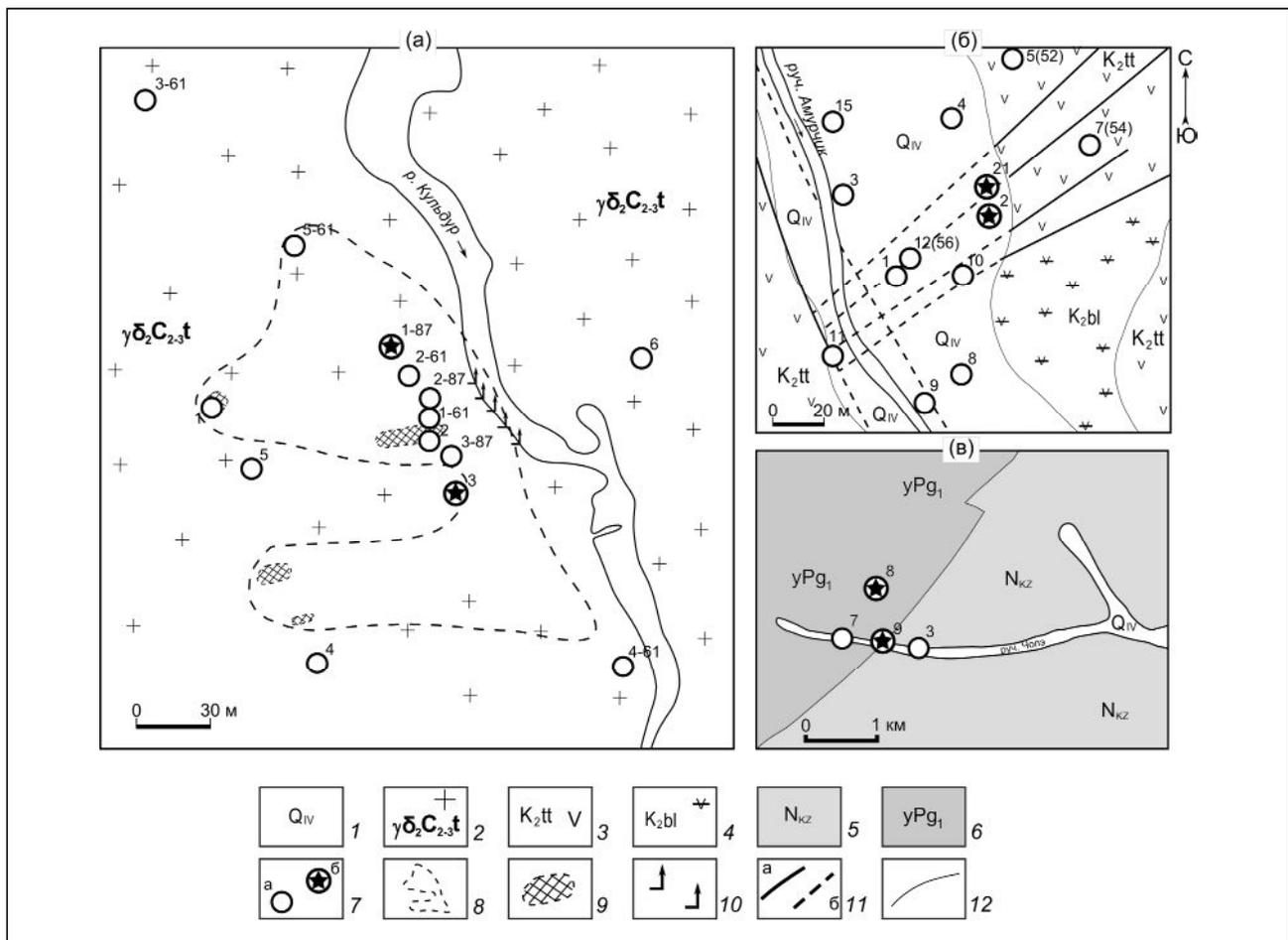


Рис. 2. Гидрогеологические схемы Кульдурского (а) [11]; Анненского (б) [11]; Тумнинского (в) [12] геотермальных месторождений

1 – водоносный горизонт в современных аллювиальных отложениях малых рек и ручьев (на схеме (а) аллювиальные отложения сняты); 2 – позднепалеозойская водоносная зона трещиноватости интрузивных пород – граниты; 3 – верхнемеловые вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования татаркинской свиты (туфопесчаники, туфоконгломераты, риолиты); 4 – верхнемеловые вулканогенные образования больбинской свиты (андезиты); 5 – водоносный горизонт в миоценовых эффузивных образованиях кизинской свиты; 6 – подземные воды зоны выветривания в палеогеновых интрузивных породах; 7 – гидрогеологические скважины и их номера: а – разведочные и б – эксплуатационные, из которых производился отбор проб воды; 8 – контур температуры подземных вод (60–70 °С) на глубине 50–100 м от поверхности; 9 – очаги приповерхностной разгрузки термальных вод с температурой более 70 °С, зафиксированные в 1927 г.; 10 – разгрузка термальных вод в русло р. Кульдур; 11 – тектонические нарушения: а – выходящие на поверхность, б – перекрытые аллювиальными отложениями; 12 – границы геологических подразделений

Fig. 2. Hydrogeological schemes of Kuldur (a); Annensk (b); Tumnin (c) geothermal field.

