

Ф. А. АЛЕКСЕЕВ, В. С. ЛЕБЕДЕВ, В. М. ОВСЯННИКОВ

ИЗОТОПНЫЙ
СОСТАВ
УГЛЕРОДА
ГАЗОВ
БИОХИМИЧЕСКОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Министерство геологии СССР

Всесоюз. науч.-исслед. ин-т ядерной геофизики и геохимии

ФЕДОР АЛЕКСЕЕВИЧ АЛЕКСЕЕВ, ВЛАДИМИР СЕРГЕЕВИЧ ЛЕБЕДЕВ,
ВАЛЕНТИН МИХАЙЛОВИЧ ОВСЯННИКОВ

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ГАЗОВ

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Всесоюзный научно-исследовательский институт
ядерной геофизики и геохимии
(ВНИИЯГГ)

Ф. А. АЛЕКСЕЕВ, В. С. ЛЕБЕДЕВ, В. М. ОВСЯННИКОВ

550.42

1480
ИЗОТОПНЫЙ
СОСТАВ
УГЛЕРОДА
ГАЗОВ
БИОХИМИЧЕСКОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
МОСКВА 1973



Ф. А. Алексеев, В. С. Лебедев, В. М. Овсянников. Изотопный состав углерода газов биохимического происхождения. М., «Недра», 1973. 88 с.

В работе рассматриваются условия образования и распространения биохимических газов по данным изотопного состава углерода. На материалах исследований авторов и литературных данных показано, что биохимическая генерация метана широко распространена в верхней части осадочной толщи и за счет биохимических газов формируются крупные газовые залежи. Наряду с генерацией метана в аэробных условиях интенсивно идут процессы биохимического окисления.

Рассматривается фракционирование и механизм разделения изотопов углерода при микробиологических процессах. При бактериальной генерации образуется метан, наиболее обогащенный легким изотопом углерода. Экспериментальными исследованиями авторов установлено, что при бактериальном окислении углеводов бактерии предпочитают усваивать легкониотопные молекулы, а остаточные углеводороды обогащаются тяжелым изотопом углерода.

Приводятся данные по изотопному составу углерода метана и углекислоты газов биохимического генезиса различных районов. Установлено, что во всех случаях углерод метана значительно обогащен легким изотопом углерода.

В заключение рассмотрены общие закономерности изотопного состава углерода метана осадочных отложений. Показано, что углерод метана биохимического генезиса наиболее обогащен легким изотопом углерода по сравнению с газами другого генезиса (термокаталитического). Специфичность изотопного состава углерода метана биохимического генезиса (обогащенность легким изотопом углерода) позволяет использовать изотопию для выяснения генетической природы углеводородов.

Книга рассчитана на специалистов, занимающихся вопросами применения изотопов в геологии.

Таблиц 23, иллюстраций 4, список литературы — 91 назв.

ВВЕДЕНИЕ

Установление диагностических признаков для углеводородов различного генезиса по изотопному составу углерода является одной из важнейших задач геохимии. Решение этого вопроса представляет большой научный интерес в связи с проблемой происхождения нефти и газа и имеет важное значение для выявления условий формирования нефтяных и газовых месторождений, диагностики типов залежей и установления природы газопроявлений при геохимических методах поисков нефти и газа.

Бактериальная генерация метана в осадочной толще, по имеющимся данным, может осуществляться за счет рассеянного органического вещества пород и пластовых вод, а также других высокомолекулярных природных соединений (например, битумов и нефтей). Метан биохимического генезиса, несомненно, должен составлять определенную и, возможно, существенную долю в общем балансе углеводородов осадочной оболочки. Поскольку он образуется на всех стадиях превращения органического вещества не только бактериальным, но и иными путями (термокаталитические, радиационные и другие процессы), для выявления его биохимического генезиса необходим однозначный индикатор.

Естественно, что индикатор должен быть связан непосредственно с особенностями бактериального образования метана. В качестве такого признака был выбран изотопный состав углерода метана. Предпо-

сылкой для этого явилась способность микроорганизмов в процессе своей жизнедеятельности фракционировать изотопы между субстратом и продуктами метаболизма, проявляя при этом селективность и давая значительный изотопный эффект.

Еще в 1945 г. американский исследователь С. Вест [90] указывал, что по изотопному составу углерода можно отличать природный газ из «нефти» (терминология С. Веста) от газа, образовавшегося в результате биохимического разложения растительных остатков. Однако несовершенство методики и низкая точность изотопных измерений не позволили С. Весту доказать достоверность высказанного им предположения.

В 1960 г. С. Оана и Е. Диви [73] использовали первые данные по изотопному составу углерода метана иловых газов для решения лимнологических задач. В СССР материалы по изотопному составу углерода иловых (болотных) газов впервые были получены в 1964 г. [23]. Предполагалось, что современные газовые скопления, генетически связанные с бактериальной деятельностью, должны характеризоваться высоким значением $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Это подтвердилось дальнейшими работами [2, 23, 30, 32].

Настоящая монография посвящена исследованию изотопной геохимии углерода газов биохимического происхождения. Вопрос о роли таких газов в общем балансе углеводородов нашей планеты остается дискуссионным, так как нет определенных критериев для их выделения среди газов иного генезиса. Авторы попытались подойти к решению этого сложного вопроса с точки зрения изотопии углерода. В работе рассматриваются масштабы генерации биохимических газов в поверхностных условиях и в осадочной оболочке Земли, а также условия, которые благоприятствуют образованию, сохранению и накоплению газов биохимического происхождения.

Результаты проведенных исследований показали, что изотопный состав углерода метана является надежным критерием для выявления газов биохимического происхождения. На основании этих исследований разработаны основы интерпретации изотопных данных для решения генезиса углеводородных газов в разрезе осадочных образований и применения изотопии при поисках и разведке месторождений нефти и газа.

Изотопный состав углерода определялся на отечественном масс-спектрометре МИ-1305 относительным компенсационным методом. Все данные изотопного состава углерода приводятся в процентных значениях величины $\delta^{13}\text{C}$ относительно Чикагского стандарта PDB. Отрицательные значения величины $\delta^{13}\text{C}$ свидетельствуют о том, что образец содержит меньше изотопа ^{13}C , чем стандарт, положительные — больше. Методика определения изотопного состава углерода подробно рассмотрена в работе Ф. А. Алексеева и др. [2].

БИОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВ В ОСАДОЧНОЙ ТОЛЩЕ

Биохимическая зона
и геологическая деятельность микроорганизмов

Биохимические факторы превращения органического вещества исследователями оцениваются различно. Одни считают их основными при образовании нефти и газа, другие — второстепенными, третьи — наложенными, вторичными, воздействующими на углеводороды, пришедшие из глубинных слоев Земли.

Роль биохимических процессов в образовании нефти и газа оценивать трудно, так как объектом исследования служит готовый продукт, взятый из отложений, находящихся на значительной глубине, часто вне зоны, которую принято называть биохимической. К тому же нефте- и газопрооявления, обнаруженные в этой зоне, могут иметь не сингенетичный, а миграционный характер. В настоящее время многими как отечественными [3, 9, 42], так и зарубежными исследователями [35, 55, 56, 86] изучается процесс современного образования углеводородов в молодых и современных отложениях.

С момента попадания органического вещества в осадок начинают образовываться сингенетичные углеводороды. Одним из решающих факторов преобразования органического вещества является жизнедеятельность микроорганизмов. Микроорганизмы используют для своего развития не только органическое вещество, но и минеральные компоненты, и выделяют

продукты жизнедеятельности, в частности метан, углекислоту, сероводород и другие газообразные, жидкие и твердые вещества. Микроорганизмы значительно изменяют исходные вещества (преобразование и разложение), а конечные продукты их жизнедеятельности образуют крупные скопления в осадочных породах (в частности метан и углекислота). В этом проявляется геологическая деятельность микроорганизмов.

Зону активного взаимодействия микроорганизмов с породой, приводящего к изменению исходных веществ (в основном органического вещества) и образованию продуктов жизнедеятельности, называют биохимической. Биохимические процессы связаны с проявлением различных энергетических факторов, характерных и необходимых для существования биосферы. Наибольшей биохимической энергией обладают микроорганизмы. По мнению В. И. Вернадского [12], «... биогеохимический эффект живого вещества на нашей планете наиболее велик для одноклеточных микроскопических организмов...».

Биохимическая стадия является частью общего направленного процесса диагенеза осадков, который начинается, как считает Н. М. Страхов [40], «... тотчас же после образования осадка и затрагивает толщу мощностью до 250 м...».

Органическое вещество в эту стадию подвергается наибольшим диагенетическим изменениям, хотя биохимические процессы также заметно влияют на формирование и литификацию минеральной части осадка. Некоторые исследователи [9] считают, что диагенезу подвержена более мощная толща отложений—до 800 м.

По мнению В. А. Соколова [36, 37, 38, 39], все процессы биохимического преобразования органического вещества происходят лишь в самых верхних слоях осадка на глубине нескольких метров. Преобразование органического вещества в жидкие и газообразные углеводороды начинается, по данным этого исследо-

вателя, лишь после достижения достаточно высоких температур и давлений (зона катагенеза).

Классификация природных газов, предложенная В. А. Соколовым в 1966 г., тем не менее предусматривает распространение газов биохимического происхождения не только среди газов атмосферы, приповерхностных зон и субаквальных отложений, но и в газах осадочных пород, в том числе в газах нефтяных, газовых и угольных месторождений, соленосных отложений и рассеянных газах. Это газы «... преимущественно химического происхождения, с примесью биохимического и иного происхождения», «... химические процессы газообразования идут и в выше расположенной биохимической зоне, но скорость их очень мала и в целом невелика по сравнению с биохимическими процессами. Начиная с глубины 1—2 км роль термokatалитических процессов возрастает, а при дальнейшем углублении они становятся важнейшими процессами газообразования» [36].

Таким образом, по В. А. Соколову, границы биохимической зоны находятся на глубине до 1 км и в зависимости от геологической обстановки смещаются вверх или вниз и не являются резкими. Вероятно, за нижний предел биохимической зоны можно принять предельную глубину обнаружения жизнеспособной микрофлоры.

Распределение микрофлоры в осадочной толще неравномерное. В почвах и современных осадках на глубине от одного до нескольких метров от дневной поверхности происходит резкое уменьшение (в 10^3 — 10^5 раз) количества бактериальных клеток. Однако геохимическая активность бактерий по мере углубления в большинстве случаев не снижается, суммарный биохимический эффект становится к тому же и функцией геологического времени, значение которой с возрастом осадков все более повышается. После отмирания клеток сохраняется активность их ферментов,

которые способствуют разложению органического вещества и создают благоприятную обстановку для воспроизведения и развития микробной жизни. Для характеристики пород, в которых проявляется деятельность бактерий и ферментов, микробиологии нашли удачное определение — «биохимически активные породы» [25]. Мы присоединяемся к этому термину и считаем, что биохимическая активность пород в таком понимании должна учитываться как при анализе процессов преобразования органического вещества в осадочных породах, так и при исследовании в них твердых, жидких и газообразных органических соединений.

