

СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ШМАКОВСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

Потурай В.А.,

Институт комплексного анализа региональных проблем, ИКАРП ДВО РАН

Аннотация. В статье представлены результаты анализа органических соединений с молекулярными массами от 90 до 550 а.е.м. в углекислых минеральных водах Шмаковского месторождения в Приморском крае. Идентифицированы разнообразные органические компоненты, происхождение которых связано, вероятно, с бактериальной деятельностью. Ряд веществ (ароматические соединения) появились в исследуемых водах в результате действия сверхкритического флюида углекислого газа. Воды Восточно-Уссурийского участка испытывают на себе антропогенное влияние. Результаты исследования имеют значение, как для региональной экологии, так и для бальнеологии.

Ключевые слова: углеводороды, n-алканы, фталаты, генезис, техногенное загрязнение

THE COMPOSITION OF ORGANIC COMPOUNDS IN THE MINERAL WATER OF SHMAKOVKA

Poturay V.A.,

Institute for Complex Analysis of Regional Problems, ICARP FEB RAS

Abstract. The paper presents the results of the analysis of organic compounds with molecular masses from 90 to 550 a.u. in carbonated mineral waters of the Shmakovka deposit in Primorsky Krai. Organic compounds were identified, the origin of which is likely to be due to bacterial activity. A number of substances (aromatic compounds) appeared in the waters studied as a result of the supercritical carbon dioxide fluid. The waters of the Vostochno-Ussursky section are under anthropogenic influence. The results of the study have implications for both regional ecology and balneology.

Keywords: Hydrocarbons, n-alkanes, phthalates, genesis, technogenic pollution

Введение. Исследования органических соединений в углекислых минеральных водах немногочисленны. Данные по составу органического вещества в таких типах вод можно найти в работах [1, 2, 4, 15–17]. Их изучение связано, прежде всего, с выяснением механизмов образования органического вещества в результате действия сверхкритического флюида углекислого газа. Диоксид углерода, находясь в таком состоянии, обладает очень высокой растворяющей способностью, в результате чего он способен экстрагировать многие органические компоненты из водовмещающих пород на глубине и переносить их ближе к поверхности, формируя уникальный состав органического вещества в подземных водах. При этом в сверхкритическое состояние углекислый газ переходит при сравнительно невысоких температуре и давлении ($T = 31^\circ\text{C}$, $P = 7.3 \text{ МПа}$), что возможно уже на небольших глубинах в земной коре [1, 2]. Кроме этого, такие исследования имеют значения для оценки бальнеологического влияния органических компонентов на организм человека. На сегодняшний день, терапевтический эффект термоминеральных вод связывают прежде всего с составом неорганических компонентов и ионов (за исключением минеральных вод «Нафтуса»). Однако, органические вещества, содержащиеся в минеральных водах, также могут оказывать, как благотворное действие на человеческое здоровье, так и наносить вред. Также исследования органических соединений, растворенных в минеральных водах, направлены на выявление антропогенного влияния, так как многие соединения органической природы являются индикаторами техногенного загрязнения.

Нами ранее исследовался состав органического вещества в азотных термальных водах Хабаровского края и ЕАО [5, 6, 9–11]. В результате этих исследований были определены более двухсот разнообразных органических компонентов в горячих источниках, происхождение которых связывалось с двумя основными механизмами: деятельностью и деструкцией микроорганизмов (биогенный генезис) и термокаталитические преобразования органических остатков под действием высоких температур (термогенный генезис). Органическое вещество в углекислых холодных минеральных водах Дальнего Востока, в частности, Шмаковского района, не изучалось. Было оценено только общее содержание углерода органического [3], а индивидуальный состав органических компонентов и их классы определены не были. Цель настоящего исследования – определение индивидуального состава углеводов и их производных в углекислых минеральных водах Шмаковского месторождения и оценка их происхождения.

Материалы и методы. Шмаковское месторождение углекислых минеральных вод находится в западной части Приморского края, около 270 км к северу от г. Владивостока (рис. 1). К настоящему времени его геологические и гидрогеологические аспекты хорошо изучены, определены химический, газовый, изотопный и микробиологический составы [12–14, 20]. Водовмещающими породами являются гранитоиды. Это воды с высоким содержанием углекислого газа. Минерализация от 600 до 2400 мг/дм³. Воды слабокислые гидрокарбонатные кальциево-магниевые [13, 20]. На месторождении проводились микробиологические исследования [3]. Численность гетеротрофных микроорганизмов здесь невысока. В водах Восточно-Уссурийского участка обнаружены общие колиформные бактерии, что свидетельствует об антропогенном загрязнении.