1 – Aquifer of alluvial deposits. 2 – Late Paleozoic granite fracture aquifer. 3 – Upper Cretaceous volcanic and volcanic-sedimentary formations of the Tatarkinskaya Formation. 4 – Upper Cretaceous volcanogenic formations of the Bolbinskaya Formation. 5 – Aquifer in the Miocene effusive formations of the Kizinskaya Formation. 6 – Groundwater in the weathering zone. 7 – Hydrogeological wells, from which water samples were taken: a – exploration and b – production; their numbers. 8 – Groundwater temperature contour (60–70 °C) at a depth of 50–100 m from the surface. 9 – Hotbeds of near-surface discharge of thermal waters with a temperature of more than 70 °C, recorded in 1927. 10 – Unloading of thermal waters into the river Kuldur. 11 – Tectonic faults: a – emerging to the surface, b – overlain by alluvial deposits. 12 – Boundaries of geological units

водились в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций (КЦЭМП) и в лаборатории ИКАРП ДВО РАН.

Результаты исследования и их обсуждение

КОС присутствуют во всех исследуемых термальных и холодных подземных и поверхностных водах, причем их доля в составе ОВ средней летучести составляет значительную часть, в среднем около 50%. Всего установлено 77 кислородсодержащих соединений, которые относятся к 10 гомологическим рядам (табл. 1). В термальных водах установлено 71 соединение / 10 рядов, которые занимают в среднем 55% от состава ОВ. В холодных подземных и поверхностных водах найдено 36 соединений / 7 рядов, занимающих в среднем 45% от общего состава ОВ.

Ранее в исследуемых термальных водах континентальной части ДВ нами было установлено 151 органическое соединение, которые относятся к 19 гомологическим рядам. Эти компоненты составляют частный биотический круговорот ОВ, утилизируясь термофильными и гипертермофильными микроорганизмами и поступая в воду в основном в результате процессов их жизнедеятельности и деструкции. Доминирующими соединениями здесь являются предельные и ароматические УВ, карбоновые кислоты и их эфиры, а также альдегиды и терпены. В холодных подземных и поверхностных водах районов исследуемых геотермальных месторождений обнаружено 75 компонентов органической природы, относящихся к 15 гомологическим рядам. Наибольшего распространения здесь достигают ряды биогенного происхождения – терпены, стероиды, карбоновые кислоты, эфиры и альдегиды [16].

К КОС относятся карбоновые кислоты, эфиры, альдегиды, кетоны, спирты и изопреноиды. Также сюда могут быть отнесены некоторые азотсодержащие соединения, ароматические УВ и стероиды. Эта обширная группа органических компонентов широко распространена в биосфере и присутствует в природных водах. Самые «многочисленные» гомологические ряды в исследуемых водах – это эфиры (23 соединения), карбоновые кислоты (18 соединений), альдегиды (10 соединений) и спирты (7 соединений). На остальные ряды приходится 19 соединений (ароматические УВ, кетоны, стероиды, азотсодержащие соединения, моноглицериды и изопреноиды) (табл. 1).

Доминирующим классом КОС в исследуемых водах являются эфиры, занимающие в среднем 33% (до 100%), при этом в термальных водах

эти соединения занимают в среднем около 42%. Это производные карбоновых кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал или, как продукт замещения гидроксильного водорода в спиртах, на кислотный радикал органической кислоты (ацил) [1]. В исследуемых водах установлено 23 эфира, из них 22 встречены в термальных водах. Среди них широко распространены низкомолекулярные бутиловые эфиры. Простые и сложные эфиры являются характерными компонентами в континентальных термальных водах. Это связано с их широким распространением в биосфере и хорошей растворимостью в воде. Например, основными формами миграции ОВ в термоминеральных водах Западного Забайкалья являются также простые эфиры [21]. В термальных водах Испании в составе ОВ преобладают эфиры наряду с алифатическими и ароматическими УВ, альдегидами и кетонами [24]. Вероятно, в водовмещающих породах ОВ находится в виде битума в восстановленной форме, при взаимодействии воды с горными породами ОВ окисляется с образованием эфиров и спиртов [21]. Наличие эфиров в термальных водах также может быть обусловлено 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} [6].

К характерным компонентам в исследуемых водах относятся также карбоновые кислоты, достигающие 85% (в среднем 23%), при этом в термальных водах эти соединения в среднем занимают 28%. Карбоновые кислоты – производные УВ, которые содержат в молекуле одну или несколько карбоксильных групп – $COOH$ [1]. Они синтезируются живыми организмами, причем при биогенном происхождении преобладают четные карбоновые кислоты, то есть содержащие четное число атомов углерода в молекуле. Наиболее широко распространены в природе миристиновая (тетрадекановая) и пальмитиновая (гексадекановая) кислоты [25, 29]. Молекулярно-массовое распределение карбоновых кислот указывает на их биогенный генезис в исследуемых водах (нечетные/четные в среднем 0,2). Всего установлено 18 карбоновых кислот.

