

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СРЕДНЕЙ ЛЕТУЧЕСТИ В ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЯХ КУРИЛЬСКОГО ОСТРОВА УРУП И ПОЛУОСТРОВА КАМЧАТКА: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

© 2022 г. В. Н. Компаниченко^а, *, В. А. Потурай^а, **

^аИнститут комплексного анализа региональных проблем ДВОРАН,
ул. Шолом-Алейхема, 4, Биробиджан, 679016 Россия

*e-mail: kompanv@yandex.ru

**e-mail: poturay85@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 20.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Получены первые данные по составу органических соединений средней летучести в горячих источниках острова Уруп (Курильская гряда). Были опробованы источники Ключевой и Отливной с температурой от 60 до 85°C и pH от 2.3 до 6.6. Органические соединения определялись на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S. В термальных водах обнаружено 21 органическое соединение, которые относятся к 5 гомологическим рядам. Наибольшее распространение имеют алканы (48–52%) и ароматические соединения (37–38%). В небольших количествах присутствуют гомологические ряды изоалканов, алкенов и амидов. Сопоставление полученных данных с проведенными ранее подобными исследованиями на Камчатке показывает наличие большого сходства в составе главных органических компонентов в этих геотермальных регионах, заключающегося в преобладании алифатических и ароматических углеводородов (УВ) (их вклад обычно превышает 60%). Но при этом набор соединений в горячих водах камчатских источников и скважин гораздо более разнообразен; в частности, он включает еще карбоновые кислоты и их эфиры, терпены, альдегиды, кетоны и спирты. Кроме органических компонентов, генезис которых оценивается как биогенный, некоторые геохимические особенности выявленных соединений (в частности, молекулярно-массовое распределение алканов) указывают на наличие термогенных процессов, приводящих к образованию некоторой части органического вещества (ОВ). В целом, проанализированные пробы термальной воды острова Уруп позволили получить первые обобщенные данные по составу ОВ средней летучести в гидротермальных системах Курило-Камчатской вулканической дуги.

Ключевые слова: гидротермальная система, вулканизм, органические соединения, углеводороды

DOI: 10.31857/S0016752522010071

ВВЕДЕНИЕ

Исследование состава и распределения ОВ, включая изотопные характеристики углерода, в гидротермальных системах проводится в мире широким фронтом. Связано это, прежде всего, с выяснением механизмов образования ОВ в природе под действием высоких температур и давления, поиском гидротермальной нефти, а также обоснованием подходов к возникновению первичных форм жизни на Земле и других планетах. Представляется очевидным, что образование ОВ в современных гидротермальных системах обязательно многим процессам, включающим биогенные преобразования, протекающие под воздействием (и в результате жизнедеятельности) микроорганизмов (процессы, связанные с метаболической и биосинтетической активностью термофилов); 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 (конденсация, расщепление, гидролиз, окисление, гидрирование и др.) (Konn et al., 2015; Loison et al., 2010; Rushdi, Simoneit, 2004; 2006).

В мировой литературе основное внимание в рамках изучения ОВ в гидротермальном флюиде направлено на высокотемпературные гидротермальные системы, расположенные на дне океана вдоль срединно-океанических хребтов и в задуговых центрах спрединга (так называемые “черные курильщики”). Здесь были установлены разнообразные органические соединения, такие как алифатические, моно- и полиароматические УВ, карбоновые кислоты, аминокислоты и др. (Разницин и др., 2018; Сорохтин и др., 2018; Шульга,

Пересыпкин, 2012; Aubrey et al., 2009; Holm, Charlou, 2001; Klevenz et al., 2010; Konn et al., 2009, 2011, 2015; Lang et al., 2010; McCollom et al., 2015; Reeves et al., 2014; Simoneit, 2004). Кроме этого, проводятся лабораторные эксперименты по синтезу ОВ в условиях, моделирующих гидротермальные системы в разрезе земной коры (Барсуков, Рыженко, 2001; Рыженко и др., 2015; Сокол и др., 2017; Сонин и др., 2014; Cleaves et al., 2009; Fu et al., 2007, 2015; McCollom, 2013), в ходе которых также был получен ряд органических компонентов, например: алканы, алкены, карбоновые кислоты, спирты и многие другие.

В континентальных гидротермальных системах состав ОВ изучен меньше. Тем не менее, есть фактические данные по распространенности органических соединений в термоминеральных водах России, Венгрии, Греции, Испании, Италии, Китая, Мексики, Новой Зеландии, США, Центральной Азии (Абрамов, 2014; Украинцев, Плюнин, 2020; Фурсенко и др., 2014; Швец, Кирюхин, 1974; Шпейзер и др., 1999; Daskalopoulou et al., 2018; Di Gioia et al., 2006; Fiebig et al., 2015; Gonzalez-Barreiro et al., 2009; Kárpáti et al., 1999; Nye et al., 2020; Sanchez-Avila et al., 2021). В России наиболее изученными в этом плане являются гидротермальные системы Камчатки (Бескровный, Лебедев, 1971; Варфоломеев и др., 2011; Галимов и др., 2015; Исидоров и др., 1991; Калинин, 1975; Коноплева и др., 2018; Конторович и др., 2011; Кузякина, 2000; Мархинин, 1980; Мухин и др., 1979; Фурсенко и др., 2014; Швец, Селецкий, 1968; Vazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009). В ходе этих исследований было изучено растворенное и дисперсное ОВ в термальных водах и конденсатах пароводяной смеси из скважин, а также фазово-обособленное ОВ в проявлениях нефти. При этом акцент делался на определение летучих (например, Исидоров и др., 1991) и нелетучих (например, Мухин и др., 1979) органических соединений, образование которых связывается преимущественно с биогенными и термогенными процессами. Специальные и очень детальные исследования были посвящены нефтепроявлениям в кальдере Узон (Варфоломеев и др., 2011; Галимов и др., 2015; Калинин, 1975; Конторович и др., 2011; Vazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009 и др.).

В ходе наших исследований на Камчатском полуострове, начатых в 2005 году, основное внимание было уделено определению органических соединений средней летучести, которые прежде почти не изучались в этом регионе. Эта группа включает в себя большинство гомологических рядов органических соединений с молекулярными массами от 50 до 500 а. е. м. и представляет большой интерес для генетических построений. За прошедший период был определен набор и относительные концентрации (по площадям пиков) органических компонентов в различных гео-

термальных объектах Камчатки, включая высокотемпературные источники, кипящие водяные и грязевые котлы, гейзеры и скважины с пароводяной смесью (Компаниченко и др., 2016; Потурай, 2018; Потурай, Компаниченко, 2019; Компаниченко, 2009, 2017; Kompanichenko et al., 2015). Всего в камчатском регионе в горячих источниках с температурой 55–98°C было установлено 111 органических соединений, принадлежащих к 14 гомологическим рядам, а в стерильном конденсате пароводяной смеси из глубоких скважин с температурой от 108 до 175°C – 69 (11 гомологических рядов).

