

УДК 550.46(282.257.21)

## ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ ПАРАТУНСКОГО ГЕОТЕРМАЛЬНОГО РАЙОНА (КАМЧАТКА)

Потурай Валерий Алексеевич<sup>1</sup>,  
poturay85@yandex.ru

<sup>1</sup> Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН,  
Россия, 679000, г. Биробиджан, ул. Шолом-Алейхема, 4.

**Актуальность** исследования обусловлена необходимостью получения фактических данных по составу органических соединений в термоминеральных водах. Гидротермальные системы содержат разные классы органического вещества, состав которого в дальневосточных термальных водах слабо исследован. Его изучение, прежде всего, направлено на выяснение механизмов преобразования органических компонентов под действием высоких температур и давления, что способствует более глубокому пониманию процессов, происходящих в системе «вода–порода–органическое вещество».

**Цель:** определить состав и генезис органических соединений в термальных водах Паратунского геотермального района (Северный и Карымшинский участки), оценить молекулярно-массовое распределение углеводородов и сравнить полученные данные с результатами исследования органического вещества в других гидротермальных системах Камчатки.

**Объекты:** Паратунская гидротермальная система (термальная вода из глубоких скважин Северного и Карымшинского участков), а также Мутновская и Узонская гидротермальные системы (пароводяная смесь из глубоких скважин Дачного и Северо-Мутновского термальных полей и термальная вода из неглубокой скважины Восточного термального поля).

**Методы:** полевые маршруты, твердофазная экстракция, капиллярная газовая хромато-масс-спектрометрия, расчет геохимических индексов распределения углеводородов.

**Результаты.** В термальных водах Паратунского геотермального района установлено 40 органических соединений, которые относятся к 11 гомологическим рядам. Максимального распространения достигают ароматические и алифатические углеводороды, имеющие термогенное (сформированные в результате термокаталитического преобразования органических остатков) и бактериальное происхождение. Карымшинские термальные воды характеризуются специфическим молекулярно-массовым распределением нормальных алканов, выражающимся в присутствии только четных низкомолекулярных гомологов. Сравнение полученных данных с результатами проведенных ранее исследований органического вещества на Камчатке показывает наличие большого сходства в составе главных органических компонентов в Паратунском, Мутновском и Узонском геотермальных районах, заключающегося в резком преобладании алифатических и ароматических углеводородов.

### Ключевые слова:

Полуостров Камчатка, гидротермальная система, органическое вещество, углеводороды, молекулярно-массовое распределение, генезис.

### Введение

Органическое вещество (ОВ) в термоминеральных водах является предметом исследования многих российских и зарубежных ученых [1–13 и др.]. Прежде всего, эти исследования направлены на изучение процессов, протекающих в системе «вода–порода–газ–органическое вещество» и определение механизмов преобразования ОВ в подземных, в том числе термоминеральных, водах. Формирование ОВ в термальных водах связано многими процессами, среди которых выделяются три основных: биогенные (связанные с метаболической и биосинтетической активностью термофилов и их деструкцией); абиогенные (химические реакции синтеза ОВ из неорганических молекул) и термогенные (перестройка компонентов под воздействием высоких температур и давления и распад высокомолекулярного органического вещества на простые соединения) [14–18].

Одним из наиболее интересных объектов для изучения ОВ, в частности предельных и ароматических углеводородов (УВ) в наземных термальных водах, является полуостров Камчатка – вулканически активный участок Земной коры. Здесь широко распространены гидротермальные системы, формирование которых происходит в условиях магматогенного геотермического режима. Различные аспекты изучения ОВ

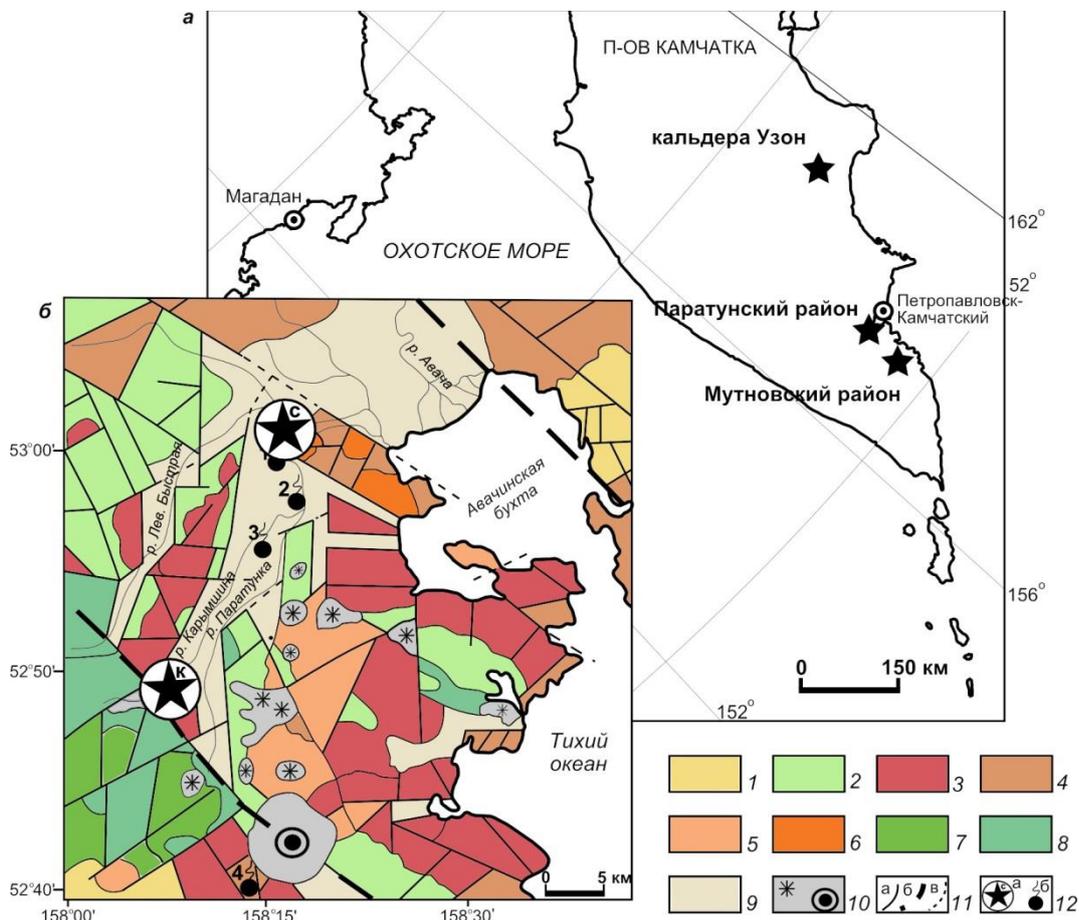
и его происхождения в Камчатских термальных водах рассмотрены во многих работах [1–6, 8; 19–25]. В них приводятся результаты исследования растворенных органических соединений в горячих источниках и высокотемпературном флюиде из скважин, а также в нефтепроявлениях.

В ходе наших предыдущих исследований (автора вместе с В.Н. Компаниченко) было изучено ОВ средней летучести в Мутновской и Узонской гидротермальных системах [26–29]. Это большая группа УВ и их производных, молекулярная масса которых находится в пределах 90–550 а.е.м., и точка кипения (летучесть) 70–550 °С, которая широко представлена в природе. В частности, в нее входят нормальные алканы, с количеством атомов углерода в молекуле от C<sub>6</sub> до C<sub>40</sub>. Еще одно крупное месторождение термальных вод на Камчатке – Паратунское, в пределах которого ОВ практически не изучалось. Частично нами были опубликованы общие данные по гомологическим рядам в источниках Северного участка Паратунского геотермального района [30]. Кроме этого, в работе [6] приводится содержание общего органического углерода в Паратунских термальных водах (около 10 мг/дм<sup>3</sup>) и отмечается отсутствие жирных кислот. ОВ в Карымшинских термальных водах, которые также входят в Паратунский геотермальный район,

изучено не было. Цель работы – определить состав и генезис органических соединений в термальных водах Паратунского района (Северный и Карымшинский участки), оценить молекулярно-массовое распределение УВ и сравнить с полученными ранее данными в других гидротермальных системах Камчатки (Мутновская и Узонская).

#### Объекты и методы исследования

**Паратунский геотермальный район.** Паратунская гидротермальная система находится севернее одноименного поселка, в 25 км западнее г. Петропавловск-Камчатский (рис. 1). К ней относятся Нижнепаратунские, Среднепаратунские, Верхнепаратунские источники, термальные источники Северного и Микижинского участков и Карымшинские [31, 32].