Кроме них широко распространены альдегиды и кетоны, занимающие в среднем 19%, а только в термальных водах – 14%. Альдегиды и кетоны – производные УВ, в молекулах которых

Кислородсодержащие органические соединения в исследуемых гидротермальных системах и холодных подземных и поверхностных водах

Oxygen-containing organic compounds in the studied hydrothermal systems and cold ground and surface waters

№ п/п	Наименование компонента	Место отбора*	№ п/п	Наименование компонента	Место отбора*
Кислородсодержащие ароматические УВ			42	изо-пропилтетрадеcanoат	т
1	2-(1-фенил)-Фенол	а	43	метил дегидроабиеат	т
2	4-(1-фенил)-Фенол	а	44	миристил-миристат	т
3	2-трет-бутил-9Н-ксантен	а	45	2,2,4-триметил-1,3-пентандиол диизобутират	т
4	2,4,6-три-трет-бутил фенол	а, т, х	46	тетрадецил-тетрадеcanoат	х
5	2,6-дитретбутил-п-крезол	т	Альдегиды		к, а, т, х
Карбоновые кислоты			47	гексаналь	х
6	гексановая кислота	а, х	48	октаналь	к, х
7	октановая кислота	т	49	нонаналь	к, а, т, х
8	нонановая кислота	а, т, х	50	деканаль	к, а, т, х
9	декановая кислота	к, а, т, х	51	ундеканаль	к
10	ундекановая кислота	а	52	додеканаль	а, х
11	додекановая кислота	к, а, т, х	53	тетрадеканаль	а, х
12	тридекановая кислота	а	54	5,9,13-триметил-4,8,12- тетрадекатриеналь	т
13	9-тетрадеценная кислота	к	55	дегидроабиегаль	т
14	тетрадекановая кислота	к, а, т, х	56	гексадеканаль	х
15	9-пентадеценная кислота	к	Кетоны		к, а, т, х
16	пентадекановая кислота	к, а, х	57	геранил-ацетон	к, т
17	9-гексадеценная кислота	к	58	6,10,14-триметил-2-пентадеканон	а, х
18	гексадекановая кислота	к, а, т, х	59	7,9-ди-третбутил-1-оксапиро(4,5) дека-6,9-диен-2,8-дион	х
19	ненасыщенная кислота	к	60	циклопентанон	х
20	насыщенная кислота	к	61	2-нонадеканон	х
21	цис-9-октадеценная кислота	к	Спирты		а, т, х
22	октадекановая кислота	к	62	2-этилгексанол	а, т, х
23	13-изопропилподокарпа-7,13-диен- 15-овая кислота	а	63	алкил-диоксан-метанол	а, х
Эфиры			64	алкил-диоксан-метанол	а, х
24	9-гексадецеаноат	к	65	алкил-диоксан-метанол	а
25	2,2-диметил-1-(2-гидрокси-1- изопропил)пропил изобутират	к, т, х	66	алканол	а
26	3-гидрокси-2,2,4-триметилпентил изобутират	к, т, х	67	1-(2-бутоксизэтокси)этанол	а
27	бутилацетат	а	68	алканол	а
28	н-бутиловый эфир	а	Моноглицериды		к
29	бутилакрилат	а, х	69	моноглицерид	к
30	бутилпропаноат	а, т, х	Стероиды		к, а, х
31	бутилбутаноат	а	70	стероид	к, а, х
32	пропилгептил эфир	а	71	стероид	к, а, х
33	диизобутиладипат	а	72	стероид	к, х
34	ацеталь	а	Азот-кислород-содержащие соединения		а
35	метил 9-оксоноаноат	а, х	73	2-гидрокси-бензонитрил	а
36	метил-дигидрожасминат	а, х	74	диэтилтолуамид (ДЭТА)	а
37	метил стеарат	а, х	75	6-амино-2-метил-4 (3Н)-пиримидинон	а
38	дибутилдекандикарбоноат	а, х	76	2-(п-метоксифенил)-5-метил-3- индазолинон	а
39	метил пальмитат	а, х	Изопреноиды		т
40	изопропил пальмитат	а, х	77	изопреноид	т
41	2-гидроксиметилтетрадеcanoат	т			

Примечание: * гидротермальные системы: а – Анненская; к – Кульдурская; т – Тумнинская. х – холодные подземные и поверхностные воды

содержится 1 или более карбонильных групп =C=O [1]. В исследуемых водах установлено 10 альдегидов состава C₆–C₁₆ и 5 кетонов, из них в термальных водах обнаружено 8 альдегидов и 2 кетона. Здесь также наблюдается значительное преобладание четных соединений (нечетные/четные – 0,5), что указывает на их биогенный генезис.

К КОС, установленным в исследуемых водах, относятся также ароматические и азотсодержащие соединения, стероиды, спирты, моноглицериды и изопреноиды. Ароматические соединения не характерны для природных вод, однако, они давно признаны одними из доминирующих компонентов в термальных водах. Кроме этого, гидротермальные условия благоприятны для образования низкомолекулярных ароматических соединений [26, 28, 30]. Следует отметить, что основная часть ароматических колец в природе связана с лигнином. Ароматические структуры также входят в состав эфирных масел и пигментов. Кроме этого, эти компоненты могут образовываться в природе и поступать в водные объекты в результате трансформации встречающихся в природе веществ [13, 14, 25]. К ароматическим компонентам, содержащим атом кислорода, которые установлены в термальных водах, относятся фенолы, ксантены и крезолы. Всего в термах найдено 5 соединений, в холодных подземных и поверхностных водах только одно.

Стероиды, изопреноиды и моноглицериды – явно биогенные компоненты, продукты животного и растительного происхождения. Азот-кислород-содержащие соединения – компоненты, содержащие атомы азота и кислорода, найдены были

только в Анненских термах (однако азотсодержащие соединения без атома кислорода установлены и в Кульдурских термах). Присутствие азотсодержащих компонентов, 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 Кульдурских источниках и аналогичных термальных водах Приморья [8–10]). Кроме этого, часть азотсодержащих компонентов относится к гетероароматическим соединениям. Эти компоненты образуются в результате разложения погребенного ОВ под действием высокой температуры, то есть имеют термогенное происхождение [23].