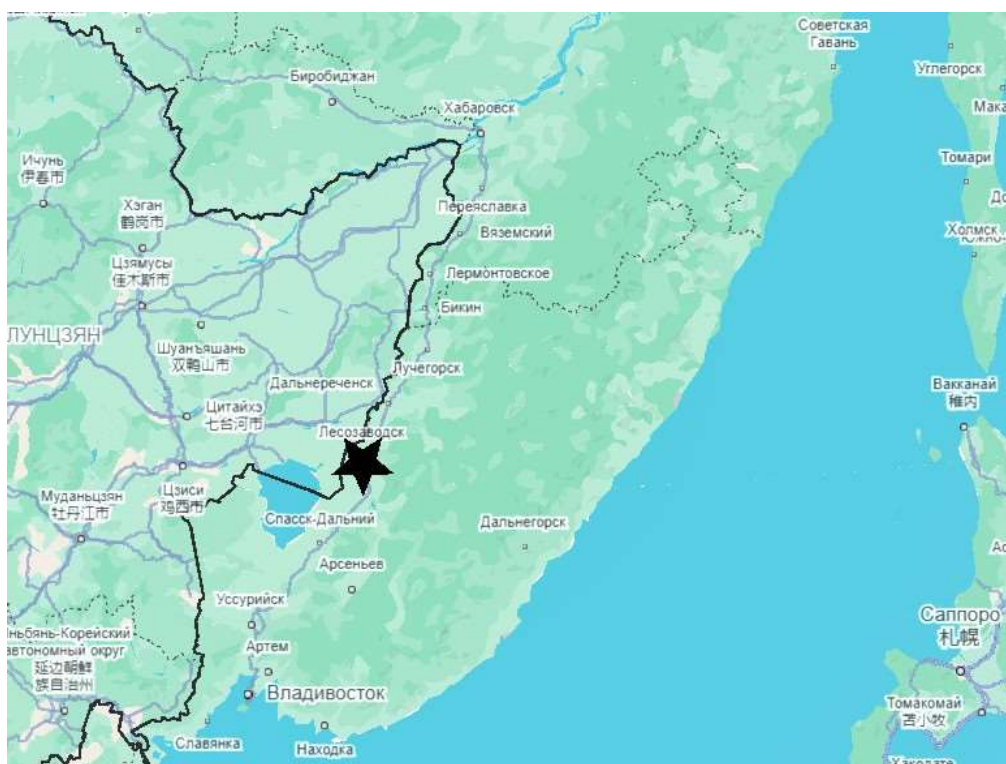


Рис. 1. Обзорная карта-схема с местоположением Шмаковских вод (звездочка).

Были отобраны пробы воды из скважин № 15-70 Медвежьего участка, «Источник Остросопочный» Остросопочного участка, № 47 Восточно-Уссурийского участка и № 2Э Уссурийского участка. Пробоподготовка проводилась методом твердофазной экстракции на месте отбора [7, 18]. Качественный анализ осуществлялся на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMSQP2010 Ultra [8, 22]. Для всех исследуемых участков были

получены хроматограммы по полному ионному току, по которым происходила идентификация органических соединений (рис. 2).