**Рис. 1.** Обзорная карта с месторасположением исследуемых геотермальных районов (а) и схематическая геологическая карта Паратунского района (б) по [32], с изменениями: 1) образования островной дуги на коре океанического типа; 2–4) отложения первого этапа формирования островной дуги на коре переходного типа: 2) эоцен-миоценовые вулканогенно-осадочные породы, 3) миоценовые гипабиссальные интрузии и субвулканические тела, 4) эффузивно-пирокластические покровы этого же возраста; 5–8) отложения второго этапа: 5) плиоценовые эффузивно-пирокластические образования андезибазальтовой формации, 6) субвулканические тела этой формации, 7) покровные пирокластические отложения плиоцен-эоплейстоценовой риодацитовой формации, 8) субвулканические тела этой формации; 9) рыхлые отложения плейстоцен-голоценового возраста; 10) голоценовые базальты: лавовые потоки, шлаковые конусы и стратовулкан Вилучинский; 11) разломы: а – достоверные, б – крупные региональные, в – предполагаемые; 12) гидротермальные системы и термальные источники: а – исследуемые термальные воды Паратунского района (с – Северные, к – Карымшинские), б – остальные группы термальных источников (1 – Нижнепаратунские, 2 – Среднепаратунские, 3 – Верхнепаратунские, 4 – Вилучинские)

**Fig. 1.** Overview map of the investigated geothermal areas location (a) and schematic geological map of the Paratunka geothermal area (b) [32], with modifications: 1) island arc formation on the oceanic crust; 2–4) deposits of the island arc first stage formation on the transition-type crust: 2) Eocene-Miocene volcanogenic-sedimentary rocks, 3) Miocene hypabissal intrusions and subvolcanic bodies, 4) effusive-pyroclastic covers of the same age; 5–8) deposits of the second stage: 5) Pliocene effusive-pyroclastic formations of the andesibasaltic formation, 6) subvolcanic bodies of this formation, 7) overlying pyroclastic deposits of the Pliocene-Epleistocene rhyodacite formation, 8) subvolcanic bodies of this formation; 9) loose deposits of Pleistocene-Holocene age of the Paratunka and Avachinsky; 10) Holocene basalts; 11) faults: a – reliable, б – large regional, в – inferred; 12) hydrothermal systems and thermal springs: а – studied thermal waters of the Paratunka area (с – Northern, к – Karymshin), б – other groups of thermal springs (1 – Nizhneparatunka, 2 – Sredneparatunka, 3 – Verkhneparatunka, 4 – Vilyuchinsk)

Паратунская гидротермальная система – это азотные термальные воды метеорного происхождения. Водовмещающие породы – олигоцен-нижнемиоценовые базальты, андезиты и их туфы [32]. Значения изотопов  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  колеблются в пределах  $\delta D$  –116 ‰, –110 ‰;  $\delta^{18}O$  –16 ‰, –15 ‰. Водное питание гидротермальной системы – многолетние снежники и ледники Вилучинского вулкана. Измеренные температуры достигают 107 °С [31]. Рассчитанные температуры глубинного резервуара Северных и Карымшинских источников с использованием кварцевого геотермометра – 112–113 °С [32]. Макрокомпонентный состав источников хлоридный и хлоридно-сульфатный натриевый. Среди газов доминирует азот (96–98 %) [31]. Это напорные термальные воды с преимущественно трещинно-жильным типом циркуляции. В горячих источниках Нижнепаратунского участка были установлены термофильные цианобактерии [33]. В работе представлены результаты исследования источников Северного участка (скважина № ГК-9 глубиной 1080 м и температурой воды на устье 82,5 °С) и Карымшинских термальных вод (скважина № 88 глубиной 815 м, температура воды на выходе достигает 88,5 °С). Для сравнения также приводятся данные по ОВ в Мутновской и Узонской гидротермальных системах. Информация о них будет дана в соответствующем параграфе раздела «Результаты и обсуждение».

**Методика исследования.** Пробы воды были отобраны в летний период 2005, 2007 и 2009 гг. в Паратунском, Мутновском и Узонском геотермальных районах. Вода отбиралась в специально подготовленные бутылки из темного стекла, объемом 0,5 дм<sup>3</sup> (промытые хромовой смесью и дистиллированной водой и просушенные в сушильном шкафу при температуре 300 °С). Непосредственно на месте отбора осуществлялась твердофазная экстракция с применением патронов с сорбентом DS–C18, органические компоненты из которого извлекались хлористым метиленом. Для качественного анализа ОВ был использован метод капиллярной газовой хроматомасс-спектрометрии. Анализ проводился в лаборатории г. Хабаровска (КЦЭМиП, аналитик В.Л. Рапопорт) на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S. Подробное описание методики приводится в работе [26]. Идентификация пиков хроматограмм осуществлялась по масс-спектрам и индексам удерживания (индекс Ковача). Оценку относительного содержания соединений в пробе проводили по площадям пиков. Кроме этого, на полученных в ходе исследования хроматограммах фиксировались пики фталатов, которые были отнесены к инструментальному загрязнению [26] и исключены из дальнейшего обсуждения.

#### Результаты исследования и их обсуждение

*Органическое вещество в термальных водах Паратунского района.* В термальной воде из скважин Паратунского геотермального района установлено 40 органических соединений, которые относятся к 11 гомологическим рядам (табл. 1). Наибольшим распространением пользуются гомологический ряд нор-

мальных алканов – 15–83 отн. %, а также класс ароматических УВ – 6–61 отн. % (в том числе нафталин, хлорбензол и диэтилтолуамид). Эти ряды органических компонентов, по нашим данным, наиболее распространены в термальных водах Дальнего Востока [28, 30], а также повсеместно встречаются в термальных водах других регионов мира [3, 6, 7, 9, 10, 12]. При этом в холодных подземных и поверхностных водах Дальнего Востока доминируют другие компоненты – терпены, стероиды и эфиры [30].

Ароматические соединения являются одними из преобладающих органических компонентов в горячих источниках, т. к. гидротермальные условия благоприятны для образования низкомолекулярных ароматических УВ [12, 34, 35]. Воды с температурой более 65 °С содержат различные арены, а в водах, имеющих температуру ниже 50 °С, эти соединения менее распространены. При повышении температуры воды ОВ разлагается и содержание ароматических УВ увеличивается. Арены доминируют при пороге 80 °С [36]. Вода из опробованных скважин Паратунского района имеет температуру на выходе 82–88 °С, а на глубине – выше 112–113 °С [32]. Ароматические УВ не являются типичными компонентами для живых организмов, так как многие из этих соединений токсичны, поэтому считать их биогенными нет основания. В исследуемых термальных водах ароматические УВ, вероятно, образовались в результате термогенных процессов. Например, арены могут быть получены в результате термического реструктурирования и распада многих органических компонентов (каротин, аминокислоты, жирные кислоты и др.) [16, 36]. Нафталин, который был зафиксирован только в скважине № ГК-9, может формироваться в результате преобразования осадочного ОВ. Дегградация погребенной биомассы приводит к изменению состава ОВ, и основными продуктами гидротермальной переработки остатков ОВ являются газообразные УВ и ПАУ [37, 38]. Конкретные химические реакции, протекающие в термогенных процессах преобразования исходного ОВ в ароматические УВ, не ясны, в основном это такие реакции, как дегидратация, декарбонилирование, декарбоксилирование и др. [39]. Кроме этого, в термальной воде Северного участка был установлен диэтилтолуамид (ДЭТА), а в Карымшинских источниках – хлорбензол, которые могут быть расценены как загрязнители. ДЭТА – известный репеллент, а галогенсодержащие органические соединения содержатся в пестицидах (например, пестицид пентахлорнитробензол). Однако следует отметить, что скважины, из которых производился отбор проб, расположены в водоохраной зоне, вдали от возможных источников загрязнения. Происхождение гетероароматических УВ также может быть связано с преобразованием осадочного ОВ [37, 38], а галогенпроизводные органические соединения могут образовываться в процессе горения при лесных пожарах, а также в результате вулканических извержений или геотермальных процессов [20, 40]. Кроме этого, ДЭТА трудно растворим в воде, как и некоторые другие соединения (например, алкены, некоторые кетоны и спирты и др.). При этом

его температура кипения, при которой он становится летучим, около 110 °С. Однако на глубине, в геотермальном резервуаре, вследствие действия высокой

температуры и давления создаются условия, позволяющие труднорастворимым летучим компонентам растворяться в воде.