Как показали многочисленные исследования [7, 25, 26, 28, 34], ниже верхнего слоя приповерхностных отложений и современных осадков распределение бактерий мало зависит от глубины залегания пород. Основным лимитирующим фактором бактериальной жизни является влажность: расцвет бактериальной деятельности отмечается в водоносных горизонтах [26]. Содержание бактерий в осадочной толще (до 2000 м) составляет 10^2 — 10^6 клеток на 1 г породы — из них жизнедеятельными оказываются 85—100% [4]. Источником энергии для всех видов микроорганизмов, населяющих осадочную толщу, является органическое вещество пород и вод, а также органические соединения, образовавшиеся в процессе деструкции органического вещества.

Газообразные продукты преобразования исходного органического вещества и других органических соединений осадочной толщи в результате биохимической деятельности микроорганизмов мы и называем газами биохимического генезиса. К ним относятся CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2S , N_2 , т. е. почти вся гамма газообразных компонентов, встречающихся в осадочной оболочке Земли. По способу воздействия на органическое вещество, по продуктам, образовавшимся в процессе разложения

органического вещества, и условиям, при которых эти процессы происходят, различают: а) анаэробные группы бактерий (метан- и водородобразующие, денитрифицирующие и сульфатредуцирующие) и б) аэробные группы организмов (углеводородокисляющие). Газообразные продукты биохимической деятельности основных групп микроорганизмов играют исключительную, до настоящего времени еще только качественно выясненную роль в геохимии органического вещества и продуктов его преобразования (нефти и газов) в осадочных породах.

**Распределение метанобразующей микрофлоры
в разрезе осадочных пород
и бактериальная генерация метана**

Изучение генезиса метана в осадочной оболочке Земли имеет первостепенное значение как для проблемы происхождения нефти и газа, так и для разработки основ геохимических методов поисков нефти и газа. Достоверных данных о количественной стороне бактериальной генерации метана в осадочной толще (возможны лишь весьма приближенные подсчеты) пока не имеется.

Метановая генерация в современных водоемах общеизвестна, и некоторые вопросы этого явления будут рассмотрены ниже. Восстановленные или глубоководных и особенно мелководных (лагуны) бассейнов, по данным К. Зобелла [91] и других исследователей, содержат в значительном количестве метанобразующие бактерии.

При микробиологических исследованиях [7, 28, 34] активная метангенерирующая микрофлора обнаружена в водоносных горизонтах различного возраста (от четвертичного до девонского) многих районов СССР. М. Е. Альтовский [4] считал, что расселение

микроорганизмов в подземных водах происходит также через область питания («вторичное заселение»). Оно началось в кембрии и продолжается до настоящего времени. М. Е. Альтовский отмечал региональное распространение метанобразующих бактерий как преобладающей группы бактерий в водоносных комплексах Предкавказья. Это же явление отмечалось и болгарским геологом Р. Й. Йовчевым [19]. Метанобразующие бактерии, по его данным, развиты в подземных водах валанжина, среднего и верхнего эоцена и олигоцена Варненского бассейна и всего разреза Софийского бассейна. Другие виды бактерий в этих бассейнах встречаются локально.

В. А. Экзерцев [43] исследовал распространение метанобразующих бактерий в пластовых водах, кернах и нефтях перми, карбона и девона (глубина более 2000 м) Волго-Уральской газонефтеносной провинции. В образцах с явными признаками нефти было обнаружено от 10 до 117 млн. бактериальных клеток на 1 г сухой породы. Установлено, что метан образуют различные группы бактерий. Из них были выделены следующие виды: *Methanobacterium omeliansxii*, *Methanococcus marei*, *Sarcina methanica*.

На основании многолетних исследований В. А. Экзерцев [43, 44] сделал вывод, что «... некоторые анаэробные виды бактерий играют определенную роль в образовании метана в нефтяных месторождениях». Его эксперименты убедительно доказывают это: в газообразных продуктах анаэробного разложения нефти в течение 1—2 лет было обнаружено до 36% метана. Несомненно, бактериальные процессы образования метана из нефти играют определенную роль, так как нефть (смесь различных органических соединений) является в принципе лишь разновидностью субстрата. Метан образуется при анаэробном брожении самых разнообразных природных и искусственных органических субстратов.

Некоторые исследователи [5, 18, 41] считают, что часть растворенного метана пластовых вод разновозрастных отложений имеет биохимическое происхождение. Если учесть, что формирование газовых залежей происходит в значительной степени за счет растворенных газов пластовых вод, то доля в них биохимического метана должна быть ощутимой.

В 1956 г. радиоуглеродным методом был определен современный характер углеводородов в осадках двух американских озер штата Висконсин [59]. П. Смит [86] по ^{14}C установил также сингенетичность тяжелых углеводородов современных и молодых осадков. Это позволило ему высказать мнение, что процесс образования углеводородов начинается одновременно с захоронением осадка. Вероятно, генерация углеводородов тяжелее метана вполне возможна биохимическим путем. Однако несовершенство методов отбора и хранения проб, а иногда и точность анализа не позволяют их обнаружить, и количественная сторона образования тяжелых углеводородов недостаточно выяснена.

Определяя роль биохимического метана в общем балансе углеводородных газов осадочной оболочки Земли, необходимо иметь в виду следующие факторы:

- 1) возможность образования метана биохимическим путем на различных уровнях разреза осадочной толщи;
- 2) масштабы бактериальной генерации метана;
- 3) термодинамическая устойчивость метана в условиях осадочной толщи пород;
- 4) процессы бактериального окисления метана;
- 5) геологические процессы, способствующие генерации и сохранению газов биохимического происхождения в осадочной оболочке.

· Качественно первый фактор был рассмотрен выше: бактериальная генерация метана принципиально возможна и происходит на глубинах до 2000 м и даже более.

Для выяснения масштабов образования биохимического метана в осадочной оболочке Земли необходимо прежде всего установить интенсивность бактериальной генерации метана. К сожалению, таких данных, основанных на хорошем экспериментальном материале, нет. Тем не менее попытаемся произвести хотя бы ориентировочный расчет.

В качестве опорной цифры возьмем величину современной генерации метана в почвах. Она была получена независимо в СССР В. А. Соколовым [36] и в Японии Т. Койяма [64] и составляет $(2,5-3,0) \times 10^8$ т метана в год. Содержание метана в газах осадочной оболочки В. А. Соколов [38] ориентировочно оценивал в 43×10^{12} т. Только за счет биохимической генерации метана в почвах (при условии его сохранения) это количество восполнилось бы за несколько более 100 тыс. лет. Учитывая значительную распространенность бактерий, образующих метан в осадочных породах, можно полагать, что мощность бактериального «генератора» вполне достаточна, чтобы при определенных условиях произошло полное насыщение газом осадочной оболочки Земли за сравнительно небольшой период геологического времени.

Из углеводородов осадочной толщи метан является наиболее термоустойчивым компонентом. Предел его устойчивости не ниже $250-300^\circ \text{C}$, что соответствует температуре на глубине свыше 6000 м. Следовательно, при температуре ниже $250-300^\circ \text{C}$ метан будет сохраняться и накапливаться в осадочных отложениях.

Что касается устойчивости метана с точки зрения биохимических факторов, то опытные и теоретические исследования показали, что он в анаэробных условиях под воздействием бактерий не окисляется. Однако аэробные условия могут благоприятствовать заражению осадочной толщи углеводородокисляющей микрофлорой, которая интенсивно потребляет газообразные углеводороды. Развитие метан-, этан-, пропан- и дру-

гих углеводородокисляющих групп бактерий в приповерхностных и даже более глубоких отложениях отмечается многими исследователями [4, 7, 28, 29, 34]. Следовательно, необходимо учитывать не только бактериальную генерацию метана в осадочной толще, но и возможность его бактериального потребления.

В опытах Г. А. Могилевского и его сотрудников [29] бактерии, окисляющие метан, ассимилировали от 23 до 70% от исходного его количества. По экспериментальным данным [34], одна бактериальная клетка углеводородокисляющей микрофлоры потребляет в час $(2,0-5,4) \times 10^{-12}$ см³ газа. Элементарный подсчет может показать масштабность этого явления для реальных условий. Если предположить, например, что метанокисляющие бактерии существовали равномерно по всему разрезу осадочной толщи и развивались с интенсивностью порядка $10-10^2$ бактериальных клеток на 1 г породы (или на 1 мл пластовой воды), то при ежегодном потреблении метана одной клеткой около 20×10^{-12} г, весе осадочной оболочки около 10^{24} г, количестве бактериальных клеток $10^{25}-10^{26}$, годовом потреблении бактериями метана во всей осадочной оболочке около 20×10^{13} г, содержании метана в осадочной оболочке 43×10^{18} г, время, за которое будет использован бактериями весь метан осадочной оболочки, составит 10^5-10^6 лет.

Следовательно, за сравнительно небольшое геологическое время при отсутствии постоянной генерации был бы уничтожен весь метан осадочной оболочки. Однако этого не происходит, поскольку интенсивное развитие метанокисляющих бактерий отмечается только в зоне свободного газообмена.

Ориентировочные оценки масштабов бактериальной генерации и бактериального окисления метана наводят на мысль о сопоставимости этих процессов в природе. Возможно, они в какой-то степени отражают динамическое равновесие, присущее живой при-

роде, которое смещено в сторону бактериальной генерации метана.

В зонах аэрации водоемов, свободного водообмена и проникновения тем или иным путем кислорода в осадочную толщу создается благоприятная обстановка для заселения разреза углеводородокисляющими видами микроорганизмов. Однако даже в приповерхностных условиях существуют как аэробные, так и анаэробные условия. В более глубоких слоях углеводородокисляющие бактерии распределены неравномерно и, возможно, приурочены к зонам проникновения свободного кислорода. Наличие метанокисляющих бактерий не отрицает генерацию метана, так как в пробах вместе с ними часто обнаруживаются и метанобразующие микроорганизмы [29, 34].

На многих территориях бактерии, генерирующие метан, имеют региональное распространение по площади, другие виды, в том числе метанокисляющие, — локальное. С глубиной процессы генерации усиливаются. Преобладание процессов биохимической генерации метана несомненно, но их взаимосвязь необходимо учитывать не только при количественных оценках, но и при качественной геохимической интерпретации данных по химическому и изотопному составу газов биохимического происхождения.

Важнейшую роль в образовании и особенно сохранении и захоронении биохимических газов в осадочных отложениях играют геологические факторы.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ЗАХОРОНЕНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ БИОХИМИЧЕСКИХ ГАЗОВ В ОСАДОЧНОЙ ТОЛЩЕ

В результате биохимической деятельности микроорганизмов ежегодно только в почвах генерируется $(2,5-3,0) \times 10^8$ т метана, $5,14 \times 10^{10}$ т углекислого газа и $1,8 \times 10^4$ т водорода [36, 42, 64]. Значительная часть

биохимических газов, генерируемых в почвах, выделяется в атмосферу. Бактериальная генерация происходит не только в почвенных слоях, но и в осадках морских и континентальных водоемов и, как уже было показано выше, затрагивает значительные толщи осадочной оболочки Земли. Таким образом, можно ожидать газопроявления биохимической природы различных масштабов и в значительном диапазоне глубин.

Необходимо заметить, что когда решается вопрос о происхождении азота, содержащегося в природных газах осадочной оболочки, многие исследователи [21, 39] свободно оперируют понятиями «азот, захваченный из атмосферы», «биогенный азот». В то же время для газообразных углеводородов термины, определяющие их биогенное происхождение и сингенетичность по отношению к органическому веществу осадка (породы), большинство исследователей применять избегают. Такая «дискриминация» углеводородов является неправомерной в свете описанных выше фактов.