Кульдурская гидротермальная система.

В пределах Кульдурского геотермального месторождения были опробованы две скважины, вскрывающие горячие воды – скважина № 1-87, глубиной 100 м, с температурой воды на выходе 73 °С и скважина № 3, глубиной 116 м и с температурой воды 55 °С. Опробование производилось в октябре 2008 и сентябре 2011 г. Данные приведены в табл. 2. КОС от общего содержания ОВ здесь занимают в среднем 60%. Всего установлено 24 соединения из 6 гомологических рядов. Максимальных относительных концентраций достигают карбоновые кислоты (55%), альдегиды (25%), стероиды и эфиры (9% и 8%). Остальные ряды представлены кетонами и моноглицеридами, причем моноглицериды (сложные эфиры глицерина и жирных кислот) найдены были только в скважине № 3 в 2008 году. Среди карбоновых кислот макси-

Таблица 2
Кислородсодержащие органические соединения в Кульдурских термальных водах и их содержание, %

Oxygen-containing organic compounds in Kuldur thermal waters and their content, %

Table 2

Наименование компонента	скв. 1-87, 2008 г.	скв. 1-87, 2011 г.	скв. 3, 2008 г.	скв. 3, 2011 г.
Карбоновые кислоты	–	84,3 (68,7)	67,9 (63,1)	68,6 (45,6)
Эфиры	–	15,7 (12,8)	10 (9,3)	6,5 (4,3)
Альдегиды	100 (16,1)	–	1,4 (1,3)	–
Кетоны	–	–	0,2 (0,2)	–
Моноглицериды	–	–	7,1 (6,6)	–
Стероиды	–	–	13,4 (12,5)	24,9 (16,6)
Итого	100 (16,1)	100 (81,5)	100 (93)	100 (66,5)

Примечание: «–» – компонент не установлен; в скобках приводится доля кислородсодержащих соединений в составе органического вещества

мальных концентраций достигает гексадекановая кислота. В скважине 1-87 в 2008 году были найдены только альдегиды, а в 2011 году карбоновые кислоты и эфиры, причем доля КОС в составе ОВ заметно увеличилась за 3 года (с 16 до 81%). В скважине № 3, наоборот, наиболее разнообразный состав КОС и их максимальные концентрации в составе ОВ зафиксированы в 2008 году (6 рядов, 93%), а в 2011 году найдены только 3 ряда, которые занимают 66% от общего состава ОВ.

Ароматические УВ, происхождение которых может быть связано с термогенными процессами, здесь вообще не установлены (как это наблюдается в Тумнинских и Анненских термах). Также следует отметить, что наиболее разнообразный состав, включающий явно биогенные компоненты (стероиды и моноглицериды), установлен в скважине № 3, где температура воды ниже. В скважине 1-87 состав КОС сравнительно беден, что, вероятно, объясняется более высокой температурой воды и невысоким развитием бактериальных сообществ. Кроме этого, скважина 1-87 является эксплуатируемой, вода из нее используется в санатории, то есть она является проточной. Скважина № 3 – режимная, здесь водоотбор не производится, поэтому она характеризуется достаточно устойчивым гидродинамическим режимом.

Анненская гидротермальная система.

Анненские термальные воды вскрываются двумя скважинами № 2 и № 21, которые были опробованы на содержание КОС в сентябре 2012 и августе 2014 г. Температура воды на выходе стабильна и

составляет 54 °С. Данные по содержанию КОС приведены в табл. 3. КОС занимают в среднем 50% от общего содержания ОВ и представлены 46 соединениями, которые относятся к 8 гомологическим рядам. Максимальных относительных концентраций достигают эфиры (60%), карбоновые кислоты (13%), ароматические УВ (7%) и азотсодержащие компоненты (6%). Остальные ряды представлены альдегидами, кетонами, спиртами и стероидами. Как уже было отмечено, отличительной особенностью этих термальных вод является присутствие только в них органических соединений, содержащих атом кислорода и азота.

Доля КОС в скважине № 2 за два года практически не изменилась, а в скважине № 21 увеличилась с 54% до 78%. Качественный состав также претерпел некоторые изменения, однако не такие сильные, как в Кульдурских термах. Они сводятся к исчезновению за два года ароматических и азотсодержащих компонентов и появлению кетонов и спиртов. Наличие ароматических и азотсодержащих компонентов в 2012 году может быть связано с термогенными процессами, а эфиров со взаимодействием в системе «вода – порода». Остальные ряды органических соединений имеют биогенное происхождение, за исключением диэтилтолуамида, 2-трет-бутил-9Н-ксантена и 2,4,6-три-трет-бутилфенола, которые являются индикаторами техногенного загрязнения (ДЭТА – известный репеллент, а трет-бутильная группа практически не встречается в природе [20]), хотя термальная площадка располагается в водоохраной зоне.