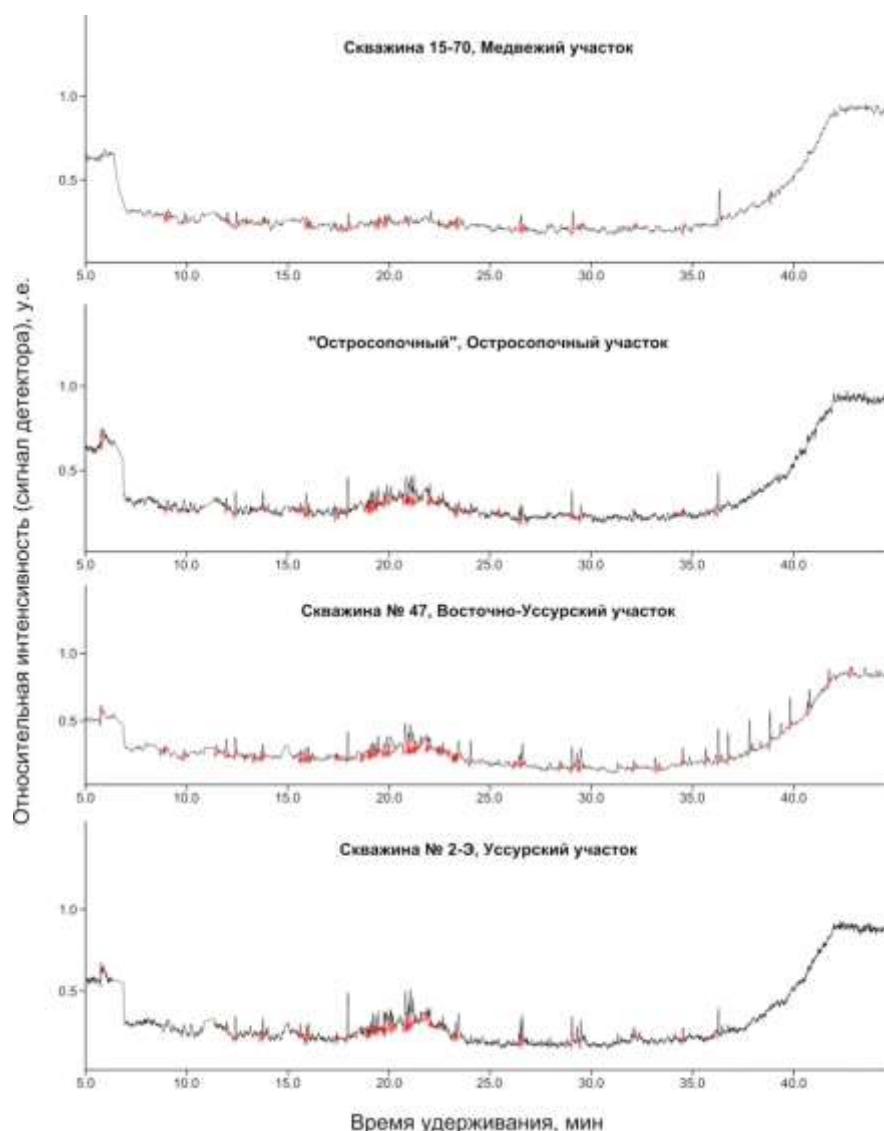


Рис. 2. Хроматограммы по полному ионному току исследуемых минеральных вод.

Результаты и их обсуждение. В минеральной воде Шмаковского месторождения установлено 106 органических компонентов / 16 гомологических рядов (рис. 3). При этом доминирует алифатические углеводороды и кислородсодержащие соединения. К алифатическим соединениям относятся нормальные, изо-, цикло- и хлор- алканы, а также алкены, алкины, изопрены и терпены. Изоалканы представлены 34 соединениями, среди которых преобладают изомеры ундекана, додекана и тетрадекана, что говорит о бактериальном генезисе органического вещества. Также на бактериальное происхождение установленных органических соединений указывает молекулярно-массовое распределение n-алканов, среди которых установлены, преимущественно, низкомолекулярные гомологи с преобладанием углеводородов, содержащих нечетное число атомов углерода в молекуле. Присутствие тетрахлорэтана среди алифатических углеводородов может указывать на антропогенное загрязнение этих вод. К кислородсодержащим органическим соединениям относятся карбоновые кислоты и их эфиры, альдегиды и спирты. Эти соединения, вероятнее всего, имеют биогенное происхождение [19, 21]. Также в минеральных водах зафиксированы фталаты – типичные загрязнители природных сред. Их присутствие здесь, также как и хлор-

эфира, установленного в воде Восточно-Уссурского участка, указывает на техногенное загрязнение.