**Таблица 1.** Идентифицированные компоненты в экстракте термальных вод Паратунского месторождения  
**Table 1.** Identified components in the Paratunka deposit thermal water extract

Гомологический ряд Homology series	№ п/п	Наименование компонента Component name	MV*, а.е.м. Dalton	m/z**	88	ГК-9 ГК-9
					доля, отн. % content, rel. %	
Н-алканы/N-alkanes	1	н-гексан/n-hexane	86	57, 43, 41	16,9	–
	2	н-октан/n-octane	114	43, 41, 57	2,2	–
	3	н-декан/n-decane	142	57, 43, 41	26,6	1,8
	4	н-ундекан/n-undecane	156	57, 43, 71	–	6,2
	5	н-додекан/n-dodecane	170	57, 43, 71	22,8	2,2
	6	н-тридекан/n-tridecane	184	57, 43, 71	–	след
	7	н-тетрадекан/n-tetradecane	198	57, 43, 71	9,8	1,5
	8	н-пентадекан/n-pentadecane	212	57, 43, 71	–	2,2
	9	н-гексадекан/n-hexadecane	226	57, 43, 71	3,2	1,2
	10	н-гептадекан/n-heptadecane	240	57, 43, 71	–	след
	11	н-октадекан/n-octadecane	254	57, 43, 71	0,9	–
	12	н-эйкозан/n-eicosan	282	57, 71, 43	0,3	–
	13	н-пентакозан/n-pentacosan	352	57, 71, 43	–	след
	14	н-гексакозан/n-hexacosan	366	57, 71, 43	–	след
	15	н-гептакозан/n-heptacosan	380	57, 43, 71	–	след
Изоалканы/Isoalkanes	16- 23	изоалканы (8 соединений) isoalkanes (8 compounds)	н/о		6,2	–
Н-алкены/N-alkenes	24	1-децен/1-decene	140	56, 55, 41	1,1	–
	25	1-додецен/1-dodecene	168	41, 43, 55	2,6	–
	26	алкен/alkene	н/о		0,3	–
	27	1-тетрадецен/1-tetradecene	196	43, 55, 57	1,1	–
	28	1-гексадецен/1-hexadecene	224	43, 41, 55	0,3	–
Каротиноиды (терпены) Carotenoids (terpenes)	29	скавален/squalene	410	69, 81, 41	–	4,8
Ароматические УВ Aromatic HC	30	толуол/toluene	92	91, 92, 65	2,8	12,4
	31	м+п-ксилол/m+p-xylene	106	91, 106, 105	0,6	21,5
	32	о-ксилол/o-xylene	106	91, 106, 105	0,8	3,3
	33	третбутил бензол/tretbutyl benzene	134	119, 91, 134	1	–
Биароматические УВ Biromatic HC	34	нафталин/naphthalene	128	128,129,127	–	след
Монохлорбензолы Monochlorobenzenes	35	хлорбензол/chlorobenzene	112	112, 77, 114	0,5	–
Амиды/Amides	36	диэтилтолуамид/diethyltoluamide	191	119, 91, 190	–	23,5
Кетоны/Ketones	37	циклопентанон/cyclopentanone	84	55, 28, 84	–	7,2
Эфиры/Ethers	38	бутилацетат/butyl acetate	116	43, 56, 41	–	2,2
Спирты/Alcohols	39	циклопентандиол/cyclopentane diol	102	67, 68, 41	–	2,1
	40	2-этил-гексанол/2-ethylhexanol	130	57, 41, 43	–	7,9
Итого/Total					100	100

Примечание. \*MV – молекулярная масса, а.е.м.; \*\*m/z – характерные значения m/z соединения, расположенные от максимального; «–» – компонент не установлен; «след» – компонент идентифицирован только на хроматограмме СИМ (ионная хроматограмма по масс/заряду); «н/о» – структура молекулы соединения не определена.

Note: \*MV – molecular weight, dalton; \*\*m/z – characteristic m/z values of the compound located from the maximum; «–» – the component is not identified; «след» – the component is identified only on SIM chromatograms (ion chromatogram by mass/charge); «н/о» – the compound molecule structure is not identified.

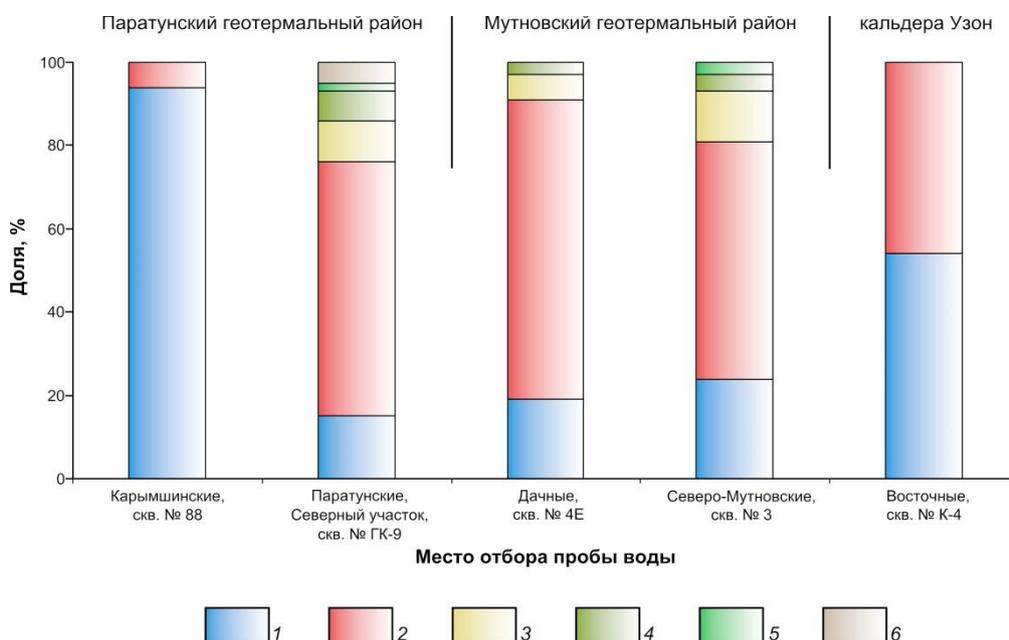
Алифатические УВ, к которым относятся алканы, изоалканы и алкены, широко представлены в Карымшинских термах, а в воде Северного участка из алифатических УВ установлены только н-алканы и скавален. При этом относительная концентрация нормальных алканов значительно выше соответствующих им н-алкенов (соединения с одинаковой длиной углеродной цепи), в 9–20 раз. Происхождение этих компонентов расценивается как природное. Кроме этого, наличие 1-гексадецена, который найден в термальной воде из скважины № 88 Карымшинского участка, может быть связано с техногенным загрязнением, так как

этот компонент содержится в буровом растворе, применяемом при бурении скважины. Однако он имеет минимальное относительное содержание – 0,3 отн. %. В Северных источниках кроме алифатических и ароматических УВ были установлены низкомолекулярные кетоны, эфиры и спирты, которые, вместе со скаваленом, имеют, предположительно, биогенный генезис (однако не исключается вклад термokatалитических процессов в их происхождение). Например, как считают некоторые исследователи [9, 25], наличие терпенов в термальных водах, наряду с биогенным происхождением, может быть результатом термогенеза ОВ.

Таким образом, ОВ в Паратунских термальных водах довольно однообразно и представлено в основном низкомолекулярными алифатическими и ароматическими УВ (100 отн. % в Карымшинских источниках, 80 отн. % в Северных), что обусловлено, вероятно, высокой температурой воды. Устойчивость ОВ становится меньше с ростом температуры – в высокомолекулярных соединениях происходит разрыв углеродных связей, в результате чего доля компонентов сложного состава сокращается, а содержание низкомолекулярных УВ наоборот увеличивается [41].

Сравнительный анализ органического вещества в Паратунском, Мутновском и Узонском геотермальном районах. В ходе предшествующих работ был изучен состав ОВ в Мутновской и Узонской гидротермальных системах полуострова Камчатка, в результате чего установлено 57 соединений во флюиде

из скважин Северно-Мутновского и Дачного термальных полей (Мутновский район) и 71 компонент в термальных водах кальдеры Узон. В качестве сравнения были выбраны следующие объекты: скважина № 4Е Дачного термального поля с температурой и давлением на выходе 175 °С и 8,1 бара соответственно и рН 4, глубина скважины 1600 м; скважина № 3 Северо-Мутновского термального поля с температурой на выходе 97 °С и рН 9, глубина скважины 1800 м; термальная вода из скважины № К-4 Восточного термального поля (Узонская гидротермальная система) с температурой на выходе 98,5 °С, глубина скважины 16 м (рис. 1). На рис. 2 представлены гомологические ряды органических соединений и их процентное соотношение в термальных водах Паратунской, Мутновской и Узонской гидротермальных системах.



**Рис. 2.** Гомологические ряды органических соединений в исследуемых гидротермальных системах п-ова Камчатка: 1) алканы, изоалканы, алкены; 2) ароматические УВ (арены, нафталин, хлорбензол, ДЭТА); 3) спирты; 4) альдегиды и кетоны; 5) карбоновые кислоты и эфиры; 6) каротиноиды (терпены)

**Fig. 2.** Homologous series of organic compounds in the studied hydrothermal systems of the Kamchatka Peninsula: 1) alkanes, isoalkanes, alkenes; 2) aromatic HC (arenes, naphthalene, chlorobenzene, DETA); 3) alcohols; 4) aldehydes and ketones; 5) carboxylic acids and esters; 6) carotenoids (terpenes)

Как видно из представленных данных, состав ОВ в проанализированных пробах имеет схожие черты. При этом наиболее похожи термы Мутновского района и Северного участка Паратунского района (в основном за счет присутствия спиртов, кетонов и эфиров), а также Карымшинские и Узонские термальные воды, где зафиксированы только УВ. В целом в исследуемых водах хорошо заметно преобладание алифатических и ароматических УВ (более 80 отн. % в пробах) над остальными соединениями. Превалирование УВ (алифатических и ароматических) позволяет предполагать большой вклад термогенных процессов в их образование, поскольку такое доминирование зафиксировано в конденсате пароводяной смеси из скважины № 4Е (более 90 отн. %) с температурой

175 °С, при которой жизнь невозможна (производство микробного метана и других низкомолекулярных УВ возможно только до температур 122 °С [42–44]), что исключает происхождение этих компонентов в результате жизнедеятельности и деструкции микроорганизмов. Наличие ОВ в гидротермальных системах может быть связано с действием гидротермальных сверхкритических флюидов (по мере уменьшения давления и температуры при движении к поверхности Земли сверхкритические газы, включая воду, осаждают минералы и УВ) [45].