К югу от полуострова Камчатка располагается столь же протяженная и насыщенная вулканогенно-гидротермальными проявлениями цепь Курильских островов. Обычно эти два геологических сегмента объединяются в единую Курило-Камчатскую вулканическую дугу. В связи с чрезвычайной труднодоступностью Курильских островов, особенно в их средней части (отсутствие регулярного воздушного и даже морского сообщения), геохимические аспекты термальных вод на этой территории изучены очень слабо, определений умеренно-летучего органического вещества, насколько нам известно, вообще не проводилось. Нам в рамках ограниченных полевых исследований удалось отобрать пробы термальной воды на одном из курильских островов в средней части гряды (Уруп) и впоследствии проанализировать их на ОВ по той же методике, что и пробы на Камчатке. Изложение результатов этого исследования в контексте сравнительного анализа с соответствующими данными по Камчатке является целью данной статьи.

ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Цепь Курильских островов протягивается от южной оконечности Камчатки до острова Хоккайдо. В целом, гряда островов образует слегка выпуклую к востоку дугу, которая входит в систему островных дуг, опоясывающих с востока материк Азии. Подобно другим островным дугам, Курильские острова отделены от ложа океана глубоководным желобом, а от континента – впадиной внутреннего моря. Острова Курильской дуги разделяются на две гряды – Малую и Большую (Горшков, 1967). В пределах Курильской островной дуги находится более 30 действующих вулканов. На некоторых из них наблюдается гидротермальная и сольфатарная деятельность. Характерная черта таких островных вулканогенно-гидротермальных систем – наличие кислых и ультракислых хлоридно-сульфатных или сульфатно-хлоридных вод, которые выходят преимущественно на склонах вулканов, располагаясь гипсометрически ниже активных фумарольных полей. Близ-нейтральные хлоридные натриевые воды с темпера-

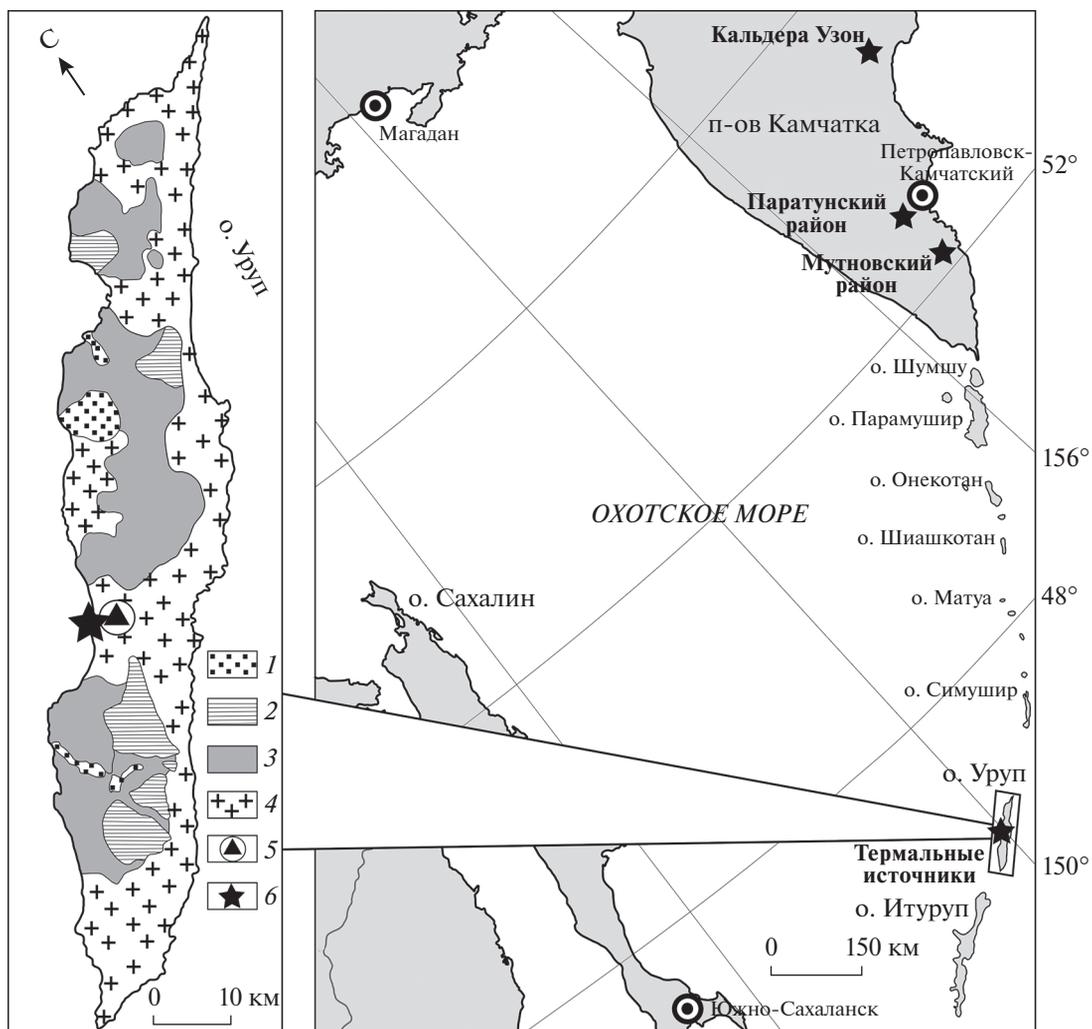


Рис. 1. Обзорная карта с местоположением исследуемых термальных вод о. Уруп и геотермальных районов Камчатки (справа) и геологическая карта-схема о. Уруп (слева), по (Горшков, 1967). 1 – голоценовые лавы; 2 – межледниковые лавы; 3 – эродированные участки четвертичных (преимущественно доледниковых) построек; 4 – фундамент; 5 – вулкан “Три Сестры” (999 м); 6 – исследуемые термальные источники (Ключевой и Отливной).

турой до 100°C встречаются на удалении от выхода кислых вод, в прибрежной зоне (Калачева, Таран, 2019; Калачева и др., 2018; Мархинин, Стратула, 1977). По изотопному составу термальные воды Курильских островов близки к локальным метеорным водам, основным источником водного питания являются атмосферные осадки. Кроме этого, их формирование происходит в зоне интенсивного (свободного) водообмена без длительного взаимодействия с вмещающими породами (Калачева, Таран, 2019).