Признание «полного отсутствия и рассеяния» биохимических сингенетичных углеводородов обуславливает одностороннюю и часто неправильную интерпретацию газовых аномалий в приповерхностных отложениях. Поэтому правильная оценка доли газов биохимического происхождения как в приповерхностных, так и в более глубоких частях исследуемого разреза играет важнейшую роль при разработке и использовании геохимических методов поисков нефтяных и газовых месторождений.

Метан в природных водах, современных илах и приповерхностных отложениях

Концентрация метана в континентальных водах на 2—3 порядка выше, чем в морских (табл. 1) водах Мексиканского залива и Северной Атлантики [89], отмечено некоторое повышение содержания метана на

Таблица 1

Содержание метана в природных водах

Тип воды	Содержание метана, мг/л
Морская вода с различных глубин [88]:	
Мексиканский залив	$0,276-2,83 \cdot 10^{-4}$
Северная Атлантика	$(0,474-0,60) \times 10^{-4}$
Речная вода р. Шомаи (Япония) [87]	$3,9 \times 10^{-2}$
Речная вода дельты Волги — основное русло	$(0,88-1,0) \times 10^{-3}$
Речная вода протока Кигач, дельта Волги	$(0,41-0,11) \times 10^{-1}$
Грунтовые воды вблизи основного русла дельты Волги	$0,12 \times 10^{-1}$
Инфильтрационные подземные воды о. Хоккайдо (Япония) [87]	$(0,36-23,6) \times 10^{-1}$
Болотные воды о. Хоккайдо (Япония) [71]	$0,41-16,5$
Придонные озерные воды Японии [63]:	
глубина до 11 м	$0,0-0,1$
глубина свыше 11 м	$0,1-0,5$

глубине 30—50 м. По нашему мнению, это связано с биохимической активностью данной зоны. Содержание метана, растворенного в морских и континентальных водах с нормальным кислородным режимом, значительно ниже, чем в водоемах с дефицитом кислорода. Вполне вероятно, что уменьшение содержания метана связано с бактериальным окислением. Этим многие исследователи объясняют низкую (порядка $n \times 10^{-5}\%$) концентрацию метана в атмосфере. В газах почв содержание свободного метана в среднем повышается до $10^{-4}-10^{-3}\%$, а на локальных участках — до нескольких процентов.

В современных осадках (как морских, так и континентальных), богатых органическим веществом, в восстановительных условиях происходит интенсивное

бактериальное метанообразование. Это неоднократно подчеркивалось и доказывалось на значительном объеме фактического материала многими советскими и зарубежными исследователями.

Донные илы, застойные и слабоаэрированные континентальные водоемы, морские лагуны, морские бассейны закрытого и полужакрытого типа насыщены газами бактериальной генерации. Это преимущественно азотные и метановые газы.

Большая часть углерода иловых вод находится в газообразных компонентах (около 60%) [64]. Степень насыщения илов газами пропорциональна глубине водоема, т. е. зависит от гидростатического давления.

Растворимость метана резко увеличивается с повышением давления [27]. Результаты анализа имеющихся данных [63, 64, 71, 81] подтверждают такую зависимость для естественных условий бактериальной генерации метана в толще современных илов континентальных и субконтинентальных водоемов (рис. 1).

Интенсивность свободного выделения иловых газов довольно значительна. Для озер она составляет 335—500 мл/м² в день, а для лагун—630 мл/м² [73]. Однако вряд ли это дает основание делать вывод о «полном уходе» биогенных газов в атмосферу. Даже в мелких водоемах (глубиной менее 5 м) спонтанное выделение газов начинается только при механическом воздействии. Вероятно, газ, выделившийся в свободную фазу в результате пересыщения раствора, удерживается силами сорбции на глинистых частицах. Величина этих сил, очевидно, достаточно велика, так как бурное выделение значительных объемов газа начинается только после искусственного нарушения сплошности илов.

Другим более существенным доказательством возможности сохранения иловых газов *in situ* является недосыщенность ими иловых растворов, начиная с глубины более 10 м, несмотря на значительное абсолютное их содержание. Это, как мы уже отмечали, свя-

зано с резким повышением растворимости газа при увеличении давления. Т. Койяма [63] рассчитал суммарные и парциальные давления иловых газов для ряда японских озер различной глубины. Из этих рас-

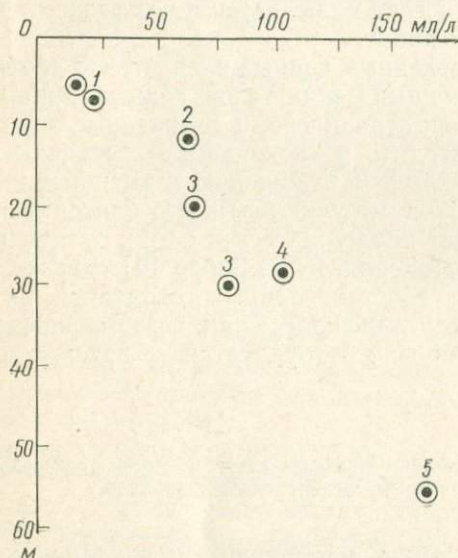


Рис. 1. Изменение с глубиной содержания метана, растворенного в иловых водах озер: 1 — Сува, 2 — Накацуна, 4 — Кизаки, 5 — Аиоки (Япония); 3 — Маракайбо (Венесуэла)

четов следует, что, начиная с некоторых глубин (30—40 м), гидростатическое давление превышает давление газа в растворе, что препятствует образованию свободной газовой фазы в илах. Этим, в частности, объясняется наличие очень больших количеств метана в водах африканского оз. Киву [65].

Бактериальное метанообразование имеет место и в глубоководных осадках, где присутствует метан-

генерирующая микрофлора. Вероятно, с этим связано постепенное увеличение содержания метана вниз по колонке осадков, взятой в бассейне Санта Барбара: в пределах 3,7 м—от 1,18 до 241 мл/л [55]. Однако изучение газовой фазы современных морских осадков до сих пор не всегда включается в комплекс морских геохимических работ.

Из приведенных данных следует, что свободное выделение биохимических газов даже в приповерхностных условиях ограничено, и те или иные их количества могут переходить в «ископаемое» состояние, являясь сингенетичными по отношению к вмещающим отложениям. Необходимо учитывать, что бактериальная генерация может продолжаться в самих отложениях и после их захоронения. В. В. Вебер [9] считает, что с погружением восстановленных осадков, с их уплотнением и цементацией рассеяние газообразных углеводородов постепенно затрудняется, а затем и прекращается.

Скопления метановых газов в неоген-палеогеновых и четвертичных отложениях

Образованию, накоплению и сохранению сингенетичных биохимических газов способствуют определенные геологические факторы.

Большое значение в процессах образования месторождений должны иметь скорость осадконакопления и тектонические движения. Примером может служить нефтегазоносный бассейн оз. Маракайбо (Венесуэла). Изучение условий осадконакопления и палеогеографические реконструкции показали единоподчиненность процессов седиментации в течение длительного времени на площади нефтегазоносного бассейна оз. Маракайбо. Амплитуда третичного прогиба депрессии Маракайбо достигает 11 км. Интенсивный процесс

осадконакопления продолжается и в настоящее время (скорость осадконакопления в оз. Маракаибо до 3 м в 1 тыс. лет). Современные илы оз. Маракаибо насыщены метановым газом [81]. По нашим подсчетам в этих илах мощностью до 30 м на площади акватории $150 \times 90 \text{ км}^2$ при средней глубине 20—25 м содержится примерно 5 млрд. м^3 метана.

Благоприятные тектонические движения способствовали накоплению неоген-палеогеновых четвертичных осадков на территории Японии, где обнаружено множество мелких и крупных месторождений метана, образовавшегося, по мнению японских геологов [62, 63, 69, 71], в значительной мере за счет бактериальной метановой ферментации. Определяя по ^{14}C абсолютный возраст четвертичных отложений в районе газового месторождения Ниигата, установили, что амплитуда отрицательных тектонических движений в период от 30 до 28 тыс. лет назад достигала около 150 м, что соответствует интенсивности осадконакопления примерно 7,5 м в 100 лет [68].

Исследования процессов образования газовых скоплений биохимического происхождения были проведены Н. Накаи [71], который обобщил данные по составу газов и органического вещества, растворенных в поверхностных и иловых водах, а также в газовых скоплениях Японии. Он проследил единый генетический процесс газообразования от современных осадков к природным газовым месторождениям.

На рис. 2 изображена схема преобразования азота и углерода исходного органического вещества в газообразные продукты [71]. В процессе газообразования количество C_{CH_4} изменяется от 0,3 до 84,5%; C_{CO_2} — от 77,6 до 14,6%; $\text{C}_{\text{орг}}$ — источника углерода для образования CH_4 и CO_2 — от 35,4 до 0,9%.

Выделяются три стадии образования газа: на первой происходит обильное растворение органического вещества, на второй преобладает образование CO_2 , на

третьей значительно увеличивается содержание метана. Процесс образования метана является основным. Если геологическая обстановка благоприятна для захоронения образовавшихся газов, то формируются газовые скопления. Н. Накаи [71] показал наличие единого генетического процесса газообразования.

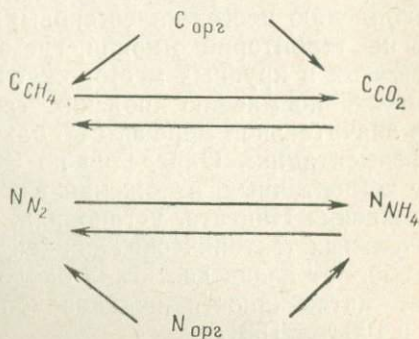


Рис. 2. Схема преобразования азота и углерода исходного органического вещества [72]

К сожалению, это пока единственная работа такого плана.

Среди газовых месторождений Японии самое широкое распространение имеют месторождения газа, растворенного в воде, которые разрабатываются в центральной части Японии. Они приурочены к неогеновым и четвертичным отложениям пресноводных и лагунных фаций. По мнению большинства японских геологов [63, 69, 71], газ этих месторождений образовался при бактериальном разложении органического вещества в восстановительных условиях, причем процессы газообразования развивались со стадии раннего диагенеза и имеют место в настоящее время. Газонасыщенность пластовых вод зависит от их минерализации

и статического давления в залежи. Газ в месторождениях преимущественно метановый (до 98%). Отношения газ/вода примерно соответствуют экспериментально полученным значениям растворимости метана при соответствующей минерализации, температуре и давлении или же несколько ниже (выше) этих значений.

Залежи биохимических газов в Японии приурочены к полого или моноклинально залегающим вмещающим породам-коллекторам, а также к синклинальным структурам, несогласно перекрытым вышележащими непроницаемыми отложениями. Для разрезов таких месторождений типично переслаивание песков и других грубообломочных разностей, слагающих водоносные и газонасыщенные горизонты, с глинами различной плотности. Структурные элементы подчеркивают сингенетичный характер воднорастворенных газов по отношению к вмещающим породам.

В табл. 2 представлены обобщенные нами данные по некоторым месторождениям биогенных газов Японии. Газовые скопления залегают на различных глубинах — от 10 до 1000 м. Состав газов изменяется с глубиной от метаново-азотного до чисто метанового, что подтверждает генетическую схему, предложенную Н. Накаи [70]. Дебит газа и отношение газ/вода, а следовательно, и запасы газа в значительной мере зависят от глубины залегания. Газопроявления подобного типа широко развиты также в Южном Китае в устье Хуанхэ.