Таблица 3
Кислородсодержащие органические соединения в Анненских термальных водах и их содержание, %

Table 3

Oxygen-containing organic compounds in Annensk thermal waters and their content, %

Наименование компонента	скв. 2, 2012 г.	скв. 2, 2014 г.	скв. 21, 2012 г.	скв. 21, 2014 г.
Кислородсодержащие ароматические УВ	10,7 (4,2)	–	19 (10,3)	–
Карбоновые кислоты	–	15,7 (6,2)	30,4 (16,6)	6,2 (4,8)
Эфиры	62,7 (24,8)	63,8 (25,5)	37,9 (20,6)	76 (59,5)
Альдегиды	9,7 (3,8)	4,6 (1,8)	4,7 (2,5)	2,3 (1,8)
Кетоны	–	3,1 (1,2)	–	1,1 (0,9)
Спирты	–	11,1 (4,4)	–	11,2 (8,7)
Азот-кислород-содержащие соединения	16,9 (6,6)	–	8 (4,3)	–
Стероиды	–	1,7 (0,7)	–	3,2 (2,5)
Итого	100 (39,4)	100 (39,8)	100 (54,3)	100 (78,2)

Примечание: «–» – компонент не установлен; в скобках приводится доля кислородсодержащих соединений в составе органического вещества

2,4,6-три-трет-бутилфенол, кроме Анненских термальных вод, найден и в Тумнинских термах.

Тумнинская гидротермальная система.

Тумнинские термальные воды также вскрыты двумя скважинами – № 8 и № 9. Температура воды здесь самая низкая из исследуемых термальных вод – 46°C. Скважины были опробованы на состав КОС в июне 2010 и сентябре 2011 г. На базе этих термальных вод действуют различные санатории. Полученные данные по составу КОС и их относительным концентрациям приведены в табл. 4. Здесь найдено 23 соединения, которые принадлежат 7 гомологическим рядам. От общего содержания ОВ они занимают 50%. Максимальных относительных концентраций достигают такие ряды, как эфиры (57%), карбоновые кислоты (17%), ароматические УВ (12%) и альдегиды (12%), остальные соединения представлены кетонами, спиртами и изопреноидами, причем последние были установлены только в Тумнинских термах. Наиболее разнообразный состав наблюдается в 2010 году, а в 2011 году количество соединений снижается. При этом в воде из скважины № 8 встречены все 7 рядов, а в скважине № 9 только 4 (в 2011 году – 2). Несмотря на резкое снижение количества соединений к 2011 году, их доля от общего содержания ОВ, наоборот, выросла – в скважине № 8 с 13% до 77%, а в скважине № 9 с 12% до 100%.

Подобные исследования также были проведены в термальных водах и пароводяной смеси Камчатских гидротермальных систем. Здесь установлено гораздо меньше КОС, всего 41 соедине-

ние, которые принадлежат 7 гомологическим рядам [15]. Их относительное содержание в составе ОВ средней летучести около 25%. Широкого распространения достигают спирты, эфиры, карбоновые кислоты, альдегиды и кетоны.

Холодные подземные и поверхностные воды. В целях сравнения были отобраны холодные подземные и поверхностные воды в районах исследуемых геотермальных месторождений. В пределах Кульдурского месторождения опробованы две скважины, вскрывающие холодные подземные воды, № 10-1 и № 10-4 в июне 2010 г. и р. Кульдур в сентябре 2011 г. В районе Анненских источников – скважина с холодной водой № 30-460 и руч. Амурчик в августе 2014 г. В пределах Тумнинских терм – руч. Чопэ в сентябре 2011 г. Содержание КОС в них были проанализировано по той же методике и на том же оборудовании, что и термальные воды. Полученные данные приведены в табл. 5. В холодных подземных и поверхностных водах установлено 36 соединений, 7 гомологических рядов, которые занимают в среднем 45% от общего содержания ОВ. Наиболее характерные компоненты здесь – это эфиры (31%), стероиды (20%), кетоны (15%) и альдегиды (14%). Остальные ряды представлены ароматическими УВ (2,4,6-три-трет-бутил-фенол – предположительно техногенный компонент), карбоновыми кислотами и спиртами. К отличительным особенностям холодных подземных и поверхностных вод от термальных можно отнести преобладание в них стероидов – явно биогенных компонентов (в среднем 20%, с макси-

Таблица 4
Кислородсодержащие органические соединения в Тумнинских термальных водах и их содержание, %

Table 4

Oxygen-containing organic compounds in Tumnin thermal waters and their content, %

Наименование компонента	скв. 8, 2010 г.	скв. 8, 2011 г.	скв. 9, 2010 г.	скв. 9, 2011 г.
Кислородсодержащие ароматические УВ	14,6 (1,9)	–	33 (3,9)	–
Карбоновые кислоты	3,8 (0,5)	14,2 (11)	51,7 (6,1)	след
Эфиры	53,8 (7)	74,7 (57,7)	–	100 (100)
Альдегиды	20,1 (2,6)	11,1 (8,5)	15,3 (1,8)	–
Кетоны	1,5 (0,2)	–	–	–
Спирты	3,1 (0,4)	–	–	–
Изопреноиды	3,1 (0,4)	–	–	–
Итого	100 (13)	100 (77,2)	100 (11,8)	100 (100)

Примечание: «←» – компонент не установлен; «след» – компонент установлен только на хроматограмме СИМ; в скобках приводится доля кислородсодержащих соединений в составе органического вещества

Кислородсодержащие органические соединения в холодных подземных и поверхностных водах и их содержание, %

Oxygen-containing organic compounds in cold ground and surface waters and their content, %