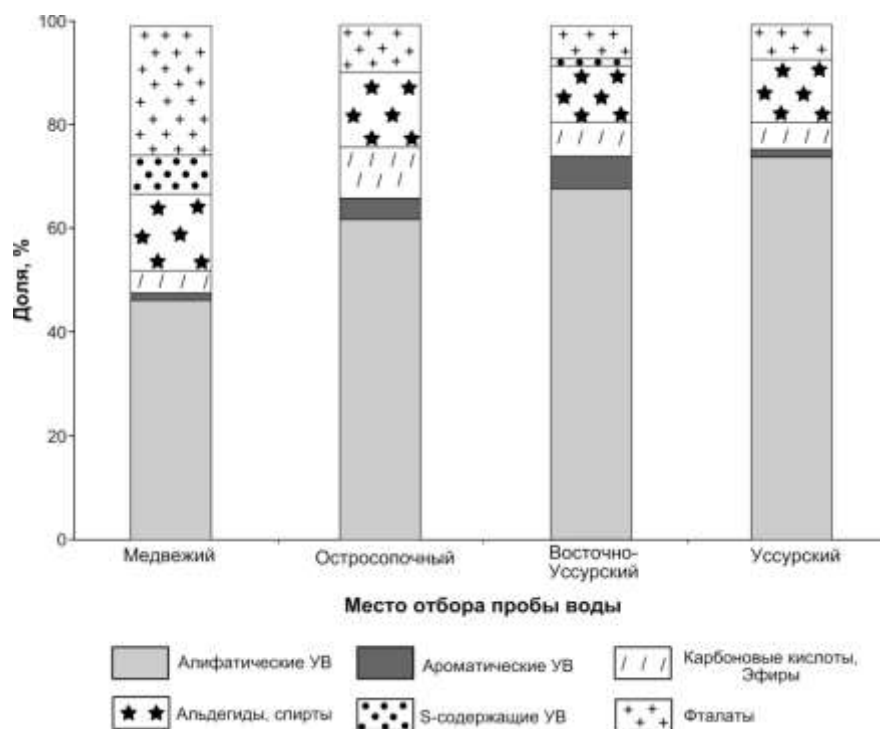


Рис. 3. Гомологические ряды органических соединений в минеральной воде Шмаковского месторождения.

К ароматическим углеводородам относятся арены, полициклические ароматические и гетероароматические углеводороды. К аренам и ПАУ относятся 1,3,5-трибутилбензол и нафталин соответственно. Наиболее представлен гомологический ряд гетероароматических УВ, среди которых идентифицированы 6 соединений. Ароматические УВ не являются типичными компонентами для живых организмов, хотя и встречаются в некоторых видах бактерий. Происхождение ароматических веществ здесь может быть связано с действием сверхкритического флюида CO_2 .

Среди идентифицированных в исследуемых минеральных водах есть и серосодержащие соединения. Компоненты, содержащие в своей структуре атом серы, вероятно, являются продуктом жизнедеятельности и деструкции микроорганизмов, так как сера является биогенным элементом и входит в состав некоторых аминокислот, витаминов и ферментов. Кроме этого в исследуемых водах установлены бактерии цикла серы [3], что также может указывать на бактериальный генезис этих соединений.

Выводы.

В результате проведенного исследования установлено 106 компонентов / 16 гомологических рядов. Доминируют нормальные и изо-алканы, происхождение которых связано с деятельностью микроорганизмов. Кислородсодержащие компоненты (эфиры, альдегиды и спирты) имеют подчиненное значение и, вероятно, бактериальное происхождение. Ароматические углеводороды распространены незначительно и их наличие связано, предположительно, с деятельностью сверхкритического флюида CO_2 . Кроме этого минеральные воды Восточно-Уссурского участка по данным анализа среднелетучего ОВ испытывают на себе антропогенное влияние. На это указывает присутствие в составе органического вещества хлор-углеводородов и фталатов.

Благодарность. Автор признателен генеральному директору ООО «Скит» Сергею Витальевичу Русакову за содействие в отборе проб воды.