В исследуемых термальных водах, наряду с общими чертами состава ОВ, есть и определенные различия. Так, среди ароматических УВ в Паратунских термах установлены только толуол, хлорбензол,

нафталин, третбутилбензол, ксилолы и ДЭТА, а в Мутновском и Узонском районах кроме них найдены и другие УВ с ароматической структурой (изомеры нафталина, фенантрена и бифенила, флуорен, этилбензол и другие). Кроме этого, только во флюиде из скважин Мутновского района обнаружены карбоновые кислоты и альдегиды, а в термах Северного участка – сквален. Отсутствие жирных кислот в Паратунских термальных водах подтверждается и в работе [6].

*Молекулярно-массовое распределение n-алканов.* Оценка происхождения ОВ в Паратунских термальных водах представляет существенный интерес. При температуре воды 82–88 °С здесь предполагается присутствие микроорганизмов, как это установлено в Нижнепаратунских источниках (где были выявлены термофильные цианобактерии) и в других термальных полях Камчатки [33, 46 и др.]. Поэтому в исследуемых термальных водах, вероятно, содержатся органические соединения биогенного генезиса. Однако в гидротермальных системах возможно также термогенное (т. е. преобразование органических остатков под действием высоких температур) и абиогенное (восстановление оксидов углерода водородом) образование органических соединений (последнее имеет место преимущественно в высокотемпературных гидротермальных системах на дне океанов в результате процессов серпентинизации [47, 48 и др.]).

На сегодняшний день нет надежных критериев определения генезиса УВ. Тем не менее в качестве маркеров происхождения ОВ используют данные по молекулярно-массовому распределению n-алканов, т. к. это единственная группа биогенных компонентов, которая химически устойчива [49, 50]. Характерные максимумы гомологов и их групп указывают на доминирующий источник ОВ.  $\sum_{n-C_{10}-C_{14}}$  – эти гомологи не являются типичными для живых организмов. По мнению [51], n-алканы n-C<sub>10</sub>–C<sub>14</sub> гидротермальной биотой не синтезируются. Их значительное содержание (без резкого преобладания нечетных гомологов) может говорить о низкотемпературном катализе УВ или о процессах термодиссоциации органических остатков.  $\sum_{n-C_{15}, n-C_{17}, n-C_{19}}$  – соединения, типичные для гидробионтов. N-алканы с длиной углеродной цепи до n-C<sub>22</sub> и доминированием нечетных гомологов характерны для бактерий. Углеводород n-C<sub>25</sub> синтезируется цианобактериями и при максимуме может говорить о цианобактериальном происхождении n-алканов. Характерные «растительные» гомологи – n-C<sub>25</sub>, n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub>, n-C<sub>31</sub>, синтезируются как часть эпикутикулярного воска листьев наземных растений [16, 50]. Кроме этого, для расшифровки молекулярно-массового распределения n-алканов применяется ряд критериев (proxies), таких как CPI, ACL, OEP, TAR<sub>HC</sub> [49, 50, 52]. ACL (Average Chain Length) – средневзвешенное значение длины углеродной цепи установленных n-алканов (показывающее преобладание n-алканов в определенной области, в зависимости от длины углеродной цепи). Индексы нечетности OEP (odd-to-even predominance) – отношение нечетных гомологов к ближайшим четным (CPI рассчитан не был из-за отсутствия высокомолеку-

лярных n-алканов в экстрактах исследуемых вод). OEP < 1 и > 1 говорит о доминирующем биогенном источнике ОВ, а близкое к единице может свидетельствовать о глубокой преобразованности ОВ (в частности, в результате процессов термодиссоциации). TAR<sub>HC</sub> (Terrigenous/Aquatic Ratio) – отношение характерных «растительных» гомологов к «водорослевым» или «бактериальным». L/Hane – отношение низкомолекулярных n-алканов к высокомолекулярным. Подробно об используемых критериях и формулы их расчета можно посмотреть в работе [53]. Кроме этого, при рассмотрении вопроса о происхождении ОВ принимается во внимание наличие или отсутствие характерных биогенных соединений в исследуемых водах (например, стероидов, наличие которых в исследуемых водах не установлено).

Как уже было отмечено, алифатические УВ занимают большую часть от состава ОВ в экстракте Карымшинских термальных вод, при этом основная доля принадлежит именно n-алканам (83 отн. % от общего состава ОВ в пробе), хотя установлены также алкены и изоалканы. Северные источники характеризуются меньшим распространением алифатических УВ, до 20 отн. %, они представлены n-алканами – 15 отн. % и скваленом – 4,8 отн. %. Значительные различия между источниками Северного участка и Карымшинскими наблюдаются и в составе n-алканов (табл. 1). В Карымшинских водах установлены низкомолекулярные УВ состава C<sub>6</sub>–C<sub>20</sub>, при этом присутствуют только четные гомологи (т. е. содержащие четное число атомов углерода в молекуле). Нечетные n-алканы полностью отсутствуют. Это довольно необычно, поскольку в природных водах и в живых организмах (а также в результате химического синтеза) образуются как четные, так и нечетные гомологи в разном соотношении. Подобный феномен был зафиксирован нами также в термальных водах о. Уруп (Курильская островная дуга) [54]. В термальных водах Северного участка наблюдается бимодальный характер распределения n-алканов. Установлены две группы гомологов состава n-C<sub>10</sub>–C<sub>17</sub> и n-C<sub>25</sub>–C<sub>27</sub> с резким преобладанием первой группы четных и нечетных УВ. Такой профиль распределения наблюдается и в высокотемпературном флюиде из скважин Мутновского геотермального района.

Рассчитанные критерии распределения n-алканов и геохимические индексы приведены в табл. 2. В термальной воде Карымшина зафиксированы только четные n-алканы с короткой цепью (ACL 10.5). Из-за отсутствия нечетных гомологов большинство геохимических индексов рассчитать не удалось. Присутствие в Карымшинских термах исключительно только четных n-алканов может быть обусловлено, вероятно, существованием здесь микроорганизмов, синтезирующих такие гомологи. Например, в растворимой части некоторых прокариот (*Arthrobacter sp. RV*, *Pseudomonas aeruginosa RM*, *Geobacillus jerssicus*, *Shewanella putrefaciens*) характерно превалирование четных низкомолекулярных n-алканов над нечетными [55].

**Таблица 2.** Распределение *n*-алканов в рассматриваемых термальных водах

**Table 2.** Distribution of *n*-alkanes in the thermal waters

Критерии распределения Proxies	Паратунский район Paratunka area		Мутновский район Mutnovka area		Узон Uzon
	скв. 88 well 88	скв. ГК-9 well GK-9	скв. 4E well 4E	скв. 3 well 3	скв. К-4 well K-4
$C_{max}$	$C_{10}$	$C_{11}; C_{26}$	$C_{11}; C_{22}$	$C_{11}; C_{27}$	$C_{10}; C_{24}$
$\sum n-C_9-C_{14}, \%$	71,5	77,9	84,9	84,9	59,8
нч/ч $C_9-C_{14}$	–	1,2	1,5	1,4	0,1
$\sum n-C_6-C_{22}, \%$	76,9	95,3	97,6	93,6	84,1
нч/ч $n-C_6-C_{22}$	–	1,4	1,4	1,5	0,3
$\sum n-C_{15}, C_{17}, C_{19} \%$ фитопланктон, водоросли phytoplankton, algae	–	11,8	6,3	5,7	15,5
$\sum n-C_{21}, C_{23}, C_{25} \%$ водоросли, мхи algae, mosses	–	1,6	2,3	2	7,1
$\sum n-C_{27}, C_{29}, C_{31} \%$ растения/plants	–	1,3	–	1,9	–
L/Hane	–	20,3	40,7	14,7	5,3
OEP <sub>15</sub>	–	1,1	1	1	0,9
OEP <sub>17</sub>	–	0,8	1	1,2	1,1
OEP <sub>19</sub>	–	–	0,8	–	–
OEP <sub>23</sub>	–	–	1	–	–
OEP <sub>25</sub>	–	1,6	1,4	1,7	1,2
OEP <sub>27</sub>	–	1,3	–	1,2	–
TAR <sub>HC</sub>	–	0,1	–	0,3	–
ACL	10,5	12,9	12,4	12,4	14,5

Примечание. нч/ч – отношение нечетных гомологов к четным; «–» – критерий не рассчитан из-за отсутствия гомологов в экстракте.

Note: нч/ч – ratio of odd homologs to even homologs; «–» – the criterion is not calculated due to the absence of homologs in the extract.