Наименование компонента	Место отбора*					
	1	2	3	4	5	6
Кислородсодержащие ароматические УВ	19,8 (4,1)	–	–	–	–	
Карбоновые кислоты	след	–	33 (24)	16,8(10)	4,2 (2,5)	15,8(8,2)
Эфиры	–	92 (4,6)	14,2(10,3)	40,4(24)	33,4(19,6)	8,1 (4,2)
Альдегиды	8,2 (1,7)	8 (0,4)	22,8(16,5)	16,4(9,7)	12,2 (7,2)	15 (7,8)
Кетоны	72 (14,9)	–	12 (8,7)	5,6 (3,3)	1,2 (0,7)	
Спирты	след	–	–	20,8(12,3)	9 (5,2)	
Стероиды	–	–	18 (13,1)	–	40 (23,5)	61,1(31,8)
Итого	100 (20,7)	100 (5)	100 (72,6)	100 (59,3)	100 (58,7)	100 (52)

Примечание: * 1 – скважина 10-1, Кульдур; 2 – скважина 10-4, Кульдур; 3 – река Кульдур; 4 – скважина 30-460, Анненские; 5 – ручей Амурчик, Анненские; 6 – ручей Чопэ, Тумнин. «–» – компонент не установлен; «след» – компонент установлен только на хроматограмме СИМ; в скобках приводится доля кислородсодержащих соединений в составе органического вещества

мумом 61%) и незначительное распространение карбоновых кислот (в среднем около 10%).

Заключение

Кислородсодержащие органические соединения средней летучести установлены во всех исследуемых термальных и холодных подземных и поверхностных водах континентальной части юга ДВ. Всего в термальных водах найдено 71 кислородсодержащее соединение, которые относятся к 10 гомологическим рядам, в холодных подземных и поверхностных водах – 36 соединений / 7 рядов. Их относительное содержание в составе органического вещества средней летучести около 55% в термальных водах и около 45% в холодных подземных и поверхностных водах. Широкого распространения в термальных водах достигают эфиры (в среднем 42%), карбоновые кислоты (в среднем 30%) и альдегиды (около 15%). Эти соединения широко продуцируются в биосфере и имеют, вероятно, биогенное происхождение. Кроме этого, образование эфиров может быть связано с окислением органического вещества водовмещающих пород. Наличие в термальных водах ароматических и азотсодержащих соединений может указывать на протекание в них термогенных процессов, приводящих к образованию органических веществ под действием высоких температур. Однако некоторые соединения можно расценивать

как техногенные – соединения с трет-бутильной группой и ДЭТА. В холодных подземных и поверхностных водах максимальных относительных концентраций достигают также эфиры (в среднем 30%), стероиды (около 20%) и кетоны (15%). Отличие последних от термальных вод заключается в преобладании стероидов в составе КОС и незначительном распространении карбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Артеменко А.И. Органическая химия: учебник для строительной специальности вузов. 5-е изд., испр. М.: Высш. шк., 2002. 559 с.
2. Архипов Б.С. Химический состав и металлоносность термальных вод северо-восточного Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. 2009. Т. 28, № 4. С. 116–122.
3. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. М.: Геоминвод, 1968. 119 с.
4. Богатков Н.М. Кульдурские термы // Советская геология. 1962. № 8. С. 157–161.
5. Брагин И.В., Челноков Г.А. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня. Газовый аспект // Вестник ДВО РАН. 2009. № 4. С. 147–151.
6. Веселова М.А., Плюта В.А., Хмель И.А. Летучие вещества бактерий: структура, биосинтез, биологическая активность // Микробиология. 2019. Т. 88, № 3. С. 272–287. DOI: 10.1134/S0026365619030169.

