ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В УГЛЕКИСЛЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

А.В. Украинцев

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия, ukraintsev87@bk.ru

Несмотря на большое разнообразие геологических условий выхода холодных углекислых минеральных вод в Восточном Забайкалье, все они, так или иначе, связаны с гранитными интрузивами. Граниты являются наиболее распространенными породами на территории Забайкалья. В гидрогеологических массивах они выходят на поверхность, в межгорных впадинах они слагают фундамент. По нашим представлениям, именно с гранитами связано формирование потока углекислого газа, который в проницаемых зонах образует месторождения углекислых минеральных вод. Находясь в сверхкритической фазе, углекислый газ обладает очень высокой растворяющей способностью и, поднимаясь к поверхности, способен накапливать в своем составе разнообразные компоненты, в том числе широкий спектр органических соединений [1].

Нами был изучен состав растворенных углеводов в водах ряда источников Забайкальской провинции холодных углекислых минеральных вод. Были опробованы три месторождения, относящихся к Дарасунскому типу вод (гидрокарбонатные щелочноземельные с небольшой минерализацией): Молоковка, Шиванда и Дарасун, и месторождение Кука, которое относится к Кукинскому типу минеральных вод (гидрокарбонатные щелочноземельные с более высоким содержанием магния и общей минерализацией).

Состав растворенных органических соединений в исследуемых водах определялся с помощью методики, основанной на концентрировании методом твердофазной экстракции с газовым хромато-масс-спектрометрическим окончанием. Экстракция проводилась сразу после отбора пробы с помощью специально разработанной портативной установки. В концентрирующей установке используются патроны с универсальным сорбентом Strata C18-E (Phenomenex). Через патрон с сорбентом пропускается 100 мл предварительно профильтрованной анализируемой воды при скорости потока 1 мл/мин. В качестве растворителя для кондиционирования (подготовки) патрона и экстракции аналита используется ацетонитрил. При элюировании через сорбент пропускается 1 мл ацетонитрила. Методика позволяет концентрировать органические вещества в 100 раз. Дополнительное упаривание полученной пробы на водяной бане повышает коэффициент концентрации до 1000 [3]. Состав органических веществ в концентрате определяется методом газовой хромато-масс-спектрометрии в Институте катализа СО РАН с использованием имеющегося в этом институте банка данных органических веществ и стандартных образцов.

В пробах воды четырех минеральных источников было сделано 156 определений органических соединений. Выявленные вещества сгруппированы в 9 классов (табл. 1).

Таблица 1. Углеводы, обнаруженные в исследуемых минеральных водах, %

	Нормальные алканы	Разветвленные алканы	Спирты	Разветвленные спирты	Дикарбоновые кислоты	Ароматич. со- единения	Фталаты	Сложные эферы	Не опред. ве- щества
Молоковка	4,32	14,44	11,7	0,22	0,68	5,82	3,8	55,98	3,04
Шиванда	5,51	16,54	16,91	0,62	2,38	4,43	5,35	46,59	1,7
Дарасун	5,01	19,75	6,55	0,48	0,7	2,29	2,38	58,96	3,86
Кука	2,51	10,84	8,1	0,11	0,68	3,91	3,37	68,6	1,89

Во всех пробах установлены относительно высокие содержания алканов, как нормально-го, так и разветвленного строения. Известно, что в обычных условиях эти соединения плохо растворимы в воде. Повышенное содержание алканов в углекислых минеральных водах, вероятно, связано с тем, что их растворимость возрастает под воздействием углекислого газа, находящегося в сверхкритическом состоянии. Установлены значимые содержания спиртов различной структуры, дикарбоновых кислот. Во всех пробах присутствуют ароматические соединения и фталаты. Сложные эфиры представлены в основном ди-(2-этилгексиловым) эфиром адипиновой кислоты, происхождению этого соединения в пробах пока не удается найти объяснения. Во всех образцах присутствует небольшой процент соединений (от 1,7 до 3,9), для которых не удалось определить даже принадлежность к какому-либо классу. Наибольший процент предельных углеводородов наблюдается в водах Дарасунского месторождения. Важной особенностью этих вод является их высокая газонасыщенность. Именно поступающая в большом количестве с глубины углекислота создает условия для накопления алканов различной структуры в водах Дарасуна.

О преобладающем источнике органического вещества может свидетельствовать индекс ОЕР (odd-even predominance), который рассчитывается по формуле (1) [4].

$$OEP_i = \left(\frac{C_i + 6C_{i+2} + C_{i+4}}{4C_{i+1} + 4C_{i+3}} \right)^{(-1)^{i+1}} \quad (1)$$

Считается, что значения индекса ОЕР близкие к единице говорят об абиогенном происхождении углеводородов, в свою очередь, значения, отличные от единицы в большую или меньшую сторону, говорят о доминирующем биогенном источнике органических веществ [2]. Полученные нами данные позволили рассчитать индекс ОЕР для углеводородов исследуемых вод по пяти гомологам, начиная с C14. Были получены следующие значения ОЕР₁₄: Молоковка – 1,05; Шиванда – 1,02; Дарасун – 1,06; Кука – 1,52. Значения индекса ОЕР для углеводородов вод Молоковки, Шиванды и Дарасуна отклоняются от единицы не более, чем на 0,06. Это говорит о том, что органическое вещество глубоко преобразовано, состав углеводородов сформировался без участия биогенных факторов. Состав растворенных углеводородов воды Кукинского месторождения характеризуется индексом ОЕР, равным 1,52. По всей видимости, в формировании углеводородов в этих водах принимают участие факторы биогенной природы. В пользу этого предположения говорят данные таблицы 1, в водах Куки наименьший среди исследуемых вод процент алканов, как нормальных, так и разветвленных.

Установлен качественный состав растворенных органических соединений в углекислых минеральных водах ряда месторождений на территории Восточного Забайкалья. Присутствие углеводородов в водах в основном определяется особенностями геолого-гидрогеологического строения районов выхода минеральных источников, причем решающую роль в формировании состава растворенных органических веществ играет воздействие сверхкритического флюида углекислого газа.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту АААА-А21-121011890033-1. Геоэкологические риски и экстремальные природные явления Сибири и Дальнего Востока.

Литература

1. Лифшиц С.Х., Чалая О.Н. Возможный механизм образования нефти в потоке сверхкритического флюида на примере диоксида углерода // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2010. № 2. С. 45-55.
2. 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. № 1. С. 79-88.
3. Украинцев А.В., Плюсин А.М. Применение метода твердофазной экстракции для анализа состава растворенных органических веществ в углекислых минеральных водах. Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике: Материалы V всероссийской молодежной научной конференции. Улан-Удэ, 2019. С. 90-92.
4. Scalan E.S., Smith J.E. An improved measure of the odd-to-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum // Geochimica et cosmochimica acta. 1970. Vol. 34. № 5. P. 611–620.