Остров Уруп расположен в средней части большой курильской гряды, между островами Итуруп (с юга) и Симушир (с севера) (рис. 1). Он является одним из наиболее крупных островов. В плане остров имеет веретенообразную форму длиной 120 км при максимальной ширине 20 км, его площадь составляет 1430 км². Значительным

распространением на острове пользуются третичные осадочные породы с остатками флоры, третичные вулканогенные породы и интрузивные гранодиориты. Все древние вулканические постройки были сильно эродированы в ходе двукратного оледенения; в большинстве случаев древние центры излияний не сохранились. Всего на острове можно насчитать 25 эруптивных центров, из них 14 относятся к голоценовому времени и только 2 – к категории действующих (Горшков, 1967). Действующим является вулкан Берга. В его кратере располагаются мощные фумаролы, а в самой вулканической постройке развивается гидротермальная система (Горшков, 1967; Калачева и др., 2018).

К западу от вершины хребта Петра Шмидта, на берегу Охотского моря, возвышаются остатки вулкана Три Сестры (999 м). Он в значительной

мере эродирован, но при этом его склоны явно перекрывают древний эрозионный рельеф времени первого оледенения. Вулкан Три Сестры возник и действовал либо в самом конце плейстоцена, либо в начале голоцена. Он представляет собой стратовулкан с вершинной экструзией (ныне разрушенной). В основании вулкана недалеко от берега Охотского моря наблюдаются выходы термальных вод, связанные, очевидно, с его остаточной активностью (Горшков, 1967). Здесь нами опробованы на органическое вещество две группы источников. Одна из них проявляется в аргиллизированных туфах дацитов в районе мыса Ключевой и включает два наиболее значительных источника – Большой Ключевой и Малый Ключевой (дебиты около 864 и 259 м³/сут соответственно). Температура воды составляет 55–60°C, pH – 2.3–2.4. Другая группа обозначена как проявление Отливное. Здесь опробованы два источника, расположенные в 60 м друг от друга с дебитами менее 2 м³/сут (Отливное 1 и 2). Воды хлоридно-натриевого типа с температурой около 85°C, pH 6.5–6.6. Вмещающими породами являются туффиты, аргиллизированные до вторичных кварцитов, местами с травертином и сульфидами.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В августе 2005 г. во время экспедиционных геологических работ на острове Уруп были отобраны и затем проанализированы 2 пробы, взятые из источников Большой Ключевой и Отливной-1. Для отбора проб термальной воды на ОВ использовалась посуда из темного стекла с притертой крышкой емкостью 1 дм³, предварительно промытая хромовой смесью и дистиллированной водой. Концентрат органических соединений средней летучести получали методом твердофазной экстракции на месте отбора проб. Через патрон с сорбентом DS–C18 (функциональный сорбент на основе диоксида кремния C18 с полимерными связями) пропускали 100 мл анализируемой воды. После высушивания патрона, экстракт органических соединений получали путем промывки сорбента 500 мкл хлористого метилена и последующим упариванием на водяной бане с дефлегматором до 50 мкл (при упаривании теряются высоколетучие соединения, вещества средней летучести остаются в экстракте).

Качественный анализ органических соединений осуществляли методом капиллярной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (Другов, Родин, 2002; Soniassy et al., 1994) на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S. Разделение осуществлялось на кварцевой капиллярной колонке RTX-5 (неподвижная фаза 5% – фенил, 95% – диметил-полисилоксан). Для ввода пробы в хроматограф использовался автоматический дозатор Shimadzu

AOC-5000. Анализ проводился в режиме полного ионного тока, значения m/z от 50 до 430. Температура инжектора 320°C, температура ионного источника 250°C, температура интерфейса 310°C. Программирование термостата колонки: начальная температура термостата колонки 40°C, выдержка в течение 2 мин с последующим подъем температуры со скоростью 10°C/мин до 100°C, подъем со скоростью 15°C/мин до 280°C, выдержка при температуре 280°C – 10 мин. Были получены хроматограммы по общему ионному току (ОИТ), по которым идентифицировались органические соединения средней летучести (рис. 2). Для проверки достоверности результатов и градуировки прибора использованы международные стандарты химических соединений (Fluka). Идентификация пиков осуществлялась по масс-спектрам и индексам удерживания (индекс Ковача) (Вульфсон и др., 1986; Зенкевич, Другов, 2013; Лебедев, 2003). Сравнение проводилось с современными актуальными библиотеками масс-спектров – NIST, EPA и собственной базой данных. 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 соединения была рассчитана относительная доля в процентах. Сумма всех соединений, установленных в пробе, равнялась 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Органическое вещество в термальных водах о. Уруп

В термальных водах о. Уруп обнаружено 21 органическое соединение, которые относятся к 5 гомологическим рядам (табл. 1 и 2). Наибольшим распространением пользуются гомологические ряды предельных УВ, или алканов, (48–52% от общего состава ОВ), а также ароматических соединений (аренов) (37–38%). Именно эти компоненты наиболее распространены и в других гидротермальных системах Дальнего Востока (Потурай, 2018; Kompanichenko, 2017). Среди аренов установлены только толуол и ксилолы, а полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в термальных водах о. Уруп найдены не были. 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 (Меленевский и др., 2015; Остроухов, 2018; Hunt, 1979). Хорошо известно, что бензол и толуол могут быть получены путем термического преобразования многих органических веществ, таких, например, как аминокислоты, каротин, ненасыщенные жирные кислоты (Gonzalez-Barreiro et al., 2009; Marchand et al., 1994).