Уникальным месторождением природного метанового газа является оз. Киву (Центральная Африка). Глубже 65—70 м воды озера не содержат кислорода, и органические остатки ниже этой глубины подвергаются бактериальному анаэробному брожению, основными продуктами которого являются CH_4 и CO_2 . Газы распределяются в воде пропорционально гидростатическому давлению, глубина озера около 400 м. Газ

**Характеристика газовых месторождений Японии (газы, растворенные
в пластовых водах)**

Месторождение	Глубина залегания, м	Литология и возраст	Содержание свободных газов, %				Отношение газ/вода
			CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	
Газопроявления долины р. Кикю [62]	3,6—100	Аллювиальные четвертичные отложения	70,3—97,5	0,1—5,4	1,6—26,7	До 0,1	0,030—0,034
Иватэ [69]	10	То же	47,4—73,3	9,1—4,3	45,8—22,3	—	2—20 м ³ /сут
Сидзуока [75]	15—84	То же с остатками деревьев и другой органики	63,1—82,8	1,3—10,6	6,6—35,5	До 0,1	0,012—0,167
Янесато [71]	30—100	То же	85,0—88,6	4,5—3,0	10,4—8,4	0,00	0,120—0,145
Сува [71]	149—209	"	84,3—89,5	7,0—7,5	2,9—8,3	0,08	0,278—1,000
Яидзу [71]	70—300	Песок и гравий четвертичного возраста	93,1—93,5	0,0—0,7	6,9—5,8	0,00	0,100—1,070
Ниигата [71]	348—735	Морские отложения плиоцен-плейстоцена	93—95,5	5,3—3,8	1,2—1,5	—	0,800—1,810
Токио [71]	350—730	Морские пески плиоцена	95,6—97,0	1,7—1,9	1,3—2,5	До 0,08	1,230—1,540

хорошо сохраняется и накапливается, так как с глубины 275 м вертикальная циркуляция полностью отсутствует. Запасы газа оцениваются в 57 млрд. м³ [65]. Небольшие месторождения метана в дельте р. По (Северная Италия) также имеют, по-видимому, бактериальное происхождение. Газ растворен в водах четвертичных отложений и добывается газлифтным способом с глубины 250 м. Запасы его около 39—50 млрд. м³. Подобные месторождения обнаружены в Америке в придельтовой зоне р. Миссисипи, в Канаде в бассейне р. Св. Лаврентия. В дельте Волги в неоген-четвертичных отложениях встречаются значительные скопления метановых газов, биохимическая природа которых была подтверждена результатами наших исследований.

Одним из благоприятных факторов образования биогенных газов явилось движение ледниковых морен, под которыми захоронялись органические остатки и создавались анаэробные условия. Метановые газопоявления часто обнаруживаются при разбурировании моренных отложений Прибалтики, Северной Америки и Севера Европейской части СССР.

Приведенные выше данные, естественно, не охватывают всех случаев формирования газовых скоплений биохимического происхождения. Одним из благоприятных факторов их образования является, например, сознательная деятельность человека, которую В. И. Вернадский ставил в ряду с другими геологическими факторами и выделял ее как самостоятельную «Ноосферу» [11].

Создание большого числа искусственных водоемов, водохранилищ и морей также можно рассматривать как благоприятные условия образования и захоронения газов биохимического происхождения, так как повышение гидростатического давления препятствует газообмену с атмосферой и создает условия для интенсивной генерации.

Процессы бактериальной генерации газов были широко развиты в прошлом. Количество биохимических газов в общем балансе углеводородных газов осадочной оболочки должно быть значительным, и обнаружение их, особенно в верхней части разреза, является не случайным, а достаточно закономерным. Исследования химического состава газов не всегда дают однозначный ответ на вопрос об их происхождении и взаимоотношении с вмещающими породами. Следовательно, необходимо выявление такого индикатора, который с большей достоверностью передавал бы информацию о природе газа при исследовании того или иного разреза. Такая информация должна закладываться в процессе образования этих газов, т. е. отражать специфичность этого процесса.

Специфичность образования биохимических газов заключается прежде всего в том, что они являются продуктами преобразования органического вещества в процессе жизнедеятельности микроорганизмов. Исследования последних десятилетий показали, что разделение изотопов различных элементов при биологических процессах более эффективно, чем при физико-химических. Исходя из этого, мы делаем попытку выявить и обосновать в качестве индикатора принадлежности газов к биохимической группе изотопный состав углерода, а также определить возможность и сферу применения этого индикатора для решения задач геохимии и практического приложения в развитии геохимических методов поисков нефти и газа, для решения принципиальной задачи — однозначного определения сингенетичности и эпигенетичности газов, обнаруживаемых в исследуемом разрезе.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Рассмотрим некоторые из основных особенностей изотопного состава углерода органического вещества,

которое является источником энергии и субстратом для развития микроорганизмов в природных условиях. Особенности эти должны определенным образом проявляться в процессах микробиального преобразования органического вещества, в продуктах его биохимического превращения.

В одной из первых работ по изотопии углерода [72] было показано, что по изотопному составу углерод органического вещества значительно отличается от углерода абиогенных соединений. При дальнейших исследованиях были определены некоторые специфические особенности изотопного состава углерода органического вещества и процессы фракционирования изотопов углерода при биохимическом преобразовании органического вещества.

Углерод растительного и животного происхождения

В процессе фотосинтеза из атмосферной углекислоты и воды под действием света в результате сложных биохимических реакций синтезируются сложные органические вещества. Происходит изменение не только химического состава, но и изотопного состава углерода от атмосферной углекислоты ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -0,7\%$) до углерода континентального органического вещества ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -2,4\%$) и морского ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -1,4\%$).

Р. Парк и С. Эпштейн [74, 75], проводя исследования на томатах, установили, что основное фракционирование изотопов углерода в процессе фотосинтеза происходит в два этапа и в сторону обогащения ^{12}C . Первый этап фракционирования обусловлен кинетическим изотопным эффектом, возникающим при поглощении атмосферной углекислоты протоплазмой листа. Обогащение на этом этапе растворенной углекислоты изотопом ^{12}C по сравнению с атмосферной достигает 0,7%. Изотопное фракционирование за счет разной

скорости ассимиляции растениями изотопов ^{12}C и ^{13}C предполагали также Г. Крейг [52] и др. Второй этап фракционирования имеет место во время превращения растворенного в протоплазме растения углекислого газа в 3-фосфоглицериновую кислоту. В опытах [75] фракционирование между бикарбонатной стадией и стадией 3-фосфоглицериновой кислоты достигало 1,7%. Дальнейшая цепь биохимических реакций влияет лишь на распределение изотопов в отдельных компонентах растений.

Такая модель фракционирования в процессе фотосинтеза объясняет наблюдаемое различие изотопного состава углерода морских ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -1,4\%$) и наземных ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -2,4\%$) растений. Процессу фотосинтеза предшествует вовлечение углекислоты в протоплазму листа. А так как морские растения усваивают углекислоту в форме бикарбоната, то стадия изотопного фракционирования в них при переводе атмосферной CO_2 в бикарбонат отсутствует. Углерод бикарбоната морской воды тяжелее углерода атмосферной CO_2 вследствие изотопного обмена между атмосферной CO_2 и бикарбонатом морской воды. Это и приводит к обогащению морских растений изотопом ^{13}C .

Углерод животного происхождения «наследует» углерод растительный. Животные усваивают растительную пищу, а так как изотопный эффект, как показывают фактические данные, незначителен, то они по изотопному составу углерода близки к растительному углероду. Отмирая, органическое вещество растительного и животного происхождения выпадает в осадок. Вследствие различия изотопного состава углерода органического вещества морских и континентальных бассейнов углерод морских осадков несколько обогащен тяжелым изотопом углерода по сравнению с углеродом континентальных осадков. В процессе выпадения органического вещества в осадок происходит некоторое обогащение его легким изотопом углерода, что,

вероятно, связано с различной устойчивостью отдельных компонентов органического вещества при разложении (табл. 3).

Таблица 3

**Изотопный состав углерода органического вещества
растительного и животного происхождения
(усредненные данные)**

Вещество	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Суша и пресноводные бассейны	
Растения суши	—2,4
Пресноводные растения	—2,2
Пресноводные животные (рыбы)	—2,3
Органическое вещество пресноводных бассейнов . . .	—2,8
Морские бассейны	
Растения	—1,4
Животные	—1,5
Органическое вещество морских осадков	—2,0

Углерод отдельных фракций органического вещества

Многочисленные исследования показали различие изотопного состава углерода отдельных компонентов органического вещества. Так, относительно общего углерода липиды обогащаются изотопом ^{12}C , а аминокислоты — изотопом ^{13}C [45], общий углерод растений «тяжелее» ($\delta^{13}\text{C} = -2,12\%$), чем углерод липидов ($\delta^{13}\text{C} = -2,67\%$) [75], для общего углерода планктона $\delta^{13}\text{C}$ равно $-2,83$ и $-3,06\%$, а для углерода липидов минус $3,17$ и $3,30\%$ [81]. Обогащение липидов и жирных кислот изотопом ^{12}C показано в табл. 4 и 5.

Общая липидная фракция и отдельные жирные кислоты растительного и животного происхождения

Изотопный состав углерода жирных кислот [76]

Организмы	Кислоты	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	Организмы	Кислоты	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Водоросли <i>Corella pyrenoidosa</i> ($\delta^{13}\text{C}$ общего углерода $-3,6\%$)	Пальмитиновая Стеариновая	$-4,1$ $-4,1$	<i>Ulva</i> ($\delta^{13}\text{C}$ общего углерода $-2,0\%$)	Пальмитиновая Стеариновая Олеиновая Линолевая	$-2,7$ $-2,7$ $-2,7$ $-2,7$
Морская трава <i>Thalassia</i> ($\delta^{13}\text{C}$ общего углерода $-0,77\%$)	Пальмитиновая Пальмитолеиновая Стеариновая Олеиновая Линолевая	$-2,1$ $-2,2$ $-2,15$ $-2,2$ $-1,9$	Планктон ($\delta^{13}\text{C}$ общего углерода $-2,15\%$)	Миристиновая Пальмитиновая Пальмитолеиновая Стеариновая + олеиновая + линоле- вая	$-2,6$ $-2,6$ $-2,8$ $-2,7$

Таблица 5

Изотопный состав общего углерода и липидов
(залив Редфиш) [76]

Образец	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	
	Общий углерод	Липиды
Осадки	-1,4	-1,9
Растительные организмы		
Трава <i>Thalassia testudinum</i> — листья	-1,01	-1,85
То же корни	-0,7	-1,86
Мелководная трава <i>Diplanthera wrighotii</i>	-1,05	-1,8
Утиная ряска <i>Ruphia maritima</i>	-1,07	-1,4
Морские водоросли		
<i>Laurencia portei</i>	-1,18	-2,7
<i>Laurencia oblusa</i>	-1,5	-2,0
<i>Diagenia simplex</i>	-1,8	-1,85
Животные организмы		
Креветки:		
травяная	-1,5	-2,0
бурая	-1,2	-1,5
Крабы:		
скрипучий	-1,4	-1,9
голубой	-1,8	-2,0
Рыбы:		
серебряный окунь	-1,2	-1,4
краснорыбца	-1,3	-1,5

содержат больше изотопа ^{12}C , чем общий углерод. Липиды и жирные кислоты по изотопному составу углерода значительно ближе к нефтям и древним осадкам. Это, вероятно (в случае накопления их в осадках), может объяснить некоторое обогащение изотопом ^{12}C осадков относительно исходной органики.