7. Гидрогеология СССР. Т. 23. Хабаровский край и Амурская область. М.: Недра, 1971. 514 с.
8. Калитина Е.Г. Микроорганизмы термальных вод Приморья как индикаторы антропогенного загрязнения // Вестник Оренбургского государственного университета. 2013. № 10 (159). С. 136–138.
9. Калитина Е.Г., Харитоновна Н.А., Вах Е.А. Распространение бактерий различных эколого-трофических групп в подземных термальных водах Кульдурского месторождения (Дальний Восток России) // Современные проблемы науки и образования. 2017. № 5. С. 351.
10. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения // Тихоокеанская геология. 2015. Т. 34, № 4. С. 96–107.
11. Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. 2014. Т. 33, № 5. С. 66–79.
12. Кулаков В.В. Геохимия подземных вод Приамурья. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. 254 с.
13. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Бобров В.А., Каширцев В.А., Кривоногов С.К. Трансформация органического вещества в голоценовых осадках озера Очкий (южное Прибайкалье) по данным пиролиза // Геохимия. 2015. № 10. С. 925–944. DOI: 10.7868/S0016752515080051.
14. Остроухов С.Б. Генезис высокомолекулярных нефтяных алкилтолуолов // Нефтехимия. 2018. Т. 58, № 1. С. 11–16. DOI: 10.7868/S0028242115030090.
15. Потурай В.А. Кислородсодержащие органические соединения в термальных водах Мутновского и Паратунского геотермальных районов и кальдеры Узон, Камчатка // Региональные проблемы. 2020. Т. 23, № 2. С. 32–38. DOI: 10.31433/2618-9593-2020-23-2-32-38.
16. Потурай В.А. Органическое вещество в гидротермальных системах разных типов и обстановки // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 11. С. 6–16. DOI: 10.18799/24131830/2018/11/204.
17. Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Анненского геотермального месторождения (Дальний Восток) // Геохимия. 2017. № 4. С. 372–380. DOI: 10.7868/S0016752517020054.
18. Потурай В.А. Состав и распределение n-алканов в азотных термах Дальнего Востока России // Тихоокеанская геология. 2017. Т. 36, № 4. С. 109–119.
19. Потурай В.А., Строчинская С.С., Компаниченко В.Н. Комплексная биогеохимическая характеристика термальных вод Тумнинского месторождения // Региональные проблемы. 2018. Т. 21, № 1. С. 22–30.
20. Рапопорт В.Л., Кондратьева Л.М. Загрязнение реки Амур антропогенными и природными органическими веществами // Сибирский экологический журнал. 2008. № 3. С. 485–496.
21. 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 всеросс. конф. с международ. участием. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2020. С. 179–183. DOI: 10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-179-183.
22. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология. М.: Недра, 1996. 423 с.
23. 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. Vol. 53. P. 109–118. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.07.005>.
24. Gonzalez-Barreiro C., Cancho-Grande B., Araujo-Nespereira P., Cid-Fernandez J.A., Simal-Gandara J. Occurrence of soluble organic compounds in thermal waters by ion trap mass detection // Chemosphere. 2009. N 75. P. 34–47.
25. Hunt J.M. Petroleum geochemistry and geology. San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1979. 617 p.
26. McCollom T.M., Seewald J.S., Simoneit B.R.T. Reactivity of monocyclic aromatic compounds under hydrothermal conditions // Geochemical and Cosmochim. Acta., 2001. Vol. 65. P. 455–468.
27. Poturay V.A. Alkanes in a number of hydrothermal systems of the Russian Far East // E3S Web of Conferences. 2019. Vol. 98. 02008. DOI: 10.1051/e3sconf/20199802008.
28. 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. Vol. 89. 101980. DOI: 10.1016/j.geothermics.2020.101980.
29. Shorland F.B. Occurrence of fatty acids with uneven-numbered carbon atoms in natural fats // Nature. 1954. N 174. 603 p.

30. 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 // *Applied Geochemistry* 2015. Vol. 56. P. 37–49.

REFERENCES:

1. Artemenko A.I. *Organicheskaya khimiya: uchebnik dlya stroitel'noi spetsial'nosti vuzov* (Organic chemistry: a textbook for the construction specialty of universities). 5-e izd., ispr. Moscow: Vyssh. Shk. Publ., 2002. 559 p. (In Russ.).
2. Arkhipov B.S. Chemical composition and metal content of thermal waters of the north-eastern Sikhote-Alin (Far East). *Russian Journal of Pacific Geology*, 2009, vol. 28, no. 4, pp.116–122. (In Russ.).
3. Barabanov L.N., Disler V.N. *Azotnye termy SSSR* (Nitrogen baths of the USSR). Moscow: Geominvod Publ., 1968. 119 p. (In Russ.).
4. Bogatkov N.M. Kuldur Baths. *Sovetskaya geologiya*, 1962, no. 8, pp. 157–161. (In Russ.).
5. Bragin I.V., Chelnokov G.A. Geochemistry of Sikhote-Alin thermal waters. Gas aspect. *Vestnik DVO RAN*, 2009, no. 4, pp. 147–151. (In Russ.).
6. Veselova M.A., Plyuta V.A., Khmel' I.A. Volatile compounds of bacterial origin: structure, biosynthesis, and biological activity. *Microbiology*, 2019, vol. 88, no. 3, pp. 261–274. DOI: 10.1134/S0026365619030169. (In Russ.).
7. *Gidrogeologiya SSSR. T. 23. Khabarovskii krai i Amurskaya oblast'* (Hydrogeology of the USSR. Vol. 23. Khabarovsk Territory and Amur Region). Moscow: Nedra Publ., 1971. 514 p. (In Russ.).
8. Kalitina E.G. Microorganisms of Primorye Thermal Waters as Indicators of Anthropogenic Pollution. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2013, no. 10 (159), pp. 136–138. (In Russ.).
9. Kalitina E.G., Kharitonova N.A., Vakh E.A. Distribution of bacteria of various ecological and trophic groups in the underground thermal waters of the Kuldur deposit (Russian Far East). *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2017, no. 5, pp. 351. (In Russ.).
10. Kompanichenko V.N., Poturay V.A. Variations in organic matter composition in waters of the Kuldur thermal field, the Far East of Russia. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2015, vol. 34, no. 4, pp. 96–107. (In Russ.).
11. Kulakov V.V. Geological-structural and hydrothermal conditions for the formation of groundwater in Priamurye. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2014, vol. 33, no. 5, pp. 66–79. (In Russ.).
12. Kulakov V.V. *Geokhimiya podzemnykh vod Priamur'ya* (Geochemistry of groundwater in Priamurye). Khabarovsk: IVEP FEB RAS, 2011. 254 p. (In Russ.).
13. Melenevskii V.N., Kashirtsev V.A., Leonova G.A., Bobrov V.A., Krivonogov S.K. Transformation of organic matter in the holocene sediments of lake Ochki (south Baikal region): evidence from pyrolysis data. *Geochemistry international*, 2015, vol. 53, no. 10, pp. 925–944. DOI: 10.7868/S0016752515080051. (In Russ.).
14. Ostroukhov S.B. Genesis of higher petroleum alkyltoluenes. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol. 58, no. 1, pp. 8–12. DOI: 10.7868/S0028242115030090. (In Russ.).
15. Poturay V.A. Oxygen-containing organic compounds in thermal waters of the Mutnovsky and Paratunsky geothermal areas and caldera Uzon, Kamchatka. *Regional'nye problemy*, 2020, vol. 23, no. 2, pp. 32–38. (In Russ.). DOI: 10.31433/2618-9593-2020-23-2-32-38. (In Russ.).
16. Poturay V.A. Organic matter in hydrothermal systems of the Far East of different types and situations. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 11, pp. 6–16. DOI: 10.18799/24131830/2018/11/204. (In Russ.).
17. Poturay V.A. Organic matter in ground- and surface waters in the area of the Annenskii geothermal field, Russian Far East. *Geochemistry International*, 2017, vol. 55, no. 4, pp. 393–400. DOI: 10.7868/S0016752517020054. (In Russ.).
18. Poturay V.A. Composition and distribution of n-paraffines in nitrogen thermal waters of the Russian Far East. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2017, vol. 36, no. 4, pp. 109–119. (In Russ.).
19. Poturay V.A., Stochinskaja S.S., Kompanichenko V.N. Complex biogeochemical characteristics of the Tummin springs thermal water. *Regional'nye problemy*, 2018, vol. 21, no. 1, pp. 22–30. (In Russ.).
20. Rapoport V.L., Kondrat'eva L.M. Pollution of the Amur River by anthropogenic and natural organic matter. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal*, 2008, no. 3, pp. 485–496. (In Russ.).
21. Ukraintsev A.V., Plyusnin A.M. Aliphatic hydrocarbons of carbon dioxide mineral and nitrogen thermal waters of Western Transbaikalia, in *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeistviya vody s*