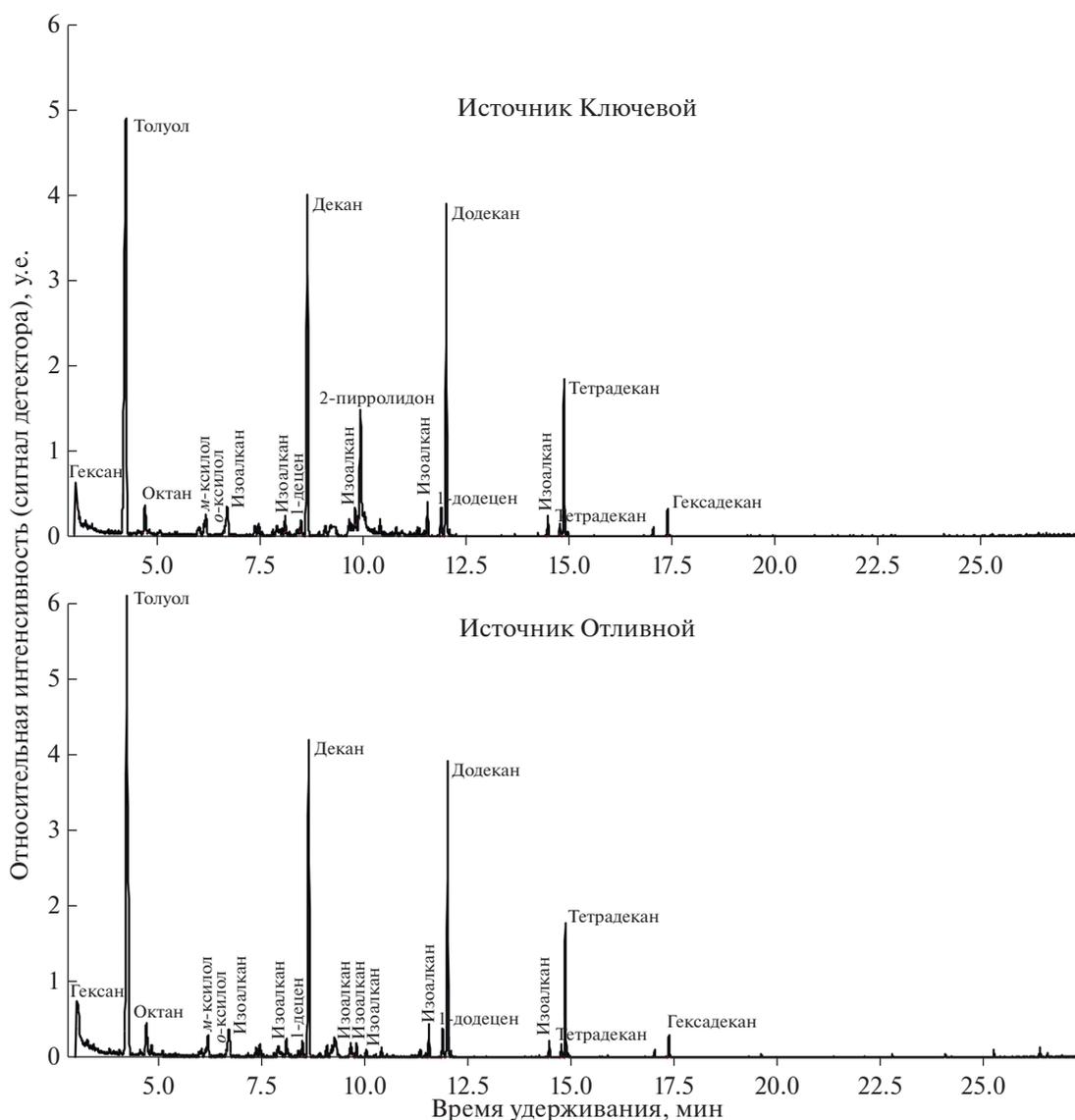


Рис. 2. Хроматограммы по ОИТ изученных вод о. Уруп. Шкала интенсивности ионного тока хроматомасс-спектрометра на хроматограммах приведена в условных единицах.

Другие ряды органических соединений в термальных водах о. Уруп представлены изомерами алканов и алкенами, то есть алифатическими УВ. Присутствие различных групп алифатических УВ является, по-видимому, характерной чертой дальневосточных горячих вод, поскольку в горизонтах холодных атмосферных вод в пределах геотермальных месторождений эти компоненты установлены в значительно меньших количествах (Потурай, 2018). Единственное существенное отличие в составе ОВ двух опробованных источников о. Уруп является присутствие в воде Ключевого азотсодержащего соединения – 2-пирролидона, который относится к группе лактамов (амиды). Азотсодержащие умеренно летучие соединения мало распространены в термальных водах Дальнего

Таблица 1. Гомологические ряды органических соединений в термальных вода о. Уруп

№ п/п	Гомологический ряд	Ключевой	Отливной
		доля, %	
1	Алканы	47.7	52.1
2	Изоалканы	5.5	6.6
3	Алкены	2.6	3.5
4	Арены	37.9	37.8
5	Амиды (лактамы)	6.3	–
Всего		100	100

Примечание. “–” – соединения не обнаружены.

Таблица 2. Органические соединения в термальных водах о. Уруп

№ п/п	Компонент	Место отбора*	№ п/п	Компонент	Место отбора*
Алканы			12	Изоалкан-6	2
1	Гексан C ₆	1, 2	13	Изоалкан-7	1, 2
2	Октан C ₈	1, 2	14	Изоалкан-8	1, 2
3	Декан C ₁₀	1, 2	Алкены		
4	Додекан C ₁₂	1, 2	15	1-децен C ₁₀	1, 2
5	Тетрадекан C ₁₄	1, 2	16	1-додецен C ₁₂	1, 2
6	Гексадекан C ₁₆	1, 2	17	Тетрадецен C ₁₄	1, 2
Изоалканы			Арены		
7	Изоалкан-1	1, 2	18	Толуол C ₇	1, 2
8	Изоалкан-2	1	19	<i>m</i> -ксилол C ₈	1, 2
9	Изоалкан-3	2	20	<i>o</i> -ксилол C ₈	1, 2
10	Изоалкан-4	2	Амиды (лактамы)		
11	Изоалкан-5	1, 2	21	2-пирролидон C ₄	1

* 1 – источник Большой Ключевой; 2 – источник Отливной-1.

Таблица 3. Предельные углеводороды в термальных водах о. Уруп, их формулы, молекулярная масса и относительные содержания

Название	Формула	Мол.масса	Место отбора пробы воды	
			ключевой	отливной
			доля*, %	
Гексан	C ₆ H ₁₄	86	9.5	10.3
Октан	C ₈ H ₁₈	114	3.8	4.2
Декан	C ₁₀ H ₂₂	142	40.4	41.9
Додекан	C ₁₂ H ₂₆	170	30.7	29.4
Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	198	13.7	12.1
Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	226	1.9	2.1

*Доля компонента в ряду предельных углеводородов. Общая сумма равняется 100%.

Востока. Тем не менее, 2-пирролидон был установлен нами в отдельных пробах в горячих источниках на континенте (Потурай, 2018) и в Мутновском районе на Камчатке (Компаниченко, 2017).

Вопрос об источнике ОВ в термальных водах о. Уруп требует специального обсуждения. При зафиксированных температурах воды от 55 до 85°C в данных источниках предполагается присутствие микроорганизмов, как это выявлено в более изученных термальных полях Камчатки. Существование микробных сообществ обуславливает наличие органических соединений биогенного генезиса. Однако в гидротермальных системах возможно и термогенное образование органических соединений. В качестве маркеров генезиса ОВ привлекают данные по составу алканов. Известно, что среди ОВ предельные УВ являются единственной

группой биогенных компонентов, которая химически устойчива, сохраняет свою структуру, всю биологическую и геохимическую информацию (Гаретова, 2013). По молекулярно-массовому распределению алканов можно определить основной источник ОВ в водном объекте.