Различие изотопного состава углерода отдельных компонентов в какой-то степени объясняет различие изотопного состава углерода отдельных органов животных. При изучении изотопного состава углерода

отдельных органов морских и пресноводных рыб нами обнаружено повышенное (на 0,1—0,2%) содержание изотопа ^{12}C печени относительно мышечной ткани.

Углерод осадков

Изотопный состав углерода органического вещества осадков определяется изотопным составом углерода растений и живых организмов бассейна седиментации. Вследствие этого морские осадки по изотопному составу углерода отличаются от пресноводных таким же образом, как морские растения и животные от пресноводных. В табл. 6 приведены данные по изо-

Таблица 6

Изотопный состав углерода органического вещества морских и континентальных осадков

Место отбора пробы	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Морские осадки	
Мексиканский залив [79]	(-1,9)—(-2,1)
Южная Калифорния [77]	(-2,0)—(-2,5)
Тихий и Атлантический океаны [53]	(-1,9)—(-2,3)
То же [84]	-2,3
Тихий океан [66]	(-2,1)—(-2,3)
Флорида [51]	(-1,1)—(-2,3)
Континентальные осадки	
Реки штатов Миссисипи и Алабамы [80]	(-2,4)—(-2,8)
Озера Северной Америки [73] "	(-2,8)—(-3,3)
Зеленые речные сланцы, штат Ютта (США) [84]	-3,2
Дельта Волги	(-2,4)—(-3,0)

топному составу углерода морских и континентальных осадков.

При изучении углерода морских осадков в ряде случаев наблюдается уменьшение содержания тяжелого изотопа ^{13}C с глубиной. Это было замечено С. Ландергреном [66] в морских осадках Тихого океана, У. Еккельманном и др. в морских осадках Атлантического океана [54], С. Сильверменом и С. Эпштейном [84] в морских осадках Флориды (табл. 7).

Изменение изотопного состава углерода с глубиной, вероятно, связано с избирательным разложением органического вещества. В первую очередь разлагаются легкогидролизуемые компоненты (целлюлоза, лигнин, белок) с повышенным содержанием изотопа ^{13}C по сравнению с липидной, трудно разлагаемой фракцией. Липидная фракция, обогащенная легким изотопом углерода, накапливается в осадках.

При исследовании четвертичных отложений дельты Волги нами не обнаружено закономерного изменения изотопного состава углерода органического вещества от поверхности до глубины 80 м (см. табл. 7). Содержание органического углерода колебалось от 0,1 до 6,0% по разрезу без определенной закономерности. В битумоидах содержание кислых компонентов на порядок выше нейтральных. Отношение выхода нейтральных компонентов к кислым меньше единицы, что позволяет отнести битумоиды к категории кислых. Коэффициент битуминозности низкий (0,1—0,9), что свидетельствует о слабой степени преобразования органического вещества, малой интенсивности процесса генерации битумоидов и преимущественно гумусовом составе органического вещества.

Существенных различий инфракрасного спектра (ИКС) хлороформенного экстракта в пробах из интервалов разреза 18—20, 47—50 и 65—70 м не обнаружено. В хлороформенном экстракте содержатся карбонильные группы, разветвленность парафиновых цепей низкая, отсутствуют ароматические структуры, ограничена роль нафтеновых структур. Изученные об-

**Изменение изотопного состава углерода
органического вещества осадков с глубиной**

Место отбора пробы	Интервал колонки, см	C _{орг} , вес. %	δ ¹³ C, ‰
Тихий океан [66]	250—251	—	—2,08
	270—271	—	—2,28
	1350—1351	—	—2,33
Карибское море [54]	100	—	—2,01
	200	—	—2,03
	300	—	—2,03
	400	—	—2,06
	460	—	—2,04
	480	—	—2,21
	601	—	—2,32
	701	—	—2,27
Флоридский залив [84]	152—167	0,07	—2,03
	167—175	0,17	—2,16
	175—185	0,47	—2,62
	185—203	0,25	—2,60
Южная Калифорния [84]	15—20	0,38	—2,33
	91—96	0,34	—2,33
	192—197	0,24	—2,33
Дельта Волги	1850—2000	0,39	—3,10
	2500—2650	0,33	—2,35
	3250—3550	0,38	—2,68
	3550—4000	0,56	—2,54
	4500—4950	1,04	—2,77
	5000—5450	0,87	—2,62
	6070—6550	0,30	—2,63
	7000—7470	0,69	—2,71
	7500—7910	0,28	—2,61

разцы битумоидов состоят из высокомолекулярных углеводов с длинными мало разветвленными парафиновыми цепями и сложных эфиров. Битуминозное вещество (битум А) является типичной липоидной фракцией органического вещества, еще не прошедшей стадию активного декарбоксилирования (по данным О. В. Барташевич).

Как видно из приведенных данных, исследованное органическое вещество находится в начальной стадии преобразования. Не обнаружено существенного различия в составе органического вещества в изученном интервале разреза. Этим, вероятно, объясняется отсутствие закономерного изменения изотопного состава углерода с глубиной.

Изменение изотопного состава углерода органического вещества с глубиной наблюдается не всегда. Вероятно, оно имеет место в осадках с геохимической обстановкой, способствующей направленному образованию битуминозных компонентов (восстановительная обстановка).

ванию битуминозных компонентов (восстановитель-

Органическое вещество современных и молодых осадков является исходным продуктом в сложной цепи биохимического разложения, в процессе которого образуются газы — метан и углекислота. Специфичность процессов биохимического разложения приводит к значительному обогащению углерода метана изотопом ^{12}C , в то время как углерод углекислоты несколько обогащается изотопом ^{13}C . По этому признаку можно отличить метан бактериального генезиса от метана, образовавшегося другим путем.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА ПРИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

При метаболизме бактерий в зависимости от их физиологии происходит изменение изотопного состава исходных и конечных продуктов жизнедеятельности.

В большинстве биологических процессов важным фактором изотопного разделения является взаимодействие клетки с окружающей средой. Легкоизотопные молекулы перемещаются при обмене веществ быстрее, чем тяжелые. В то же время связь ^{12}C — ^{12}C разрывается (образуется) легче, чем ^{12}C — ^{13}C , что и приводит к избирательному потреблению разноизотопных молекул. Большая подвижность легкоизотопных молекул обуславливает и их большую активность в сложной цепи биохимического синтеза и распада.

Важную роль в разделении изотопов играют, по видимому, и реакции изотопного обмена внутри биологических систем. Биологические системы могут, очевидно, являться своеобразным катализатором изотопно-обменных реакций. Способность их расщеплять молекулы на радикалы облегчает прохождение изотопно-обменных реакций.

Совокупность всех упомянутых процессов и обуславливает изотопный эффект при микробиологических и других биологических процессах.

Бактериальная генерация метана

К настоящему времени накопилось значительное количество данных по изотопному составу углерода продуктов бактериальной переработки органического вещества. Углерод метана обогащается легким изотопом ^{12}C ($\delta^{13}\text{C}$ до $-9,0\%$), а углерод углекислоты изотопом ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$ в среднем $-1,0\%$). Это можно наблюдать как в лабораторных [2, 30, 70, 78], так и в природных условиях [2, 30, 32, 70].

Уже первые лабораторные эксперименты показали обогащение метана изотопом ^{12}C при бактериальной генерации. При выращивании метангенерирующей культуры, выделенной из глубоководного ила, на метаноле [78] содержание ^{12}C в первой порции метана было на $9,4\%$ выше, чем в метаноле, а углекислота

обогащалась изотопом ^{13}C на 1,7% по сравнению с метанолом. Дальнейшие исследования подтвердили, что в метане концентрируется изотоп ^{12}C , а в углекислоте — ^{13}C .

В 1961 г. Н. Накаи [70] выращивал метангенерирующие бактерии на метаноле и уксусной кислоте. Обогащение метана легким изотопом ^{12}C достигало 8,4%, а углекислота была обеднена изотопом ^{12}C по сравнению с исходным углеродом на 0,3—0,7%.

Нами также проводились исследования по распределению изотопов углерода при метановой ферментации. В колбу помещался ил, зараженный метангенерирующей микрофлорой. Активный ил был отобран из метантенок станции аэрации. В качестве субстрата в колбу добавлялась бумажная масса, так как содержащееся в иле органическое вещество было в значительной мере использовано бактериями. Колба-ферментер соединялась с барботером, заполненным насыщенным раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Опыт длился три недели при комнатной температуре. Образующаяся углекислота поглощалась раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Результаты исследования изотопного состава углерода после окончания опыта показали для метана $\delta^{13}\text{C} = -4,8\%$, для углекислоты $\delta^{13}\text{C} = -2,1\%$.

Метановая ферментация является одним из промышленных методов получения метана при утилизации отходов канализационной системы. Так, на станции аэрации при анаэробных условиях в специальных метантенках происходит метановое брожение массы, поступающей из отстойников канализационной системы, которая заражается метангенерирующей микрофлорой. Образующийся газ состоит из метана (60—65%), углекислоты (20—25%) и азота (5—10%). Исследование изотопного состава углерода дало следующие результаты: метан $\delta^{13}\text{C} = -5,2\%$, углекислота свободная — $\delta^{13}\text{C} = +0,2\%$, растворенные $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3 + + \text{CO}_3 - \delta^{13}\text{C} = +1,2\%$.

Картина распределения изотопов углерода такая же, как и в лабораторных опытах: обогащение CH_4 изотопом ^{12}C и CO_2 — изотопом ^{13}C .

Экспериментальные данные показывают, что углерод метана значительно обогащается легким изотопом по сравнению с углеродом исходного вещества, а углерод углекислоты — тяжелым изотопом (в среднем на 1—1,5%).

Возможности изотопного разделения при микробиологических процессах уже заложены в самом исходном субстрате. Изотопный состав углерода отдельных фракций органического вещества различен, а избирательность бактерий к определенным фракциям отчетливо проявляется и может вызвать некоторое различие изотопного состава углерода исходных и конечных продуктов. Если бы различие изотопного состава углерода продуктов жизнедеятельности бактерий определялось лишь в избирательном поглощении определенных фракций органического вещества разного изотопного состава, то оно не должно было быть более 1,0—1,5%.

Исследования показали, что в природных условиях имеет место несколько видов механизмов образования метана. Т. Койяма [64] для выяснения механизма генерации метана использовал меченные по ^{14}C уксусную кислоту ($\text{C}^*\text{H}_3\text{COOH}$ или $\text{CH}_3\text{C}^*\text{OON}$) и углекислоту (C^*O_2). Распределение радиоизотопа углерода показало следующие три основных пути образования метана:

1) декарбоксилирование: $\text{C}^*\text{H}_3\text{COON} \rightarrow \text{C}^*\text{H}_4 + \text{CO}_2 - 60\%$;

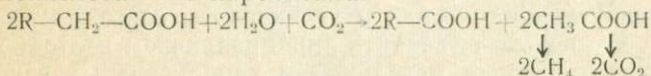
2) восстановление: $\text{C}^*\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{A} \rightarrow \text{C}^*\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{A} - 20 \div 30\%$;

3) смешанное: $\text{CH}_3\text{C}^*\text{OON} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}^*\text{O}_2$; $\text{C}^*\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{A} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{A} + \text{C}^*\text{H}_4 - 5 \div 6\%$ (A — энзим, H_2A — донатор водорода).