Кроме Курильских терм, которые повторяют профиль УВ в термальных водах Карымшина, похожий состав *n*-алканов зафиксирован в термальной воде из скважины К-4 (Узон). В ней установлены и высокомолекулярные *n*-алканы, однако доминируют низкомолекулярные ( $C_{max}$  – декан). При этом наблюдается резкое преобладание четных гомологов с ACL 14,5, происхождение которых связано, вероятно, с термогенными процессами (индекс OEP<sub>15,17,25</sub> 0,9–1,2), хотя не исключается вклад бактериальной деятельности в образование УВ. Такое же распределение парафинов зафиксировано в высокотемпературных конденсатах пароводяной смеси из скважин геотермального месторождения Лос Умерос в Мексике, где также значительно преобладают четные *n*-алканы с ACL 13,7–19,8 [12]. Авторы отмечают, что такое распределение УВ характерно для процессов гидротермального изменения/разложения ОВ, а *n*-алканы имеют термогенное происхождение. Преобладание четных *n*-алканов над нечетными гомологами установлено и в нефтепроявлениях кальдеры Узон [2], что связывается авторами с тем, что биологические предшественники нафтидов представляли биомассу с незначительным вкладом остатков высших растений. Происхождение парафинов в термальной воде из скважины К-4 ранее нами рассматривалось преимущественно как биогенное [26, 27], однако более глубокий анализ

молекулярно-массового распределения *n*-алканов и рассчитанные геохимические индексы ОЕР, значение которых близко единице, позволяют предполагать вклад термогенных процессов в образование здесь некоторой части УВ. В работах [2, 4] УВ кальдеры Узон также рассматриваются как продукт гидротермальной переработки биомассы микроорганизмов и остатков растений. Обращает на себя внимание тот факт, что похожий набор УВ установлен в совершенно различных по формированию водах – сульфатно-хлоридные кислые Ключевые, хлоридно-натриевые, глубинного формирования высокотемпературные воды Узона, скважины Карымшина. Этот вопрос еще предстоит детально изучить в будущем.

Термальные воды Северного участка Паратунского района характеризуются резким преобладанием короткоцепочечных *n*-алканов с примерно равным содержанием четных и нечетных гомологов. Доля *n*-алканов с длинной цепью не превышает 5 отн. %. Индексы нечетности в низкомолекулярной области имеют значение около единицы, что, вместе с резким доминированием *n*-алканов до  $n-C_{22}$ , указывает на то, что основная часть УВ здесь имеет термогенное происхождение (термокаталитическое преобразование органических остатков). Индексы нечетности длинноцепочечных *n*-алканов выше единицы (OEP<sub>25</sub>, 1,6), что указывает на бактериальное участие в образовании этих УВ (пентакозан  $n-C_{25}$  типичен для цианобактерий, а в Паратунских термальных водах обитают термофильные цианобактерии [33]). Схожим профилем распределение *n*-алканов обладает высокотемпературный флюид из скважин Мутновского района, где также доминируют низкомолекулярные УВ, образование которых связано с термогенными процессами [27].

#### Заключение

В результате проведенного исследования ОВ в термальных водах Паратунского геотермального месторождения установлено 40 органических соединений, из них 34 углеводорода. Максимальное распространение получили ароматические (7 компонентов) и алифатические (29 соединений) УВ, в сумме достигающие 100 отн. % в Карымшинских термах и 80 отн. % в термальных водах Северного участка. Ароматические УВ в исследуемых водах имеют, вероятно, термогенное происхождение (сформированные в результате термокаталитического преобразования органических остатков). Алифатические УВ в термах Северного участка представлены исключительно *n*-алканами и скваленом, а в Карымшинских водах – *n*-алканами, изоалканами и *n*-алкенами.

Особенности молекулярно-массового распределения нормальных алканов и рассчитанные геохимические индексы могут свидетельствовать о двух процессах, протекающих в термальных водах Северного участка: 1) происхождение низкомолекулярных *n*-алканов связано с термокаталитическим преобразованием органических остатков (TAR<sub>HC</sub> 0,1; OEP<sub>15,17</sub> 0,8–1,1); 2) высокомолекулярные *n*-алканы имеют, вероятно, бактериальный генезис (OEP<sub>25</sub> 1,6). Ка-

рымшинские термальные воды характеризуются специфическим молекулярно-массовым распределением нормальных алканов, выражающимся в присутствии только четных низкомолекулярных гомологов.

Состав ОВ и молекулярно-массовое распределение УВ в Паратунском, Мутновском и Узонском геотермальных районах имеет общие черты, заключающиеся в резком преобладании ароматических и алифатических УВ (более 80 отн. %) над другими соединениями. При этом наибольшего сходства достигают термы Северного участка с флюидом Мутновского района, которое состоит в наличии, кроме УВ термогенного происхождения, еще и кислородсодержащих соединений (спиртов и кетонов). Состав ОВ Ка-

рымшинских терм подобен органическому веществу Узонских термальных вод, где обнаружены исключительно алифатические и ароматические УВ.

*Автор благодарит кандидата геолого-минералогических наук Владимира Николаевича Компаниченко, под руководством которого проводились полевые исследования гидротермальных систем Камчатки, за помощь в обсуждении полученных результатов. Автор выражает благодарность ведущему инженеру Краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования ЧС г. Хабаровска Владимиру Львовичу Рапопорту за помощь в выполнении анализов.*

*Исследование выполнено в рамках государственного задания Института комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бескровный Н.С., Лебедев Б.А. Нефтепроявление в кальдере вулкана Узон // Доклады АН СССР. – 1971. – Т. 201. – № 4. – С. 953–956.
2. Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке / Э.М. Галимов, В.С. Севастьянов, Г.А. Карпов, А.И. Камалева, О.В. Кузнецова, И.В. Коноплева, Л.Н. Власова // Геохимия. – 2015. – № 12. – С. 1059–1068. DOI: 10.7868/S0016752515120043
3. Карцев А.А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. – М.: Недра, 1972. – 280 с.
4. Кальдера вулкана Узон (Камчатка) – уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза / А.Э. Конторович, С.Б. Бортникова, Г.А. Карпов, В.А. Каширцев, Е.А. Костырева, А.Н. Фомин // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 8. – С. 986–990.
5. Геохимия нафтидов из локализованных на суше гидротермальных источников и вопросы их генезиса (Узон, Йеллоустон, Новая Зеландия) / Е.А. Фурсенко, В.А. Каширцев, А.Э. Конторович, А.Н. Фомин // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – № 5–6. – С. 918–930.
6. Швец В.М., Кирухин В.К. Органические вещества в минеральных лечебных водах // Бюллетень МОИП. Отделение геологии. – 1974. – Т. 6. – С. 83–96.
7. Органические вещества в минеральных водах горноскладчатых областей центральной Азии / Г.М. Шпейзер, Ю.К. Васильева, Г.М. Гановичева, Л.М. Минеева, В.А. Родионова, И.С. Ломоносов, Ванг Янсинь // Геохимия. – 1999. – № 3. – С. 302–311.
8. Bazhenova O.K., Arefiev O.A., Frolov E.B. Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka // Organic Geochemistry. – 1998. – V. 29. – № 1–3. – P. 421–428. DOI: 10.1016/S0146-6380(98)00129-6
9. Organic compounds in surface and groundwaters in the surrounding of a Mexican geothermal reservoir: case study Los Humeros, Puebla / B.E. Garcia-Sanchez, G.M. Vara-Castro, Th. Kretzschmar, J.I. Sanchez-Avila // Applied Geochemistry. – 2022. – V. 147. – 105442. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2022.105442
10. Dissolved organic compounds in geothermal fluids used for energy production: a review / A. Leins, D. Bregnard, A. Vieth-Hillebrand, P. Junier, S. Regenspurg // Geothermal Energy. – 2022. – V. 10. – № 9. DOI: 10.1186/s40517-022-00220-8
11. Organic compounds in vent fluids from Yellowstone Lake, Wyoming / C. Ong, A.P.G. Fowler, Jr. W.E. Seyfried, T. Sun, Q. Fu // Organic Geochemistry. – 2021. – V. 159. – 104275. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2021.104275
12. Distribution and origin of organic compounds in the condensates from a Mexican high-temperature geothermal field / J.I. Sanchez-Avila, B.E. Garcia-Sanchez, G.M. Vara-Castro, T. Kretzschmar // Geothermics. – 2021. – V. 89. – 101980. DOI: 10.1016/j.geothermics.2020.101980
13. Sunguti A.E., Kibet J.K., Kinyanjui T.K. A review of the status of organic pollutants in geothermal waters // Journal of Nature, Science & Technology. – 2021. – V. 4. – P. 19–28. DOI: 10.36937/janset.2021.004.005
14. Вассоевич Н.Б. Образование нефти в терригенных отложениях (на примере чокракско-караганских слоев Терского передового прогиба) // Вопросы образования нефти. – Л.: Гостоптехиздат, 1958. – С. 9–220.
15. Кудрявцев Н.А. Состояние вопроса о генезисе нефти на 1966 г. // Всесоюзное совещание по генезису нефти и газа. – М.: Недра, 1967. – С. 262–292.
16. Hunt J.M. Petroleum geochemistry and geology. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1979. – 617 p.
17. The production of methane, hydrogen, and organic compounds in ultramafic-hosted hydrothermal vents of the mid-atlantic ridge / C. Konn, J.L. Charlou, N.G. Holm, O. Mouis // Astrobiology. – 2015. – V. 15. – № 5. – P. 381–399. DOI: 10.1089/ast.2014.11198
18. Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. Abiotic condensation synthesis of glyceride lipids and wax esters under simulated hydrothermal conditions // Origins of Life and Evolution of Biosphere. – 2006. – V. 36. – P. 93–108. DOI: 10.1007/s11084-005-9001-6
19. Самая молодая нефть Земли / С.Д. Варфоломеев, Г.А. Карпов, Г.А. Синал, С.М. Ломакин, Е.Н. Николаев // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 438. – № 3. – С. 345–347.
20. Исидоров В.А., Зенкевич И.Г., Карпов Г.А. Летучие органические соединения в парогазовых выходах некоторых вулканов и гидротермальных систем Камчатки // Вулканология и сейсмология. – 1991. – № 3. – С. 19–25.
21. Калинин М.К. Генезис микрофтепроявлений кальдеры вулкана Узон (Восточная Камчатка) // Преобразования органического вещества в современных и ископаемых осадках и основные этапы генерации свободных углеводородов. – М.: ВНИГНИ, 1975. – С. 50–58.
22. Коноплева И.В., Власова Л.Н., Немченко Т.Н. Исследование генезиса нефтей Восточной Камчатки по углеводородам-биомаркерам // Геохимия. – 2018. – № 7. – С. 709–717. DOI: 10.1134/S001675251807004X
23. Мархинин Е.К. Вулканы и жизнь. – М.: Мысль, 1980. – 196 с.
24. Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки / Л.М. Мухин, В.Б. Бондарев, Е.А. Вакин, Н.И. Ильохина, В.И. Калпниченко, Е.И. Милехина, Э.Н. Сафонова // Доклады академии наук СССР. – 1979. – Т. 244. – № 4. – С. 974–977.
25. Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka // Applied Geochemistry. – 2009. – V. 24. – P. 303–309.
26. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Карпов Г.А. Органические соединения в термальных водах Мутновского района и кальдеры Узон // Вулканология и сейсмология. – 2016. – № 5. – С. 35–50. DOI: 10.7868/S0203030616050035
27. Потурай В.А., Компаниченко В.Н. Состав и распределение предельных углеводородов в термальных водах и пароводяной смеси Мутновского геотермального района и кальдеры Узон (Камчатка) // Геохимия. – 2019. – Т. 64. – № 1. – С. 79–88. DOI: 10.31857/S0016-752564179-88
28. Kompanichenko V.N. Exploring the Kamchatka geothermal region in the context of life's beginning // Life. – 2019. – V. 9. – 41. DOI: 10.3390/life9020041
29. 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 // Origin of Life and Evolution of Biospheres. – 2010. – V. 40. – № 6. – P. 516–517.
30. Потурай В.А. Органическое вещество в гидротермальных системах разных типов и обстановки // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 11. – С. 6–16. DOI: 10.18799/24131830/2018/11/204