Как уже отмечалось выше, алканы являются наиболее распространенными компонентами в термальных водах о. Уруп. Их состав и молекулярно-массовое распределение в источниках Большой Ключевой и Отливной-1 практически идентичны (табл. 3). В этих водах установлены исключительно низкомолекулярные, четные алканы состава C₆–C₁₆. УВ с длиной углеродной цепи до C₂₂ с преобладанием нечетных гомологов характерны для бактерий и гидробионтов, а высокомолекулярные нечетные гомологи (>C₂₂) – для

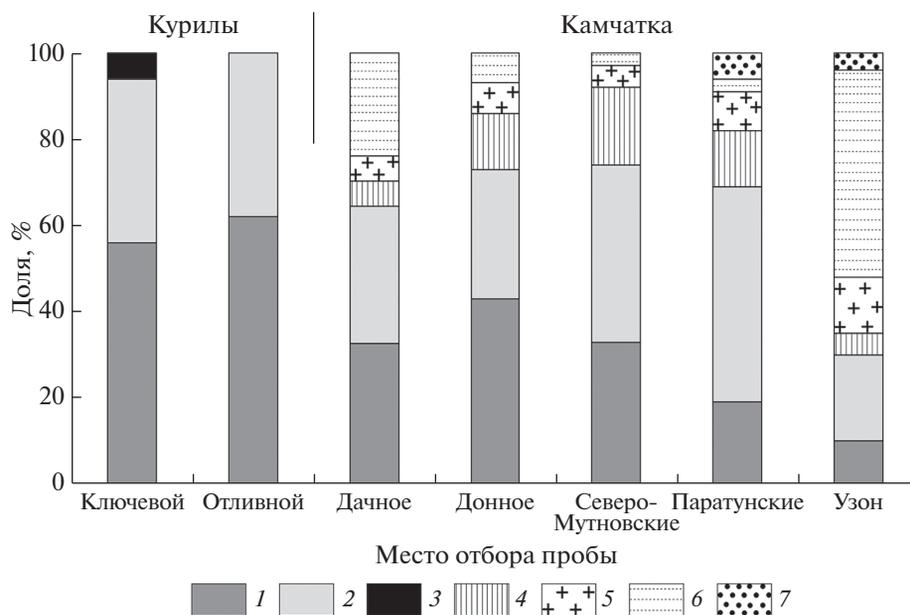


Рис. 3. Гомологические ряды органических соединений, установленных в термальных водах о. Уруп (Курилы) и п-ова Камчатка. 1 – алифатические углеводороды (алканы, изоалканы, алкены); 2 – ароматические соединения; 3 – амиды (лактамы); 4 – спирты; 5 – альдегиды и кетоны; 6 – карбоновые кислоты и их эфиры; 7 – терпены.

высшей растительности (Пошибаева, 2015; Hunt, 1979; Meyers, 2003; Wang et al., 2019). На данный момент эта особенность распределения алканов в курильских термах не имеет определенного объяснения. Предварительно, она может быть объяснена либо существованием здесь специфических микроорганизмов, синтезирующих такие гомологи, либо термогенным происхождением этих УВ (т.е. они могут быть образованы из биогенных органических остатков в результате действия высоких температур). Необходимо дальнейшее исследование состава и молекулярно-массового распределения алканов, а также микробиоты в термах курильских островов.

Следует обратить внимание и на отсутствие явно биогенных компонентов в проанализированных пробах, таких как карбоновые кислоты и их эфиры, кетоны, терпены, стероиды. Эти компоненты широко присутствуют в холодных и умеренно-горячих водах (Потурай, 2018; Компаниченко, 2017). Это также косвенно может указывать на проявление термогенных процессов в курильских горячих источниках, протекающих под действием высоких температур.

Сравнительный анализ органического вещества в термальных водах о-ва Уруп и п-ова Камчатка

В ходе предшествующих работ нами был изучен состав ОВ средней летучести в гидротермальных системах полуострова Камчатка – Мутновской, Паратунской, Узонской и Паужетской (Компаниченко и др., 2016; Потурай, Компаниченко,

2019; Компаниченко 2017; Компаниченко et al., 2015). В высокотемпературном флюиде из глубоких скважин Мутновского и Паратунского геотермальных районов (конденсат пароводяной смеси и высокотемпературный раствор) обнаружено 56 органических соединений, которые относятся к 12 гомологическим рядам. В горячих источниках Мутновского района выявлено 59 соединений, принадлежащих к 13 гомологическим рядам. В пробах воды, отобранных из горячих источников, гейзера и мелкой скважины в пределах Узонской гидротермальной системы, найдено 71 соединение 12 гомологических рядов.

Для сравнения с курильскими пробами нами были выбраны следующие объекты на Камчатке: кипящие водяные котлы в Дачном и Донном термальном полях с температурой 90–97°C и pH 2–3; конденсат пароводяной смеси из скважины № 3 в Северо-Мутновском термальном поле с температурой 97°C и pH 9; гейзер “Шаман” в кальдере Узон с температурой около 100°C и pH 5.8; скважина № ГК-9 в пределах Паратунского геотермального месторождения, в которой температура воды составляет 82°C и pH 8 (рис. 1). На диаграмме рис. 3 представлены гомологические ряды и их процентное соотношение в описанных водах острова Уруп и полуострова Камчатка.

Как видно из представленных данных, спектр органических соединений в камчатских термах является гораздо более разнообразным. Отчасти, это связано с большим количеством отобранных здесь проб. Но в целом, состав ОВ в проанализированных пробах воды Курило-Камчатской ост-

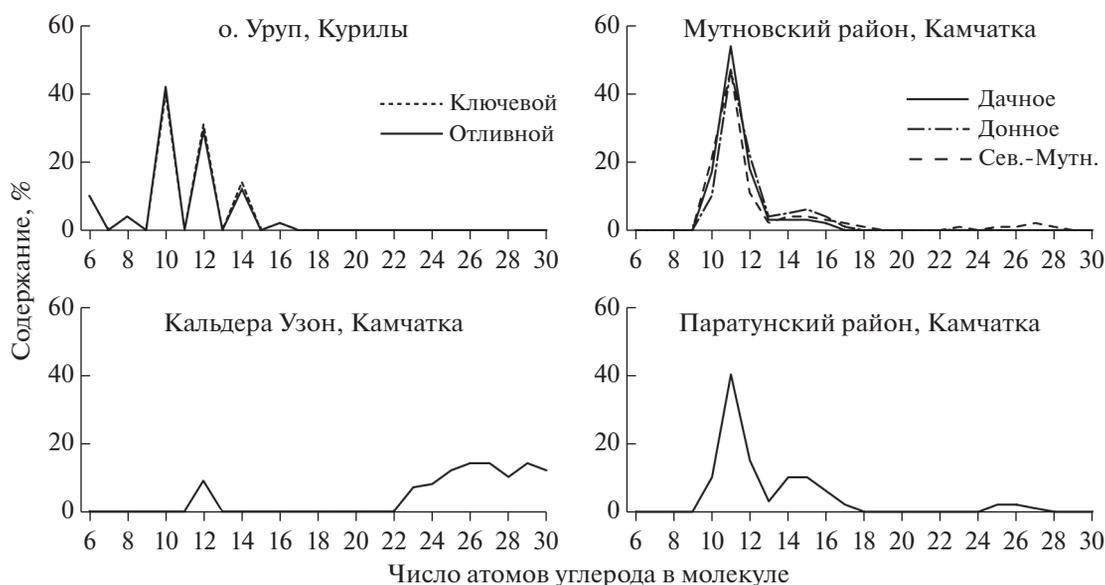


Рис. 4. Графики молекулярно-массового распределения предельных углеводородов в изученных термальных водах о. Уруп и п-ова Камчатка.