К. Зобелл [91] считает, что механизм образования метана зависит, кроме того, от специфических свойств отдельных групп микроорганизмов. Так, из меченной по ^{14}C уксусной кислоты одни виды бактерий образуют 82—100% при восстановлении углерода карбоксила, а другие виды бактерий дали 86—94% метана из метильной группы. Однако, К. Забелл, как и Т. Койяма [64], считает, что большая часть биогенного метана образуется при декарбоксилировании и главным образом из метильных групп органических кислот и спиртов.

Х. Баркер [46] предполагал, что в природе генерация метана может идти как в процессе декарбоксилизации низших карбоновых кислот, так и при восстановлении углекислоты. Эти реакции проходят сопряженно.

Метан (частично) образуется из метильной группы, углекислота — из карбоксила:



Ф. Абельсон и Т. Хоринг [45] при исследовании изотопного состава углерода аминокислот водорослей установили утяжеление углерода карбоксильных групп по сравнению с углеродом остальной части молекулы, содержащей атомы углерода метильных групп (табл. 8).

Подобный эффект фракционирования был обнаружен ранее [46, 64] при исследовании продуктов декарбоксилизации уксусной кислоты, меченной ^{14}C .

Если метан в основном образуется из метильных групп, а углекислота — из карбоксильных групп, то метан должен содержать больше изотопа ^{12}C , чем углекислота. Изотопный состав углерода метана и углекислоты в этом случае будет определяться изотопным составом углерода метильных и карбоксильных групп, и углерод метана будет содержать на 1,5—2,0% больше легкого изотопа углерода, чем углерод углекис-

Изотопный состав углерода глютаминовой кислоты
и продуктов ее распада [45]

Фотосинтезирующие организмы	$\delta^{13}\text{C}$, ‰		
	Глютамин- новая кислота	Карбоксил	Остаток после декарбок- сильзации
<i>Chlorella</i>	-1,87	-0,88	-2,11
<i>Onacystis</i>	-1,11	+1,17	-1,67
<i>Scenedesmus</i>	-2,26	-0,56	-2,66
<i>Chromatium</i>	-1,56	+0,22	-2,01
<i>Euglena</i>	-1,73	-0,02	-2,15

лоты. В природных условиях различие изотопного состава углерода метана и углекислоты составляет 5—7 ‰, что нельзя объяснить лишь различием изотопного состава углерода метильных и карбоксильных групп. Вероятно, одним из основных механизмов распределения изотопов углерода между метаном и углекислотой является изотопно-обменная реакция $\text{CO}_2\text{—CH}_4$, катализируемая бактериями [15, 32, 70, 71]. Обратимся к некоторым данным по изотопному составу углерода метана и углекислоты газов микробиального генезиса (табл. 9). Как видно, распределение изотопов углерода близко к равновесному в системе $\text{CO}_2\text{—CH}_4$ для этих условий [51].

Естественно, что теоретические данные не могут идеально совпадать с фактическими. Углекислота может быть не только ферментативной, она образуется также в результате других процессов. К тому же изотопный состав углерода метана и углекислоты изменяется вследствие растворения, бактериального окисления и других процессов. Но сам факт близкого к равновесному распределения изотопов углерода в ме-

Таблица 9

**Изотопный состав углерода метана и углекислоты
биохимических газов**

Место отбора пробы	Характер проявления	$\delta^{13}\text{C}$, ‰		Коэф- фици- ент раз- деления <i>K</i>
		CH_4	CO_2	
Квассапауг [74]	Озеро, иловый газ	—6,80	—2,52	1,043
Линслей	То же	—7,74	—2,06	1,057
Вононскопомук	"	—7,85	—0,68	1,072
"	"	—6,08	—1,47	1,046
Квичи	"	—5,97	—0,61	1,054
Штат Иллинойс [89]	"	—5,72	—1,52	1,042
Камская ГЭС	Газы моренных отложений	—7,42	—0,88	1,065
Западная Сибирь	Газопроявление в основании плотины	—6,1	—1,38	1,047
Сува [70]	Болото	—7,42	—1,70	1,057
Ямагата [70]	Газовое месторождение в четвертичных отложениях	—7,13	—0,9	1,062
Ниигата [70]	То же	—7,0	—0,8	1,062
Токио [70]	"	—6,84	—0,7	1,061
	"	—7,1	—0,7	1,064

Примечание. Константа изотопного обмена $\text{CO}_2\text{—CH}_4$ при 25°C составляет 1,061 [51].

тане и углекислоте требует объяснения. Если это изотопно-обменная реакция $\text{CO}_2\text{—CH}_4$, то какую роль играют здесь бактерии? Большинство исследователей считает, что при нормальных условиях (поверхность Земли) изотопный обмен углерода между метаном и углекислотой не происходит. Насыщенные углеводороды, если они не находятся в состоянии распада на радикалы, не обменивают водород с разными донорами дейтерия или такой обмен идет очень медленно; еще труднее происходит обмен углерода насыщенных

углеводородов. Имеющиеся экспериментальные данные относятся в основном к обмену водорода. Материалы по обмену углерода практически отсутствуют.

Трудный обмен водорода нельзя объяснить исключительной прочностью связи $C-H$. Энергия связи $C-H$ (87 ккал/моль) меньше, чем $Cl-H$ (103 ккал/моль) или $O-H$ (110 ккал/моль), где обмен идет мгновенно. Особенность связи $C-H$ определяется строением электронной оболочки вокруг атома углерода, которая в метане не содержит свободных (неподеленных) электронных пар. Так как углерод имеет валентность четыре, то октет его валентных электронов полностью связан с другими атомами. Именно эта особенность определяет медленный обмен водорода (а еще более трудный — углерода) в связях $C-H$. Следовательно, обмен углерода в системе CH_4-CO_2 возможен лишь в условиях, когда нарушается связь $C-H$: при повышенной температуре, ионизирующем излучении, электрическом разряде и биологических процессах. Каталитическая роль биохимических процессов в изотопном обмене CO_2-CH_4 , вероятно, сказывается в образовании свободных радикалов, вследствие чего и происходит изотопный обмен в нормальных условиях.

В биологических системах распределение изотопов углерода в карбоксильных и метильных группах органических соединений, по-видимому, также в какой-то степени регулируется изотопно-обменными реакциями. В результате сопряженных окислительно-восстановительных реакций при микробиальном разложении органического вещества с одной стороны за счет водорода и кислорода воды образуются восстановленные радикалы ($-CH_3$; $-CH_2-$; $CH=$), с другой стороны углеродные атомы окисляются с образованием карбонильных ($-CHO$; $-CO-$) и карбоксильных ($-COOH$) групп. Наиболее окисленным продуктом жизнедеятельности является углекислота, восстано-

ленным — метан. Характерно, что больше всего углерода ^{13}C содержится в углекислоте (самом окисленном соединении) и меньше всего — в метане (самом восстановленном).

Карбоксильные и метильные группы занимают среднее положение:

Углекислота — карбоксильные — метильные — метан
группы группы

→
Увеличение содержания ^{12}C и увеличение степени
восстановленности

Г. Крейг [51] рассчитал в условиях термодинамического равновесия распределение изотопов углерода в углеродистых соединениях и выявил тенденцию повышения содержания «тяжелого» изотопа ^{13}C в соединениях по мере повышения степени окисления: CH_4 , C , CO_2 , CO_3 . Очень похожая картина наблюдается и в продуктах жизнедеятельности метангенерирующих бактерий. Вероятно, изотопный обмен происходит не только между CO_2 и CH_4 , но и в более крупных молекулах. Он протекает либо внутри биологической системы (клетки), либо вне ее (при наличии определенных ферментов).

Н. Накаи [70] выдерживал ферментационную суспензию совместно с продуктами реакции в замкнутом объеме (опыт по бактериальной генерации метана) от 7 до 25 дней. За время опыта изотопный состав углерода метана $\delta^{13}\text{C}$ изменялся от $-8,43$ до $-7,06\%$, а углекислоты от $-1,8$ до $-0,9\%$. Коэффициент разделения уменьшался от 1,083 до 1,066, приближаясь к теоретическому для данных условий (1,061 при 25°C). Н. Накаи видит в этом доказательство изотопного обмена $\text{CO}_2\text{—CH}_4$.

Приведенный материал свидетельствует о том, что основным (не единственным) процессом, обуславливающим распределение изотопов углерода между ме-

таном и углекислотой при бактериальной генерации метана, является изотопно-обменная реакция $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$. Биологические процессы — это своеобразный катализатор (образование свободных радикалов), вызывающий прохождение этой реакции в природных условиях в поверхностной (и неглубокой) зоне.

Изотопное разделение при бактериальном окислении углеводов

Процессы бактериального окисления широко развиты в осадочных отложениях, особенно в приповерхностной хорошо аэрируемой зоне. Можно было ожидать, что при бактериальном окислении углеводов будет иметь место изотопный эффект. Это явление имеет важное значение для интерпретации газобиохимических аномалий в зоне гипергенеза. Сохраняют ли углеводороды изотопный состав углерода, оторвавшись от анаэробной зоны генерации и попав в приповерхностные аэробные условия? В литературе, кроме единичных публикаций [31], данные по изотопному эффекту при бактериальном окислении углеводов отсутствуют. Совместно с В. М. Богдановой и Г. А. Могилевским проведено несколько серий экспериментальных исследований по изотопному разделению при бактериальном окислении углеводов, результаты которых частично опубликованы [67].

Первые опыты (1964 г.) показали, что при бактериальном окислении метана и пропана бактерии предпочтительнее усваивают легкоизотопные молекулы, а углерод оставшихся углеводов обогащается на 0,1—0,5% изотопом ^{13}C (табл. 10). Было обнаружено, что развитие пропанооксиляющих бактерий происходит более интенсивно, и для установления некоторых особенностей разделения изотопов углерода в 1966 г. опыты проводились с пропанооксиляющими бактериями.

**Изотопный эффект при бактериальном окислении
метана и пропана**

Компоненты	$\delta^{13}\text{C}$	
	1964 г.	1965 г.
Метан:		
исходный	—4,3	—4,2
после окисления	—3,8	—4,0
Ферментативная углекислота	—	—2,5
Пропан:		
исходный	—4,2	—4,2
после окисления	—3,5	—3,3

В опытах использовалась накопительная культура пропаноокисляющих бактерий вида *Mycobacterium flavum* var. *propanicum* в атмосфере газовой смеси (5 объемов воздуха и 1 объем пропана) на жидкой среде Мюнца, не содержащей углекислоты и карбонатов, с фосфатным буфером. Инкубация проводилась в стационарных условиях при 33° С в течение 2—3 недель. Было поставлено три опыта с исходной смесью несколько различного состава:

1) газозовдушная смесь была очищена от следов CO_2 (опыт без CO_2);

2) газозовдушная смесь содержала 4,8% CO_2 с изотопным составом углерода $\delta^{13}\text{C} = -4,56\%$ (опыт с «легкой» CO_2);

3) газозовдушная смесь содержала 4,8% CO_2 с изотопным составом углерода $\delta^{13}\text{C} = +0,35\%$ (опыт с «тяжелой» CO_2).

После окончания опытов исследовался изотопный состав углерода оставшегося пропана, биомассы и CO_2 . Выделение биомассы проводилось в специальных воронках (конструкция А. П. Лисицына) на мембранных

фильтрах при вакуумировании при помощи водоструйного насоса.