- gornymi porodami* (Geological evolution of the interaction of water with rocks). Ulan-Ude: BSC SB RAS, 2020, pp. 179–183. DOI: 10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-179-183. (In Russ.).
22. Shvartsev S.L. *Obshchaya gidrogeologiya* (General hydrogeology). Moscow: Nedra Publ., 1996. 423 p. (In Russ.).
 23. 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, vol. 53, pp. 109–118. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2012.07.005.
 24. Gonzalez-Barreiro C., Cancho-Grande B., Araujo-Nespereira P., Cid-Fernandez J.A., Simal-Gandara J. Occurrence of soluble organic compounds in thermal waters by ion trap mass detection. *Chemosphere*, 2009, no. 75, pp. 34–47.
 25. Hunt J.M. *Petroleum geochemistry and geology*. San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1979. 617 p.
 26. McCollom T.M., Seewald J.S., Simoneit B.R.T. Reactivity of monocyclic aromatic compounds under hydrothermal conditions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 2001, vol. 65, pp. 455–468.
 27. Poturay V.A. Alkanes in a number of hydrothermal systems of the Russian Far East. *E3S Web of Conferences*, 2019, vol. 98, 02008. DOI: 10.1051./e3sconf/20199802008.
 28. 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, vol. 89, 101980. DOI: 10.1016/j.geothermics.2020.101980.
 29. Shorland F.B. Occurrence of fatty acids with uneven-numbered carbon atoms in natural fats. *Nature*, 1954, no. 174, 603 p.
 30. Tassi F., Venturi S., Cabassi J., Capecciacci 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. *Applied Geochemistry*, 2015, vol. 56, pp. 37–49.

ORGANIC MATTER IN THERMAL, COLD GROUND AND SURFACE WATERS OF THE FAR EAST SOUTH CONTINENTAL PART (OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS)

V.A. Poturay

This article presents the composition and molecular weight distribution of medium volatility oxygen-containing organic compounds in the thermal, cold ground and surface waters of the continental part of the Far East south. Using the method of capillary gas chromatography-mass spectrometry, it is found 71 oxygen-containing compounds in thermal waters, belonging to 10 homologous series, and in cold ground and surface waters – 36 compounds, belonging to 7 homologous series. Their relative content in the medium volatility organic matter composition is about 55% in thermal waters and about 45% in cold ground and surface waters. Esters, carboxylic acids and aldehydes are widespread in hot waters. These compounds are widely produced in the biosphere and are probably of biogenic origin. The features of the carboxylic acids and aldehydes molecular weight distribution (the predominance of homologues with an even number of carbon atoms in the molecule) also show their biogenic genesis. The formation of ethers can as well be associated with the oxidation of organic matter in water-bearing rocks, and aromatic and nitrogen-containing components – with thermogenic processes occurring in hydrothermal systems. Esters, steroids and ketones also reach their maximum relative concentrations in cold waters. Steroids predominate in the oxygen-containing organic compounds composition in cold ground and surface waters where the carboxylic acids distribution is insignificant. Among the revealed compounds, in thermal waters there are some components – indicators of technogenic pollution. These are the compounds containing a tert-butyl group and DETA. However, their share in the composition of medium volatility organic matter is insignificant.

Keywords: hydrothermal system, thermal water, cold water, organic matter, genesis.

Reference: Poturay V.A. Organic matter in thermal, cold ground and surface waters of the Far East South continental part (oxygen-containing compounds). *Regional'nye problemy*, 2021, vol. 24, no. 4, pp. 50–62. (In Russ.). DOI: 10.31433/2618-9593-2021-24-4-50-62.