ровной дуги имеет схожие черты. И в курильских, и в камчатских водах алифатические и ароматические УВ значительно преобладают над другими компонентами: их вклад превышает 60%; исключением является только вода из гейзера в кальдере Узон, где их доля снижается до 30%. Но при этом в курильских термах другие органические соединения пока не обнаружены (за исключением лактама в источнике Большой Ключевой). В то же время, в термальных водах Камчатки на долю других соединений приходится в среднем около 40%. Это преимущественно биогенные соединения, такие как карбоновые кислоты и их эфиры, терпены, альдегиды, кетоны и спирты. Они широко продуцируются в биосфере и распространены в природных водах. Их присутствие здесь, вероятно, связано с деятельностью термофильных и гипертермофильных микроорганизмов, населяющих эти термы. По крайней мере, на это указывает преобладание в них именно четных карбоновых кислот и спиртов.

Превалирование алифатических УВ и аренов в термальных водах Курило-Камчатской вулканической дуги позволяет предполагать вклад термогенных процессов в их образование. Примерно такое же содержание алифатических УВ и ароматических соединений (до 90%) установлено нами в стерильной пароводяной смеси из глубокой скважины Мутновского района (скважина № 4Е с температурой 175°C) (Компаниченко и др., 2016; Потурай, Компаниченко, 2019). При такой температуре невозможно существование микроорганизмов, что исключает образование ОВ здесь в результате их жизнедеятельности.

Несмотря на общее сходство состава ОВ в рассматриваемых термальных водах, выражающееся в значительном преобладании алифатических и ароматических УВ, наблюдаются и определенные различия в составе этих групп. В курильских водах среди аренов найдены только толуол и ксилолы, на Камчатке кроме них присутствуют и другие ароматические соединения, такие как этилбензол, нафталин, фенантрен и изомер октогидрофенантрена. Но наиболее заметные различия наблюдаются в составе предельных УВ (рис. 4). В термальных водах Мутновского и Паратунского районов также преобладают низкомолекулярные алканы, но при этом зафиксированы и высокомолекулярные гомологи. Среди низкомолекулярных гомологов вклад группы алканов $C_{10}-C_{14}$ достигает 95%, при этом присутствуют как четные, так и нечетные УВ в сопоставимых количествах, со слабым преобладанием нечетных гомологов (отношение нечетных к четным – 1.5). В гейзере “Шаман” из кальдеры вулкана Узон состав алканов также отличается от курильских терм. Здесь установлены как низкомолекулярные алканы имеющие бактериальное происхождение, так и высокомолекулярные гомологи, образованные в результате термогенных процессов. Кроме этого, здесь отмечается и наибольшее развитие компонентов, имеющих по ряду показателей биогенный генезис (до 70%), в то время как на долю ароматических и алифатических УВ приходится 30% (Потурай, Компаниченко, 2019).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования были получены первые обобщенные данные по составу

среднелетучего ОВ в гидротермальных системах Курило-Камчатской вулканической дуги. Они продемонстрировали как наличие общего сходства между камчатским и курильским фрагментами этой структуры, так и предварительно обозначили специфические различия между ними. Всего в термальных водах о. Уруп обнаружено 21 органическое соединение, которые относятся к 5 гомологическим рядам. Наибольшее распространение имеют гомологические ряды алифатических предельных УВ (48–52%), а также ароматических УВ (37–38%). В небольших количествах присутствуют гомологические ряды изоалканов, алкенов и амидов. Такое же распределение среднелетучего ОВ характерно и для высокотемпературных камчатских термальных вод. Отличием курильских терм от камчатских является отсутствие в них карбоновых кислот, спиртов, кетонов и ряда других компонентов предположительно биогенного генезиса. Кроме этого, отличие состоит и в специфическом молекулярно-массовом распределении предельных УВ, выражающееся в резком доминировании четных гомологов в термальных водах о. Уруп.