Во всех трех опытах наблюдалось обогащение оставшегося после инкубации пропана углеродом ^{13}C , несмотря на слабое развитие культуры. Добавление CO_2 в исходную смесь стимулировало рост биомассы. Наибольший прирост биомассы отмечен в опыте с «легкой» CO_2 ($\delta^{13}\text{C} = -4,5\%$), минимальный — при отсутствии CO_2 . Это соответствует мнению биохимиков [16] о том, что определенная доля углекислоты в начальный период инкубации стимулирует развитие. Изотопный состав углерода образующейся углекислоты при бактериальном окислении (ферментативной) зависит от состава исходной смеси. В одном опыте в исходную смесь не вводилась углекислота, изотопный состав углерода образовавшейся ферментативной углекислоты оказался равным $-3,02\%$. В другом опыте в исходную смесь вводилась углекислота с изотопным составом углерода $-4,56\%$; изотопный состав углерода углекислоты после инкубации, являющейся смесью ферментативной и оставшейся не использованной исходной углекислоты, оказался равным $-4,10\%$, т. е. углекислота после инкубации содержала больше тяжелого изотопа углерода, чем исходная углекислота. Это объясняется разбавлением исходной углекислоты ферментативной.

Изотопный состав углерода биомассы, образующейся при инкубации, также зависит от состава исходной смеси. В опытах без углекислоты в исходной смеси и при введении углекислоты в исходную смесь с $\delta^{13}\text{C} = -4,56\%$ образовывалась биомасса с $\delta^{13}\text{C} = -3,20\%$. При введении в исходную смесь углекислоты с более тяжелым углеродом ($\delta^{13}\text{C} = -0,35\%$) образовывалась и более тяжелая биомасса ($\delta^{13}\text{C} = -2,40\%$). Микроорганизмы подтвердили общее свойство «живого» вещества отражать изотопный состав углерода среды, в которой они развива-

лись. Это свидетельствует о том, что исходная углекислота вовлекается в строительство клеточной ткани (табл. 11). Расчет, проведенный на основании изотопных данных (с тяжелой CO_2), показывает, что на построение биомассы пошло около 30% CO_2 из исходной смеси: это подтверждает данные М. Досталека [16].

Таблица 11

**Фракционирование изотопов углерода
при бактериальном окислении пропана
в различном составе исходной смеси**

Опыт	Изотопный состав углерода, $\delta^{13}\text{C}$, ‰				
	Исходная смесь		После инкубации		Био-масса
	C_3H_8	CO_2	C_3H_8	CO_2	
Без CO_2	-3,48	Нет	-3,26	-3,02	-3,20
С легкой CO_2	-3,48	-4,56	-3,22	-4,10	-3,20
С тяжелой CO_2	-3,48	+0,35	-3,07	+1,22	-2,40

С целью исследования разделения изотопов углерода в различных условиях и различными видами бактерий в 1969 г. была проведена серия из 8 опытов. Отбор наиболее активных культур произведен Г. П. Славниной, В. М. Богдановой и З. П. Телегиной.

Были отобраны четыре вида активных культур:

1) окисляющие метан культура 3—неидентифицированная, образует светло-коричневые колонии пастообразной консистенции, выделена из водной пробы и культура 8—*Pseudomonas methanica* (предположительно), колонии коричневые, морщинистые;

2) окисляющие пропан культура 15—микобактерии, образуют колонии желтого цвета, консистенция пастообразная, выделена из грунтовой воды и куль-

тура 18— *Mycobacterium rubrum*, выделена из керна.

В качестве культуральной среды использовалась жидкая минеральная среда Мюнца с фосфатным буфером. Опыты ставились на качалках и в стационарных условиях при температуре 33° С, инкубация в течение 10 дней. Объем газа на качалке 600 см³, культуральной среды — 150 мл; в стационарных условиях объем газа 1300 см³, культуральной среды — 200 мл. Газовоздушная смесь тщательно очищалась от углекислоты, использовался природный метан (98%) с содержанием тяжелых углеводородов ниже 0,01% и чистый пропан (99,9%). Возможно, высокая чистота пропана позволила получить более хорошее развитие культур по сравнению с предыдущими опытами, к которым таких строгих требований не предъявлялось. Даже визуально было заметно, что развитие бактерий на качалках проходит интенсивней, чем в стационарных условиях. Биомасса выделялась центрифугированием и определялась весовым методом. Состав газа в исходной и конечной смеси исследовался хроматографическим методом. Изотопный состав углерода измерялся в исходных и конечных газах и биомассе (табл. 12).

Во всех опытах бактерии использовали значительное количество углеводородов (от 25 до 87%). Наиболее высокое потребление метана наблюдалось в опытах на качалках (взбалтывание во время инкубации): культура 3—62% от начального количества метана, культура 8—87%, культура 15—44%, культура 18—52%. В стационарных условиях инкубации потребление метана было значительно ниже, чем на качалках. Выход биомассы на качалках был в 1,4—1,8 раза выше, чем при инкубации в стационарных условиях.

Изменение изотопного состава углерода конечного метана тем значительнее, чем больше было потребление метана. Наибольший эффект наблюдался при развитии вида *Pseudomonas methanica* на качалках. Характерно, что этот вид дал большее потребление

как на качалках, так и в стационарных условиях, чем культура 3 (неидентифицированная), и создал биомассу аномально легкую ($\delta^{13}\text{C}$ равно $-5,2$ и $-5,6\%$). Из этого следует, что изотопное фракционирование зависит как от вида бактерий, так и от условий опыта.

В опытах по бактериальному окислению метана углекислота в конечной смеси является смесью исходной и ферментативной углекислоты. Вероятно, ферментативная углекислота легкая, так как углерод углекислоты в конечной смеси значительно обогащен легким изотопом ^{12}C по сравнению с исходной углекислотой ($\delta^{13}\text{C}$ углекислоты конечной смеси колебалось от $-2,5$ до $-4,0\%$). На качалках обогащение углекислоты изотопом ^{12}C выше, чем в стационарных условиях.

В опытах по окислению пропана эффект утяжеления остаточного пропана оказался значительно ниже и независимым от условий опыта и вида бактерий. Обогащение изотопом ^{13}C углерода оставшегося пропана составляло $0,5-0,4\%$. В исходную смесь углекислота не вводилась, и в этом случае можно судить действительно о ферментативной углекислоте. Во всех опытах ферментативная углекислота легкая ($\delta^{13}\text{C}$ равно от $-2,7$ до $-4,0\%$). Эффект облегчения углерода углекислоты в зависимости от условий опыта выражен весьма определенно: на качалках углерод углекислоты легче, чем в стационарных условиях. То же самое мы наблюдали и при окислении метана. Можно сделать заключение, что изотопный состав углерода углекислоты зависит от потребления: чем больше потребление, тем выше содержание ^{12}C в углекислоте.

Меньший по сравнению с метаном эффект утяжеления пропана, вероятно, связан с молекулярным весом и числом углеродных атомов: чем больше молекулярный вес, тем меньше изотопный эффект. Воз-

Фракционирование изотопов углерода при бактериальном окислении метана и пропана в различных условиях инкубации

[illegible]

(предположительно)	С мг вес, % $\delta^{13}\text{C}$, %	132 79 -5,2	— — —	35 21 -0,2	80 43 -3,8	— — —	44 31,5 -2,9	14 8,4 -5,6	Стационарные	40
Пропанокисляющие Культура 15—микобактерии	С, мг вес, % $\delta^{13}\text{C}$, %	— — —	187 100 -3,64	— — —	— — —	105 56,1 -3,2	16 8,6 -4,0	23 12,3 -3,1	На качалке	44
	С, мг вес, % $\delta^{13}\text{C}$, %	— — —	346 100 -3,64	— — —	— — —	261 75,4 -3,2	25 7,2 -2,9	17 4,9 -3,6	Стационарные	25
Культура 18— <i>Mycobacterium rubrum</i>	С, мг вес, % $\delta^{13}\text{C}$, %	— — —	186 100 -3,64	— — —	— — —	90 48,4 -3,1	15 8,6 -3,1	21 11,3 -3,8	На качалке	52
	С, мг вес, % $\delta^{13}\text{C}$, %	— — —	338 100 3,64	— — —	— — —	227 67,2 -3,2	18 5,3 -2,7	12 3,6 -3,3	Стационарные	33

можно, на более тяжелых углеводородах (бутан, пентан) изотопный эффект будет еще меньше.

Изотопная индивидуализация пропаноокисляющих видов бактерий выражена в биомассе не так отчетливо, как у метаноокисляющих видов. Для микобактерий (культура 15) $\delta^{13}\text{C}$ биомассы равна $-3,1$ и $-3,6\%$, а для *Mycobacterium rubrum* (культура 18) $-3,3$ и

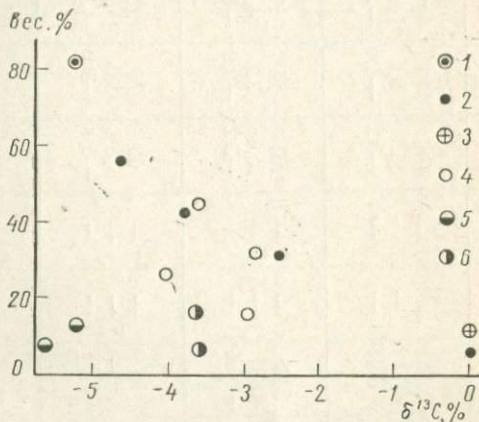


Рис. 3. Зависимость изменения изотопного состава углерода метана, углекислоты и биомассы от интенсивности развития бактерий

1 — метан исходный; 2 — метан в конце опытов; 3 — углекислота исходная; 4 — углекислота в конце опытов; 5 — биомасса *Pseudomonas methanica*; 6 — биомасса неидентифицированной культуры

$-3,8\%$. Данные по окислению метана приведены на рис. 3. Распределение изотопов углерода между метаном и углекислотой при бактериальном окислении углеводородов не соответствует изотопно-обменной реакции $\text{CO}_2\text{—CH}_4$. Более того, в некоторых опытах в углекислоте содержание изотопа ^{12}C было выше, чем

в метане. Следовательно, можно говорить, что при бактериальном окислении углеводов изотопно-обменная реакция $\text{CO}_2\text{—CH}_4$ не идет. Вероятно, ей способствуют не любые биохимические процессы. При бактериальном окислении углеводов метан является субстратом и потребляется бактериями; он подвергается деструкции (а не синтезируется) и не является продуктом реакции, как углекислота. В случае метангенерирующих процессов и метан и углекислота являются конечными продуктами и совместно находятся в клетке. По-видимому, благодаря этому и происходит изотопно-обменная реакция при метангенерирующих процессах.

Необходимо отметить особенность изотопного состава углерода углекислоты продуктов бактериального окисления углеводов: углерод углекислоты процессов бактериального окисления значительно легче углерода углекислоты метангенерирующих процессов. Необходимо отметить, что процессы бактериальной генерации и окисления тесно связаны и часто разделить их крайне затруднительно. Различие изотопного состава углерода углекислоты процессов бактериальной генерации и окисления углеводов можно использовать для выяснения условий и направленности протекающего процесса.