31. Условия формирования и моделирование эксплуатации Паратунского геотермального месторождения (Камчатка) / А.В. Кирихин, Н.П. Асаулова, Л.А. Ворожейкина, П.О. Воронин, Н.В. Обора, П.А. Кирихин // Геозкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2017. – № 3. – С. 16–30.
32. Геохимические особенности распределения основных и редкоземельных элементов в Паратунской и Большебанной гидротермальных системах Камчатки / О.В. Чудаев, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, Н.А. Харитонов, С.Н. Рычагов, А.А. Нуждаев, И.А. Нуждаев // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – № 6. – С. 102–119.
33. Ефимова М.В., Кузякина Т.И. Альгобактериальные сообщества плавающих матов Паратунской гидротермальной системы Камчатки // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 12. – С. 87–88.
34. McCollom T.M., Seewald J.S., Simoneit B.R.T. Reactivity of monocyclic aromatic compounds under hydrothermal conditions // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – V. 65. – P. 455–468. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00533-0
35. Volatile organic compounds (VOCs) in soil gases from Solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy): geogenic source(s) vs. Biogeochemical processes / F. Tassi, S. Venturi, J. Cabassi, F. Capecchiacci, B. Nisi, O. Vaselli // Applied Geochemistry. – 2015. – V. 56. – P. 37–49. DOI: 10.1016/J.APGEOCHEM.2015.02.005
36. Szabo I., Varga C. Finding possible pharmacological effects of identified organic compounds in medicinal waters (BTEX and phenolic compounds) // International J. Biometeorology. – 2019. – V. 64. – № 6. – P. 989–995. DOI: 10.1007/s00484-019-01808-9
37. Aquathermolysis of humic and fulvic acids: Simulation of organic matter maturation in hot thermal waters / J. Fekete, C. Sajgó, Á. Kramarics, Z. Eke, K. Kovács, Z. Kárpáti // Organic Geochemistry. – 2012. – V. 53. – P. 109–118. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2012.07.005
38. Nye J.J., Shock E.L., Hartnett H.E. A novel PARAFAC model for continental hot springs reveals unique dissolved organic carbon compositions // Organic Geochemistry. – 2020. – V. 141. – P. 103964. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2019.103964
39. Нехаев А.И., Максимов А.Л. Получение ароматических углеводородов из биомассы (обзор) // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61. – № 1. – С. 21–42. DOI: 10.31857/S0028242121010020
40. Gribble G.W. Halogenuros organicos // Investigacion y ciencia. – 2005. – V. 346. – P. 78–84.
41. Сорохтин Н.О., Лобковский Л.И., Козлов Н.Е. Коромантийный цикл углерода и происхождение абиогенных углеводородов // Океанология. – 2020. – Т. 60. – № 2. – С. 281–292. DOI: 10.31857/S0030157420020100
42. Etiope G., Sherwood Lollar B. Abiotic methane on earth // Reviews of Geophysics. – 2013. – V. 51. – P. 276–299. DOI: 10.1002/rog.20011
43. Reeves E.P., Fiebig J. Abiotic synthesis of methane and organic compounds in Earth's lithosphere // Elements. – 2020. – V. 16. – № 1. – P. 25–31.
44. Cell proliferation at 122 °C and isotopically heavy CH<sub>4</sub> production by a hyperthermophilic methanogen under high-pressure cultivation / K. Takai, K. Nakamura, T. Toki, U. Tsunogai, M. Miyazaki, J. Miyazaki, H. Hirayama, S. Nakagawa, T. Nunoura, K. Horikoshi // PNAS. – 2008. – V. 105. – P. 10949–10954. DOI: 10.1073/pnas.0712334105
45. Абрамов В.Ю., Пятаев А.А. Возможность формирования углеводородных систем термометаморфического генезиса и роль гидротермальных сверхкритических флюидов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2021. – Т. 16. – № 1. – № 8.
46. Кальдерные микроорганизмы / Г.А. Заварзин, Г.А. Карпов, В.М. Горленко, Р.С. Головачева, Л.М. Герасименко, Е.А. Бонч-Осмоловская, В.К. Орлеанский. – М.: Наука, 1989. – 120 с.
47. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: constraints from chemical and isotope data / Q. Fu, B. Sherwood Lollar, J. Horita, G. Lacrampe-Couloume, W.E. Seyfried // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007. – V. 71. – P. 1982–1998. DOI: 10.1016/j.gca.2007.01.022
48. Holm N.G., Charlou J.L. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge // Earth and Planetary Science Lett. – 2001. – V. 191. – P. 1–8. DOI: 10.1016/S0012-821X(01)00397-1
49. Unusual aliphatic hydrocarbon profiles at hydrothermal vent fields of the Central and Southeast Indian Ridges and Mid-Indian Basin / U.U. Umoh, L. Li, J. He, L. Chen, L. Dong, G. Jia, N. Lahajnar, G. Massoth, U. Schwarz-Schampera // Deep-Sea Research Part II. – 2021. – V. 194. – P. 104996. DOI: 10.1016/j.dsr2.2021.104996
50. Chemical composition of n-alkanes and microbially mediated n-alkane degradation potential differ in the sediments of Qinghai-Tibetan lakes with different salinity / B. Wang, J. Yang, H. Jiang, G. Zhang, H. Dong // Chemical Geology. – 2019. – V. 524. – P. 37–48. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2019.05.038
51. Шульга Н.А., Пересыпкин В.И. О генезисе углеводородов в гидротермальных отложениях полей Лост Сити и Рэйнбоу (Срединно-Атлантический хребет) // ДАН. – 2012. – Т. 445. – № 2. – С. 196–199.
52. Bray E.E., Evans E.D. Distribution of n-paraffines as a clue to recognition of source beds // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1961. – V. 22. – № 1. – P. 2–15. DOI: 10.1016/0016-7037(61)90069-2
53. Потурай В.А. Органическое вещество и молекулярно-массовое распределение углеводородов в Анненских термальных водах (Дальний Восток, Россия) // Геология и Геофизика. – 2022. – Т. 63. – № 10. – С. 1352–1368. DOI: 10.15372/GiG2021150
54. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Органические соединения средней летучести в термальных полях Курильского острова Уруп и полуострова Камчатка: сравнительный анализ // Геохимия. – 2022. – Т. 67. – № 3. – С. 227–237. DOI: 10.31857/S0016752522010071
55. Юсупова А.А., Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Прокариоты как источник нефтяных углеводородов-биомаркеров // Доклады Российской академии наук. Науки о земле. – 2021. – Т. 497. – № 1. – С. 30–36. DOI: 10.31857/S2686739721030130

Поступила: 07.02.2023 г.