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру Краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования ЧС г. Хабаровска В.Л. Рапопорту за помощь в выполнении анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абрамов В.Ю. (2014) Формирование органического химического состава углекислых минеральных вод Ессентукского и Нагутского месторождений. *Разведка и охрана недр*. (5), 47-51.
- Барсуков В.Л., Рыженко Б.Н. (2001) Температурная эволюция поровых растворов, равновесных с породами разной основности. *Геология рудных месторождений*. (3), 208-226.
- Бескровный Н.С., Лебедев Б.А. (1971) Нефтепроявление в кальдере вулкана Узон. *ДАН СССР*. 201(4), 953-956.
- Варфоломеев С.Д., Карпов Г.А., Синал Г.А., Ломакин С.М., Николаев Е.Н. (2011) Самая молодая нефть Земли. *ДАН*. 438(3), 345-347.
- Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. (1986) *Масс-спектрометрия органических соединений*. М.: Химия, 312 с.
- Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалева А.И., Кузнецова О.В., Коноплева И.В., Власова Л.Н. (2015) Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке. *Геохимия*. (12), 1059-1068.
- Galimov E.M., Sevast'yanov V.S., Kamaleeva A.I., Kuznetsova O.V., Konopleva I.V., Vlasova L.N., Karпов G.A. (2015) Hydrocarbons from a volcanic area. Oil seeps in the Uzon caldera, Kamchatka. *Geochem. Int.* 53(12), 1019-1027.
- Гаретова Л.А. (2013) Углеводороды в лагунном эстуарии татарского пролива. *Известия ТИНРО*. 172, 196-207.
- Горшков Г.С. (1967) *Вулканизм Курильской островной дуги*. М.: Наука, 273 с.
- Другов Ю.С., Родин А.А. (2002) *Пробоподготовка в экологическом анализе*. СПб.: "Анатолия", 755 с.
- Зенкевич И.Г., Другов Ю.С. (2013) Основы газохроматографической идентификации органических загрязнителей природной среды. *Журн. аналитической химии*. 68(10), 940-956.
- Исидоров В.А., Зенкевич И.Г., Карпов Г.А. (1991) Летучие органические соединения в парогазовых выходах некоторых вулканов и гидротермальных систем Камчатки. *Вулканология и сейсмология*. (3), 19-25.
- Калачева Е.Г., Таран Ю.А. (2019) Процессы, контролирующие изотопный состав (δD и $\delta^{18}O$) термальных вод Курильской островной дуги. *Вулканология и сейсмология*. (4), 3-17.
- Калачева Е.Г., Таран Ю.А., Волошина Е.В., 2018 *Новые данные о термальных водах Курильских островов (Шушкотан, Кетой, Расшуа, Уруп). Подземные воды Востока России (Отв. ред. Новиков Д.А., Алексеев С.В., Сухорукова А.Ф.)*. Новосибирск: ИПЦ НГУ, 238-242.
- Калинко М.К., 1975 *Генезис микронефтепроявлений кальдеры вулкана Узон (Восточная Камчатка). Преобразование органического вещества в современных и ископаемых осадках и основные этапы генерации свободных углеводородов*. М.: ВНИГНИ, 50-58.
- Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Карпов Г.А. (2016) Органические соединения в термальных водах Мутновского района и кальдеры Узон. *Вулканология и сейсмология*. (5), 35-50.
- Коноплева И.В., Власова Л.Н., Немченко Т.Н. (2018) Исследование генезиса нефтей Восточной Камчатки по углеводородам-биомаркерам. *Геохимия*. (7), 709-717.
- Konopleva I.V., Vlasova L.N., Nemchenko T.N. (2018) Genesis of oils in Eastern Kamchatka: evidence from hydrocarbon biomarkers. *Geochem. Int.* 56(7), 735-742.
- Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А., Каширцев В.А., Костырева Е.А., Фомин А.Н. (2011) Кальдера вулкана Узон (Камчатка) – уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза. *Геология и геофизика*. 52(8), 986-990.
- Кузякина Т.И., 2000 *Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов на активных вулканах и в гидротермах: остров Кунашир, Курильские острова; Камчатка. Дис. ... д-ра биол. наук*. Петропавловск-Камчатский, 306 с.
- Лебедев А.Т. (2003) *Масс-спектрометрия в органической химии*. М.: Бином. Лаборатория знаний, 493 с.
- Мархинин Е.К. (1980). *Вулканы и жизнь*. М.: Мысль, 196 с.
- Мархинин Е.К., Стратула Д.С. (1977) *Гидротермы Курильских островов*. М.: Наука, 212 с.
- Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Бобров В.А., Каширцев В.А., Кривоногов С.К. (2015) Трансформация органического вещества в голоценовых осадках озера Очкий (южное Прибайкалье) по данным пиролиза. *Геохимия*. (10), 925-944.
- Melenevskii V.N., Kashirtsev V.A., Leonova G.A., Bobrov V.A., Krivonogov S.K. (2015) Transformation of organic matter in the Holocene sediments of lake Ochki (South Baikal region): evidence from pyrolysis data. *Geochem. Int.* 53(10), 903-921.
- Мухин Л.М., Бондарев В.Б., Вакин Е.А. Ильюхина И.И., Калинин В.И., Милехина Е.И., Сафонова Э.Н.

- (1979) Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки. *ДАН СССР*. 244(4), 974-977.
- Остроухов С.Б. (2018) Генезис высокомолекулярных нефтяных алкилтолуолов. *Нефтехимия*. 58(1), 11-16.
- Потурай В.А. (2018) Органическое вещество в гидротермальных системах разных типов и обстановки. *Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов*. 329(11), 6-16.
- Потурай В.А., Компаниченко В.Н. (2019) Состав и распределение предельных углеводородов в термальных водах и пароводяной смеси Мутновского геотермального района и кальдеры Узон (Камчатка). *Геохимия*. (1), 79-88.
- Poturay V.A., Kompanichenko V.N. (2019) Composition and distribution of saturated hydrocarbons in the thermal waters and vapor-water mixture of the Mutnovskii geothermal field and Uzon caldera, Kamchatka. *Geochem. Int.* 57(1), 74-82.
- Пошибаева А.Р. (2015) Биомасса бактерий как источник углеводородов нефти. Дис. ...канд. хим. наук. М.: Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, 124 с.
- Разницин Ю.Н., Савельева Г.Н., Федонкин М.А. (2018) Углеводородный потенциал палео- и современных надсубдукционных областей: тектонический, геодинамический, минералого-геохимический и биохимический аспекты. *Тихоокеан. геология*. 37(2), 3-16.
- Рыженко Б.Н., Сидкина Е.С., Черкасова Е.В. (2015) Термодинамическое моделирование систем "порода-вода" с целью оценки их способности к генерации углеводородов. *Геохимия*. (9), 842-854
- Ryzenko V.N., Sidkina E.S., Cherkasova E.V. (2015) Thermodynamic modeling of water-rock systems to evaluate their generative potential for hydrocarbons. *Geochem. Int.* 53(9), 825-837.
- Сокол А.Г., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Соболев Н.В. (2017) Синтез углеводородов при конверсии CO₂ флюида водородом: экспериментальное моделирование при 7.8 ГПа и 1350°C. *ДАН*. 477(6), 699-703.
- Сонин В.М., Бульбак Т.А., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. (2014) Синтез тяжелых углеводородов при температуре и давлении верхней мантии Земли. *ДАН*. 454(1), 84-88.
- Сорохтин Н.О., Лобковский Л.И., Семилетов И.П. (2018) Глубинный цикл углерода и формирование abiогенных углеводородов. *Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов*. 329(8), 156-173.
- Украинцев А.В., Плюснин А.М., 2020 Аليفатические углеводороды углекислых минеральных и азотных термальных вод Западного Забайкалья. *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами* (отв. ред.: д. г.-м. н. А.М. Плюснин). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 179-183.
- Фурсенко Е.А., Каширцев В.А., Конторович А.Э., Фомин А.Н. (2014). Геохимия нафтидов из локализованных на суше гидротермальных источников и вопросы их генезиса (Узон, Йеллоустон, Новая Зеландия). *Геология и геофизика*. 55(5-6), 918-930.
- Швец В.М., Кирюхин В.К. (1974) Органические вещества в минеральных лечебных водах. *Бюл. МОИП*. 6, 83-96.
- Швец В.М., Селецкий Ю.Б. (1968) Органические вещества в термальных водах Южной Камчатки. *ДАН СССР*. 182(2), 441-444.
- Шпейзер Г.М., Васильева Ю.К., Гановичева Г.М., Минеева Л.М., Родионова В.А., Ломоносов И.С., Ванг Янсинь. (1999) Органические вещества в минеральных водах горноскладчатых областей центральной Азии. *Геохимия*. (3), 302-311
- Shpeizer G.M., Vasil'eva Yu.K., Ganovichcheva G.M., Mineeva L.M., Rodionova V.A., Lomonosov I.S., Yansin W. (1999) Organic matter in the mineral waters of orogenic regions of Central Asia. *Geochem. Int.* 37(3), 259-267.
- Шульга Н.А., Пересыпкин В.И. (2012) О генезисе углеводородов в гидротермальных отложениях полей Лост Сити и Рэйнбоу (Срединно-Атлантический хребет). *ДАН*. 445(2), 196-199.
- Aubrey A., Cleaves H., Bada J. (2009) The role of submarine hydrothermal systems in the synthesis of amino acids. *Origins Life Evol. Biosphere*. 39, 91-108.
- Bazhenova O.K., Arefiev O.A., Frolov E.B. (1998) Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka. *Org. Geochem.* 29(1-3), 421-428.
- Cleaves H.J., Aubrey A.D., Bada J.L. (2009) An evaluation of critical parameters for abiotic peptide synthesis in submarine hydrothermal systems. *Origins Life Evol. Biosphere*. 39, 109-126.
- Daskalopoulou K., Calabrese S., Grassa F., Kyriakopoulos K., Parello F., Tassi F., D'Alessandro W. (2018) Origin of methane and light hydrocarbons in natural fluid emissions: A key study from Greece. *Chem. Geol.* 479, 286-301.
- Di Gioia M.L., Leggio A., Le Pera A., Liguori A., Perri F. (2006) Occurrence of organic compounds in the thermal sulphurous waters of Calabria, Italy. *Chromatographia*. 63, 585-590.
- Fiebig J., Hofmann S., Tassi F., D'Alessandro W., Vaselli O., Woodland A.B. (2015) Isotopic patterns of hydrothermal hydrocarbons emitted from Mediterranean volcanoes. *Chem. Geol.* 396, 152-163.
- Fu Q., Sherwood L.B., Horita J., Lacrampe-Couloume G., Seyfried W.E. (2007) Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: Constraints from chemical and isotope data. *Geochim Cosmochim Acta*. 71, 1982-1998.
- Fu Q., Socki R.A., Niles P.B. (2015) Evaluating reaction pathways of hydrothermal abiotic organic synthesis at elevated temperatures and pressures using carbon isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*. 154, 1-17.
- Gonzalez-Barreiro C., Cancho-Grande B., Araujo-Nespereira P., Cid-Fernandez J.A., Simal-Gandara J. (2009) Occurrence of soluble organic compounds in thermal waters by ion trap mass detection. *Chemosphere*. (75), 34-47.
- Holm N.G., Charlou J.L. (2001) Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planet. Lett.* 191, 1-8.
- Hunt J.M. (1979) *Petroleum geochemistry and geology*. San Francisco: W.H. Freeman and Company, 617 p.
- Kárpáti Z., Sajgó Cs., Vetó I., Klopp G., Horváth I. (1999) Organic matter in thermal waters of the Pannonian Basin – a preliminary report on aromatic compounds. *Org. Geochem.* 20, 701-712.
- Klvenz V., Sumoondur A., Ostertag-Henning C., Koschinsky A. (2010) Concentrations and distributions of dis-