Литература

1. Абрамов В.Ю. Формирование органического химического состава углекислых минеральных вод Ессентукского и Нагутского месторождений // Разведка и охрана недр. 2014. № 5. С. 47–51. EDN: SDVDSV
2. Абрамов В.Ю. Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях. Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Москва: МГРИ, 2015. 192 с. EDN: ZPQIDH
3. Калитина Е.Г., Харитонов Н.А., Челноков Г.А., Вах Е.А. Микробиологический состав углекислых минеральных вод Приморского края (распространение, численность бактерий, условия их обитания) // Вестник ДВО РАН. 2015. № 5. С. 53–62. EDN: UYYSDZ
4. Плюснин А.М., Украинцев А.В., Чернявский М.К. Органическое вещество в углекислых минеральных водах Витимского плоскогорья и Восточного Саяна // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. С. 68–71. DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-68-71 EDN: VKRMFO
5. Потурай В.А. Органическое вещество в холодных подземных водах районов азотных терм Приамурья // Региональные проблемы. 2016. Т. 19. № 4. С. 59–66. EDN: UZKVNO
6. 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 EDN: TITPJR
7. Потурай В.А. Применение метода твердофазной экстракции при исследовании органического вещества в гидротермальных системах Дальнего Востока России // Региональные проблемы. 2024. Т. 27. № 4. С. 30–48. DOI: 10.31433/2618-9593-2024-27-4-30-48 EDN: QRIWGK
8. Потурай В.А. Проблемы инструментального анализа состава органических соединений в природных водах // Региональные проблемы. 2024. Т. 27. № 3. С. 74–76. DOI: 10.31433/2618-9593-2024-27-3-74-76 EDN: FNDSSN
9. Потурай В.А. Состав и распределение n-алканов в азотных термах Дальнего Востока России // Тихоокеанская геология. 2017. Т. 36. № 4. С. 109–119. EDN: ZFTTBZ
10. Потурай В.А. Сравнение химического состава термальных, сточных и грунтовых вод Кульдурского района // Региональные проблемы. 2010. Т. 13. № 2. С. 92–96. EDN: TPXSFT
11. Потурай В.А., Строчинская С.С., Компаниченко В.Н. Комплексная биогеохимическая характеристика термальных вод Тумнинского месторождения // Региональные проблемы. 2018. Т. 21. № 1. С. 22–30. EDN: YRPFZO
12. Харитонов Н.А. Углекислые минеральные воды Северо-Востока Азии: происхождение и эволюция. Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Томск: ТПУ, 2013. 324 с. EDN: SVANOD
13. Челноков Г.А., Харитонов Н.А., Брагин И.В. Состав и генезис газов углекислых минеральных вод юга Дальнего Востока России // Известия Высших Учебных Заведений. Геология и Разведка. 2013. № 5. С. 42–46. EDN: ROXVAJ
14. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н., Эдмундс У.М., Шанд П. Минеральные воды Приморья (химический аспект). Владивосток: Дальнаука, 1999. 163 с. EDN: TIEWYH
15. Швец В.М., Кирюхин В.К. Органические вещества в минеральных лечебных водах // Бюл. МОИП. Отделение геологии. 1974. Т. 6. С. 83–96.
16. Шпейзер Г.М., Васильева Ю.К., Гановичева Г.М., Минеева Л.М., Родионова В.А., Ломоносов И.С., Ванг Янсинь. Органические вещества в минеральных водах горноскладчатых областей центральной Азии // Геохимия. 1999. № 3. С. 302–311. EDN: PWVLJ

17. Шпейзер Г.М., Смирнов А.И., Хуторянский В.А., Минеева Л.А., Родионова В.А. Новые данные о составе органических веществ в минеральных водах // Современные проблемы науки и образования. 2006. № 2. С. 62–64. EDN: IIWVLJ
18. Andrade-Eiroa A., Canle M., Leroy-Cancellieri V., Cerda V. Solid phase extraction of organic compounds: a critical review. Part II // Trends in Analytical Chemistry. 2016. Vol. 80. # 655. DOI: 10.1016/j.trac.2015.08.014 EDN: YMIBHS
19. Hunt J.M. Petroleum geochemistry and geology. San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1979. 617 p.
20. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Chudaev O.V., Bragin I.V. Groundwater at Shmakovka Spa: Chemical Composition and Element Sources // Journal of Water Resource and Hydraulic Engineering. 2015. Vol. 4. No 2. P. 126–130. DOI: 10.5963/JWRHE0402001 EDN: ZNGOBP
21. Shorland F.B. Occurrence of fatty acids with uneven-numbered carbon atoms in natural fats // Nature. 1954. No 174. P. 603. DOI: 10.1038/174603a0
22. Soniassy R., Sandra P., Schlett C. Water analysis: Organic micropollutants. Germany: Hewlett-Packard Company, 1994. 278 p.