Прошла рецензирование: 20.03.2023 г.

#### Информация об авторах

**Потурай В.А.**, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории экологии, генетики и эволюции Института комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН.

UDC 550.46(282.257.21)

## ORGANIC MATTER IN THE PARATUNKA GEOTHERMAL FIELD (KAMCHATKA) THERMAL WATERS

**Valery A. Poturay<sup>1</sup>,**  
poturay85@yandex.ru

<sup>1</sup> Institute for Complex Analysis of Regional Problems Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences, 4, Sholem-Aleichem street, Birobidzhan, 679000, Russia.

**The relevance** of the research is determined by the need to obtain actual data on the composition of organic compounds in thermal mineral waters. Hydrothermal systems contain different classes of organic matter, its composition in the Far East thermal waters being poorly investigated. The organic matter study is primarily aimed at elucidating the mechanisms of organic components transformation under high temperatures and pressure. This study contributes to deeper understanding of the processes occurring in the system «water–rock–organic matter».

**The main aim** of the research is to determine the organic compounds composition and genesis in the Paratunka geothermal area (Northern and Karymshin sites) thermal waters; estimation of the hydrocarbons molecular weight distribution; compare the obtained data with that for other hydrothermal systems of Kamchatka.

**Objects:** the Paratunka hydrothermal system (thermal water from deep wells in the Northern and Karymshin areas), the Mutnovka and Uzon hydrothermal systems (steam-water mixture from deep wells in the Dachnoe and North Mutnovskaya thermal fields, and thermal water from shallow wells in the Eastern thermal field).

**Methods:** field routes, solid-phase extraction, capillary gas chromatography-mass spectrometry, calculation of geochemical hydrocarbon distribution indices.

**Results.** In the Paratunka geothermal area thermal waters 40 organic compounds are found, which belong to 11 homological series. Aromatic and aliphatic hydrocarbons of thermogenic (formed as a result of thermocatalytic transformation of organic residues) and bacterial origin reach their maximum distribution. The specific molecular-weight distribution of normal alkanes showing only even low-molecular-weight homologues is characteristic of the Karymshin thermal waters. Comparison of the data with the results of the study of organic matter in Kamchatka (the Paratunka, Mutnovka, and Uzon geothermal areas) demonstrates a great similarity of main organic components composition, all of them showing a sharp predominance of aliphatic and aromatic hydrocarbons.

### Key words:

Kamchatka Peninsula, hydrothermal system, organic matter, hydrocarbons, molecular weight distribution, genesis.

The author expresses his gratitude to Vladimir Kompanichenko, Cand. Sc., who led the Kamchatka hydrothermal systems field studies, for his assistance in discussing the research results. He is also grateful to Vladimir L. Rapoport, a leading engineer of the Khabarovsk regional center for ecological monitoring and forecasting of emergencies, for his help in performing the analyses.

The study was carried out within the framework of the Institute for complex analysis of regional problems FEB RAS state assignment.

### REFERENCES

- Beskrovny N.S., Lebedev B.A. Nefteproyavlenie v kaldere vulkana Uzon [The oil manifestation in the caldera of the Uzon volcano]. *Doklady akademii nauk SSSR*, 1971, vol. 201, no. 4, pp. 953–956.
- Galimov E.M., Sevastyanov V.S., Kamaleeva A.I., Kuznetsova O.V., Konopleva I.V., Vlasova L.N., Karpov G.A. Hydrocarbons from a volcanic area. Oil seeps in the Uzon caldera, Kamchatka. *Geochemistry International*, 2015, no. 12, pp. 1019–1027.
- Karcev A.A. *Gidrogeologiya neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy* [Hydrogeology of oil and gas fields]. Moscow, Nedra Publ., 1972. 280 p. DOI: 10.7868/S0016752515120043
- Kontorovich A.E., Bortnikova S.B., Kashirtsev V.A., Kostyreva E.A., Fomin A.N., Karpov G.A. Uzon volcano caldera (Kamchatka): a unique natural laboratory of the present-day naphthide genesis. *Russian Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 8, pp. 768–772.
- Fursenko E.A., Kashirtsev V.A., Kontorovich A.E., Fomin A.N. Geokhimiya naftidov iz lokalizovannykh na sushe gidrotermalnykh istochnikov i voprosy ikh genezisa (Uzon, Ellouston, Novaya zelandiya) [Naphthides of continental hydrotherms (Uzon, Yellowstone, New Zealand): geochemistry and genesis]. *Russian Geology Geophysics*, 2014, vol. 55, no. 5–6, pp. 726–736.
- Shvets V.M., Kiryukhin V.K. Organicheskie veshchestva v mineralnykh lechebnykh vodakh [Organic substances in mineral medicinal waters]. *MOIP Bulletin. Department of Geology*, 1974, vol. 6, pp. 83–96.
- Shpeizer G.M., Vasil'eva Yu.K., Ganovicheva G.M., Mineeva L.M., Rodionova V.A., Lomonosov I.S., Wang Yansin. Organic matter in the mineral waters of orogenic regions of Central Asia. *Geochemistry International*, 1999, vol. 37, no. 3, pp. 259–267.
- Bazhenova O.K., Arefiev O.A., Frolov E.B. Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka. *Organic Geochemistry*, 1998, vol. 29, no. 1–3, pp. 421–428. DOI: 10.1016/S0146-6380(98)00129-6
- Garcia-Sanchez B.E., Vara-Castro G.M., Kretzschmar Th., Sanchez-Avila J.I. Organic compounds in surface and groundwaters in the surrounding of a Mexican geothermal reservoir; case study Los Humeros, Puebla. *Applied Geochemistry*, 2022, vol. 147, 105442. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2022.105442
- Leins A., Bregnard D., Vieth-Hillebrand A., Junier P., Regenspurg S. Dissolved organic compounds in geothermal fluids used for energy production: a review. *Geothermal Energy*, 2022, vol. 10, no. 9. DOI: 10.1186/s40517-022-00220-8
- Ong C., Fowler A.P.G., Seyfried Jr. W.E., Sun T., Fu Q. Organic compounds in vent fluids from Yellowstone Lake, Wyoming. *Organic Geochemistry*, 2021, vol. 159, 104275. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2021.104275
- 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
- Sunguti A.E., Kibet J.K., Kinyanjui T.K. A review of the status of organic pollutants in geothermal waters. *Journal of Nature, Science & Technology*, 2021, vol. 4, pp. 19–28. DOI: 10.36937/janset.2021.004.005