- solved amino acids in fluids from Mid-Atlantic Ridge hydrothermal vents. *Geochem. J.* **44**, 387-397.
- Kompanichenko V.N. (2009) Organic matter in hydrothermal systems of Kamchatka: relevance to the origin of life. *Origins Life Evol. Biosphere.* **39**, 338-339.
- Kompanichenko V.N. (2017) Organic matter in the hydrothermal systems of Kamchatka peninsula and nearby area (Chapter 10). *Thermodynamic Inversion*. Switzerland: Springer Cham, 249-271.
- Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Shlufman K.V. (2015) Hydrothermal systems of Kamchatka as the model for prebiotic environment. *Origins Life Evol. Biosphere.* **45**(1-2), 93-103.
- Konn C., Charlou J.L., Donval J.P., Holm N.G., Dehairs F., Bouillon S. (2009) Hydrocarbons and oxidised organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chem. Geol.* **258**, 299-314.
- Konn C., Testemale D., Querellou J., Holm N.G., Charlou J.L. (2011) New insight into the contributions of thermogenic processes and biogenic sources to the generation of organic compounds in hydrothermal fluids. *Geobiology.* **9**(1), 79-93.
- Konn C., Charlou J.L., Holm N.G., Mouis O. (2015) The Production of Methane, Hydrogen, and Organic Compounds in Ultramafic-Hosted Hydrothermal Vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology.* **15**(5), 381-399.
- Lang S.Q., Butterfield D.A., Schulte M., Kelley D.S., Liley M.D. (2010) Elevated concentrations of formate, acetate and dissolved organic carbon found at the Lost City hydrothermal field. *Geochim Cosmochim Acta.* **74**, 941-952.
- Loison A., Dubant S., Adam P., Albrecht P. (2010) Elucidation of an iterative process of carbon-carbon bond formation of prebiotic significance. *Astrobiology.* **10**, 973-988.
- Marchand M., Termonia M., Caprais J.C., Wybauw M. (1994) Purgue and trap GC-MS analysis of volatile organic compounds from the Guaymas Basin hydrothermal site (Gulf of California). *Analisis.* **22**, 326-331.
- McCollom T.M. (2013) Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface. *Rev. Mineral. Geochem.* **75**, 467-494.
- McCollom T.M., Seewald J.S., German C.R. (2015) Investigation of extractable organic compounds in deep-sea hydrothermal vent fluids along the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim Cosmochim Acta.* **156**, 122-144.
- Meyers P.A. (2003) Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* **34**, 261-289.
- Nye J.J., Shock E.L., Hartnett H.E. (2020) A novel PARAFAC model for continental hot springs reveals unique dissolved organic carbon compositions. *Org. Geochem.* **141**, 103964.
- Reeves E.P., McDermott J.M., Seewald J.S. (2014) The origin of methanethiol in midocean ridge hydrothermal fluids. *Proc Natl Acad Sci USA.* **111**, 5474-5479.
- Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. (2004) Condensation reactions and formation of amides, esters, and nitriles under hydrothermal conditions. *Astrobiology.* **4**, 211-224.
- Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. (2006) Abiotic condensation synthesis of glyceride lipids and wax esters under simulated hydrothermal conditions. *Origins Life Evol. Biosphere.* **36**, 93-108.
- Sanchez-Avila J.I., García-Sánchez B.E., Vara-Castro G.M., Kretzschmar T. (2021) Distribution and origin of organic compounds in the condensates from a Mexican high-temperature geothermal field. *Geothermics.* **89**, 101980.
- Simoneit B.R.T. (2004) Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview. *Adv. Space Res.* **33**(1), 88-94.
- Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. (2009) Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka. *Appl. Geochem.* **24**, 303-309.
- Soniassy R., Sandra P., Schlett C. (1994) *Water analysis: Organic micropollutants*. Germany: Hewlett-Packard Company, 278 p.
- Wang B., Yang J., Jiang H., Zhang G., Dong H. (2019) 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.* **524**, 37-48.