14. Vassoevich N.B. Obrazovanie nefi v terrigennykh otlozheniyakh (na primere chokraksko-karaganskikh sloev Terskogo peredovogo progiba) [Oil Formation in Terrigenous Sediments (Case Study of Chokrak-Karagan Layers of the Tersky Advanced Trough)]. *Voprosy obrazovaniya nefi* [Oil formation issues]. Leningrad, Gostoptekhizdat Publ., 1958. pp. 9–220.
15. Kudryavtsev N.A. Sostoyanie voprosa o genezise nefi na 1966 g. [The state of the question of the genesis of oil as of 1966.]. *Vsesoyuznoe soveshchanie po genezisu nefi i gaza* [All-Union Meeting on the Genesis of Oil and Gas]. Moscow, Nedra Publ., 1967. pp. 262–292.
16. Hunt J.M. *Petroleum geochemistry and geology*. San Francisco, W.H. Freeman and Company, 1979. 617 p.
17. Konn C., Charlou J.L., Holm N.G., Mousis O. The production of methane, hydrogen, and organic compounds in ultramafic-hosted hydrothermal vents of the mid-atlantic ridge. *Astrobiology*, 2015, vol. 15, no. 5, pp. 381–399. DOI: 10.1089/ast.2014.1198
18. Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. Abiotic condensation synthesis of glyceride lipids and wax esters under simulated hydrothermal conditions. *Origins of Life and Evolution of Biosphere*, 2006, vol. 36, pp. 93–108. DOI: 10.1007/s11084-005-9001-6
19. Varfolomeev S.D., Lomakin S.M., Nikolaev E.N., Karpov G.A., Sinal G.A. The youngest natural oil on Earth. *Doklady Chemistry*, 2011, vol. 438, no. 1, pp. 144–147.
20. Isidorov V.A., Zenkevich I.G., Karpov G.A. Letuchie organicheskie soedineniya v parogazovykh vykhodakh nekotorykh vulkanov i gidrotermalnykh sistem Kamchatki [Volatile organic compounds in steam-gas outflows of several volcanoes and hydrothermal systems in Kamchatka]. *Journal of Volcanology and Seismology*, 1992, vol. 13, no. 3, pp. 287–293.
21. Kalinko M.K. Genezis mikronefteproyavleniy kaldery vulkana Uzon (Vostochnaya Kamchatka) [Genesis of micro-oil occurrences in the Uzon Volcano Caldera (Eastern Kamchatka)]. *Preobrazovaniya organicheskogo veshchestva v sovremennykh i iskopaemykh osadkakh i osnovnye etapy generatsii svobodnykh uglevodorodov* [Transformations of organic matter in modern and fossil sediments and the main stages of free hydrocarbon generation]. Moscow, VNIIGNI Publ., 1975. pp. 50–58.
22. Konopleva I.V., Vlasova L.N., Nemchenko T.N. Genesis of oils in Eastern Kamchatka: evidence from hydrocarbon biomarkers. *Geochemistry International*, 2018, vol. 56, no. 7, pp. 735–742. DOI: 10.1134/S001675251807004X
23. Marhinin E.K. *Vulkany i zhizn* [Volcanoes and life]. Moscow, Mysl Publ., 1980. 196 p.
24. Mukhin L.M., Bonlarev V.B., Vakin E.A., Ilyuhina N.I., Kalinichenko V.I., Milekhina E.I., Safonova E.N. Aminokisloty v gidrotermakh Yuzhnoy Kamchatki [Amino acids in the hydrothermal waters of South Kamchatka]. *Doklady akademii nauk SSSR*, 1979, vol. 244, no. 4, pp. 974–977.
25. Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka. *Applied Geochemistry*, 2009, vol. 24, pp. 303–309.
26. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Karpov G.A. Organic compounds in thermal water: the Mutnovskii area and the Uzon caldera. *Journal of Volcanology and Seismology*, 2016, vol. 10, no. 5, pp. 305–319. DOI: 10.1134/S0742046316050031
27. Poturay V.A., Kompanichenko V.N. Composition and distribution of saturated hydrocarbons in the thermal waters and vapor-water mixture of the Mutnovskii geothermal field and Uzon caldera, Kamchatka. *Geochemistry International*, 2019, vol. 57, no. 1, pp. 74–82. DOI: 10.1134/S0016702919010087
28. Kompanichenko V.N. Exploring the Kamchatka geothermal region in the context of life's beginning. *Life*, 2019, vol. 9, no. 41. DOI: 10.3390/life9020041
29. 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. *Origin of Life and Evolution of Biospheres*, 2010, vol. 40, no. 6, pp. 516–517.
30. 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. In Rus. DOI: 10.18799/24131830/2018/11/204
31. Kiryuhin A.V., Asaulova N.P., Vorozhejkina L.A., Voronin P.O., Obora N.V., Kiryuhin P.A. Formation conditions and modeling of the Paratunsky geothermal field (Kamchatka). *Geoekologiya*, 2017, no. 3, pp. 16–30. In Rus.
32. Chudaev O.V., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kharitonova N.A., Rychagov S.N., Nuzhdaev A.A., Nuzhdaev I.A. Geochemical features of major and rare-earth element behavior in the Paratunka and Bol'shebanniy hydrothermal systems of Kamchatka. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2016, vol. 10, no. 6, pp. 458–475.
33. Efimova M.V., Kuzjakina T.I. Algobacterial communities of floating mats of the Paratunsky hydrothermal system of Kamchatka. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2004, no. 12, pp. 87–88. In Rus.
34. McCollom T.M., Seewald J.S., Simoneit B.R.T. Reactivity of monocyclic aromatic compounds under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, vol. 65, pp. 455–468. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00533-0
35. 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. DOI: 10.1016/J.APGEOCHEM.2015.02.005
36. Szabo I., Varga C. Finding possible pharmacological effects of identified organic compounds in medicinal waters (BTEX and phenolic compounds). *International J. Biometeorology*, 2019, vol. 64, no. 6, pp. 989–995. DOI: 10.1007/s00484-019-01808-9
37. 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. *Organic Geochemistry*, 2012, vol. 53, pp. 109–118. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2012.07.005
38. Nye J.J., Shock E.L., Hartnett H.E. A novel PARAFAC model for continental hot springs reveals unique dissolved organic carbon compositions. *Organic Geochemistry*, 2020, vol. 141, 103964. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2019.103964
39. Nekhaev A.I., Maksimov A.L. Obtaining aromatic hydrocarbons from biomass (review). *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, no. 1, pp. 21–42. In Rus. DOI: 10.31857/S0028242121010020
40. Gribble G.W. Halogenuros organicos [Organic halogenides]. *Investigacion y ciencia*, 2005, vol. 346, pp. 78–84.
41. Sorokhtin N.O., Lobkovsky L.I., Kozlov N.E. The crust–mantle carbon cycle and origin of abiogenic hydrocarbons. *Oceanology*, 2020, vol. 60, no. 2, pp. 248–258. DOI: 10.31857/S0030157420020100
42. Etiope G., Sherwood Lollar B. Abiotic methane on earth. *Reviews of Geophysics*, 2013, vol. 51, pp. 276–299. DOI: 10.1002/rog.20011
43. Reeves E.P., Fiebig J. Abiotic synthesis of methane and organic compounds in Earth's lithosphere. *Elements*, 2020, vol. 16, no. 1, pp. 25–31.
44. Takai K., Nakamura K., Toki T., Tsunogai U., Miyazaki M., Miyazaki J., Hirayama H., Nakagawa S., Nunoura T., Horikoshi K. Cell proliferation at 122°C and isotopically heavy CH<sub>4</sub> production by a hyperthermophilic methanogen under high-pressure cultivation. *PNAS*, 2008, vol. 105, pp. 10949–10954. DOI: 10.1073/pnas.0712334105
45. Abramov V.Yu., Pyataev A.A. The possibility of hydrocarbon systems formation by thermometamorphical genesis and the role of hydrothermal super critical fluids. *Petroleum Geology – Theoretical and Applied Studies*, 2021, vol. 16, no. 1, no. 8. In Rus.
46. Zavarzin G.A., Karpov G.A., Gorlenko V.M., Golovacheva R.S., Gerasimenko L.M., Bonch-Osmolovskaya E.A., Orleanskij V.K. *Kaldernye mikroorganizmy* [Caldera microorganisms]. Moscow, Nauka Publ., 1989. 120 p.
47. Fu Q., Sherwood Lollar B., Horita J., Lacrampe-Couloume G., Seyfried W.E. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: Constraints from chemical and isotope data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, vol. 71, pp. 1982–1998. DOI: 10.1016/j.gca.2007.01.022
48. Holm N.G., Charlou J.L. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Lett.*, 2001, vol. 191, pp. 1–8. DOI: 10.1016/S0012-821X(01)00397-1
49. Umoh U.U., Li L., He J., Chen L., Dong L., Jia G., Lahajnar N., Massoth G., Schwarz-Schampera U. Unusual aliphatic hydrocarbon profiles at hydrothermal vent fields of the Central and Southeast Indian Ridges and Mid-Indian Basin. *Deep-Sea Research Part II*, 2021, vol. 194, 104996. DOI: 10.1016/j.dsr2.2021.104996

50. Wang B., Yang J., Jiang H., Zhang G., Dong H. Chemical composition of n-alkanes and microbially mediated n-alkane degradation potential differ in the sediments of Qinghai-Tibetan lakes with different salinity. *Chemical Geology*, 2019, vol. 524, pp. 37–48. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2019.05.038
51. Shulga N.A., Peresykin V.I. The genesis of hydrocarbons in hydrothermal deposits of the Lost City and Rainbow fields (Mid-Atlantic Ridge). *Doklady Earth Sciences*, 2012, vol. 445, no. 1, pp. 879–882.
52. 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, no. 1, pp. 2–15. DOI: 10.1016/0016-7037(61)90069-2
53. Poturay V.A. Organic matter and molecular-weight distribution of hydrocarbons in the annenskoe thermal waters (Far East, Russia). *Russian Geology and Geophysics*, 2022, vol. 63, no. 10, pp. 1119–1132. DOI: 10.2113/RGG20204311
54. Kompanichenko V.N., Poturay V.A. Organic compounds of medium volatility in the thermal fields of Urup Island, Kuriles, and the Kamchatka Peninsula: a comparative analysis. *Geochemistry International*, 2022, vol. 60, no. 3, pp. 256–265. DOI: 10.1134/S0016702922010074
55. Yusupova A.A., Giruc M.V., Gordadze G.N. Prokaryotes as a source of petroleum hydrocarbons. *Doklady Earth Sciences*, 2021, vol. 497, no. 1, pp. 211–216. DOI: 10.31857/S2686739721030130

Received: 07 February 2023.

Reviewed: 20 March 2023.

#### Information about the authors

**Valery A. Poturay**, Cand. Sc., senior associate, Institute for Complex Analysis of Regional Problems FEB RAS.