Выявленный эффект утяжеления углерода углеводов при бактериальном окислении широко распространен в природе, особенно в зоне аэрации. Его важно учитывать при определении природы газобиохимических аномалий. Немалую роль, вероятно, играют процессы бактериального окисления углеводов при образовании легких известняков в месторождениях самородной серы. По-видимому, легкая углекислота, генерирующаяся при окислении углеводов, и образует изотопно-легкие известняки.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА УГЛЕВОДОРОДОВ ГАЗОПРОЯВЛЕНИЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ГЕОЛОГИЧЕСКИ МОЛОДЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Болотные (иловые) газы

В 1960 г. американские исследователи [73] получили первые данные по изотопному составу углерода иловых озерных газов и использовали их для решения лимнологических задач.

В СССР первые данные по изотопному составу углерода болотных газов были получены в 1964 г. [2]. В дальнейшем нами исследовались болотные газы различных районов страны (табл. 13).

Изотопный состав углерода метана, как видно из табл. 13, не зависит от его содержания. Не наблюдается четкой зависимости изотопного состава углерода метана от физико-географических особенностей места отбора проб. Связать колебания изотопного состава углерода метана с лимнологическими особенностями водоемов и болот не удалось, хотя отбор проводился как из типичных болот, так и из заболоченных участков рек, из пресных и солоноватых водоемов.

На изотопный состав углерода метана и углекислоты влияют главным образом условия жизнедеятельности метангенерирующих микроорганизмов, режим водоема, от которого зависит степень аэрации илов, и в какой-то мере характер органического субстрата.

При рассмотрении экологического состава микрофлоры, населяющей илы современных водоемов, обнаруживается наличие разнородных групп бактерий, находящихся в сложной симбиозной связи. Соотношение интенсивностей развития этих групп зависит от лимнологических особенностей водоемов и претерпевает сезонные колебания. Наряду с метангенерирующими бактериями в илах присутствуют группы углеводородокисляющих бактерий. Их содержание может

**Изотопный состав углерода метана
и углекислоты иловых (болотных) газов**

Место отбора пробы	Глубина отбора, м	Содержание, %		$\delta^{13}\text{C}$, ‰	
		CH_4	CO_2	CH_4	CO_2
Озера и болота					
Квассапауг [74]	От- мель	7,7	2,0	—6,22	—
То же	"	43,9	2,16	—6,80	—2,52
Квонипауг [74]	"	30,7	1,60	—5,89	—
Линслей [74]	"	2,78	0,58	—6,56	—
То же	"	65,2	0,38	—7,74	—2,06
"	"	71,5	1,17	—7,75	—0,72
Вононскопомук [74]	"	74,1	2,4	—6,08	—1,47
То же	"	77,7	5,54	—5,97	—0,61
Квичи [74]	"	35,2	0,91	—	—0,42
То же	"	61,7	0,71	—5,72	—1,52
14 км западнее Шауляя	"	55,39	—	7,30	—
6 км северо-западнее Шауляя	0,5	46,56	—	—6,40	—
Рогану, Латвия	0,8	10,86	—	—5,80	—
То же	0,4	11,46	—	—5,20	—
Ленинградская область	0,7	66,68	—	—5,20	—
То же	0,4	—	—	—6,50	—
Московская область	0,4	70,50	—	—5,80	—
То же	0,4	40,28	—	—6,30	—
"	0,5	19,13	—	—6,20	—
Краснодарский край	0,5	—	—	—6,60	—
Западная Сибирь	—	38,90	—	—7,40	—
77 км южнее г. Астрахани	0,4	55,04	2,1	—6,85	—2,32
Ручьи и заболоченные берега рек					
Калининская область	1,0	64,68	—	—6,80	—
Берег Волги	0,4	57,32	—	—6,60	—
То же	1,0	—	—	—6,30	—
Залив Волги	0,5	39,52	—	—5,80	—
Коми АССР, р. Крохаль	0,4	12,91	—	—7,00	—

Место отбора пробы	Глубина отбора, м	Содержание, %		$\delta^{13}\text{C}$, ‰	
		CH_4	CO_2	CH_4	CO_2
Устье р. Пшады, впадающей в Черное море	0,7	65,00	—	—5,80	—
Пермская область, пойма р. Камы	1,0	76,40	—	—6,90	—
Дельта Волги	0,5	54,7	4,32	—6,14	—3,60
То же	1,0	12,1	0,91	—5,92	—1,72
Дельта Волги, протока Кигач	0,6	55,44	—	—6,08	—
Дельта Волги, ручей	0,7	63,84	5,74	—6,59	—2,80
Азовское море, Курчанский лиман	1,0	34,50	—	—5,60	—
То же	0,7	—	—	—6,30	—
„	1,0	79,30	—	—7,40	—

доходить до 1 млн. на 1 г ила. В некоторые периоды года в илах углеводородоокисляющие бактерии по количеству сопоставимы (а иногда и преобладают) с бактериями, генерирующими метан. Изотопный состав углерода метана и углекислоты болотных газов обусловлен взаимодействием процессов бактериальной генерации и окисления углеводородов.

Газопроявления в основании гидросооружений (на примере Камской ГЭС)

При строительстве гидротехнических сооружений значительные площади покрываются бетоном. Эти перекрытия являются непроницаемыми крышками для газов, генерируемых в нижележащей осадочной толще, а также экраном для миграционного потока с глубины. Это — своеобразная геологическая модель для изучения процессов современного образования и

накопления газов. Знание природы этих газопроявлений имеет практическое значение для изыскания средств борьбы с вредными последствиями этих явлений.

На многих гидроэлектростанциях вскоре после заполнения водохранилищ под бетонными основаниями обнаруживаются богатые метаном газы. Газопроявления отмечены на Днепрогэсе, Каховской, Кременчугской, Волгоградской, Куйбышевской, Рыбинской, Камской и других гидроэлектростанциях [22].

Газопроявления в основаниях плотин имеют общие черты: локальное распространение по площади, периодическое увеличение концентрации газа в водном растворе, колебание химического состава. Истечения газа, нередко очень бурные, происходят из напорных скважин подземных галерей в виде газифицированных вод и струй сухого газа. Они непродолжительны, но возобновляются с определенной закономерностью. Состав газа изменяется от «чистого» метанового (90% CH_4 и выше) до азотного (до 98%) или водородного (до 97%) при малом содержании тяжелых углеводородов. Отмеченные особенности газовых проявлений под плотинами тесно связаны с изменением гидростатического давления в пьезометрической сети, вызываемым колебанием уровня воды в водохранилище и падением давления вдоль фильтрационного потока под сооружением. Вследствие этого объемы спонтанно выделяющихся газов в различных частях плотин отличаются весьма заметно.

Газопроявления не зависят от литологических особенностей и возраста отложений естественного основания плотины [22]. Локальные скопления газа всюду сопровождаются явлениями восстановления сульфатов в подземных водах, несущих метановый газ, и накоплением в них бикарбонатов. Это объясняется восстановительной обстановкой и повышенным содержанием углекислоты. Все эти данные позволили

сделать предположение, что газы возникают при микробиологическом разложении органического вещества под основанием плотины.

С целью определения природы этого интересного явления нами совместно с А. М. Кузнецовым были изучены особенности химического состава газа и сопутствующих вод, а также изотопный состав углерода метана и углекислоты газопроявлений основания плотины Камской ГЭС.

На Камской ГЭС газопроявления замечены через два года после заполнения водохранилища и фиксируются в течение десяти лет. Газ поступает из трещиноватых пород, являющихся естественным ложем плотины (мергели и доломиты соликамской толщи, богатой гипсом и ангидритом, мощность 20 м). Он выделяется в пьезометрах, расположенных на понуре в полосе длиной 170 м и шириной 150 м. В середине полосы газ обогащен метаном (до 87,4%), а по краям — азотом. Метановый газ истекает обычно после небольшого сброса воды сухой струей в течение 5—15 мин. Затем изливается газированная вода невысокой солености. Сухой газ выделяется через каждые 15—30 дней. При этом в зимний период его выделяется больше, чем в летний.

В нижней части соликамской толщи, глубже 30 м от пола потерны, свободного газа не обнаружено. Газовый фактор подземных вод на таких глубинах не превышает 1—2 мл/л. Газ в основном содержит азот и небольшое количество метана. Газовая фаза такого же состава обнаружена в некоторых скважинах вне контура бетонного основания. Эти особенности указывают на разную природу газа верхней и нижней частей соликамской толщи. Некоторые данные химического состава сухого газа для пьезометров 200 и 199, расположенных в центральной части понура, приведены в табл. 14. Состав газов в этих точках изменяется со временем. Фильтры пьезометров выходят в

**Химический состав газовыделений
в основании Камской ГЭС**

Пьезометр	Глубина от пола потерны, м	Содержание, %				
		CH ₄	ТУ	N ₂ (+ред.)	CO ₂ (+H ₂ S)	H ₂
200	1	79,9	2,0	15,9	2,0	0,2
199	16	70,7	0,0	25,2	4,2	He опр.
205	38	7,7	0,0	91,7	0,6	"

верхнюю часть соликамской толщи. Для сравнения приведен состав газа, растворенного в водах нижней части той же толщи (пьезометр 205), отделенной от верхней непроницаемой пачкой мергелей и доломитов. Состав газа в этом пьезометре при минимальном газовом факторе мало изменяется во времени.

Подземные воды соликамской толщи в общем богаты сульфатами и состав их со временем изменяется незначительно. Однако в границах ареала распространения скоплений газа в верхней части толщи за пять лет резко снизилось содержание сульфатов, увеличилась концентрация бикарбонатов. Некоторые показатели, характеризующие изменения состава вод за этот период и природу процессов, связанных с накоплением метана в толще, приведены в табл. 15.

Результаты определения изотопного состава углерода метана, CO₂ и суммы растворенных CO₂ + HCO₃' + CO₃" приводятся в табл. 16 (отбор в течение 3 лет).

Как видно из табл. 16, углерод метана значительно обогащен изотопом ¹²C, что характерно для газов бактериального генезиса. Колебания изотопного состава углерода в течение трехлетних наблюдений незначительны. В углубленном пьезометре 199 наблюда-

Таблица 15

Изменение химического состава вод во времени

Пьезометр	Глубина от пола потерны, м	Объем газа, л	Минерализация, г/л	рН	Содержание, мг-экв/л	
					SO ²⁺ ₄	HCO ⁺ ₃
200	1	55	2,0→0,8	7,2→6,7	50→0	4,4→16,1
199	16	80	3,0→0,9	7,1→6,5	54→0	3,8→15,1
205	38	0,3	9,0	7,2	75	2,5

Таблица 16

Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$, %) газопроявлений в основании плотины Камской ГЭС

Пьезометр	Глубина от пола потерны, м	Декабрь 1964 г.		Апрель 1965 г.		Август 1966 г.			Содержание метана, %
		CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	раств. карбонаты	
200	1	-5,8	-1,2	-6,0	-1,4	-6,0	-1,2	+0,2	79,8
199	16	-6,6	-1,3	-6,1	-1,8	-6,3	—	—	70,7

ется небольшое облегчение углерода метана по сравнению с пьезометром 200, что, вероятно, объясняется некоторым различием условий генерации. Близкие значения $\delta^{13}\text{C}$ были получены и для углерода метана илового газа заболоченных водоемов вблизи плотины Камской ГЭС ($-6,9$ и $-6,6\%$).

Углерод свободной CO₂ значительно «тяжелее» углерода метана: $\delta^{13}\text{C}$ равно от $-1,2$ до $-1,8\%$. Эти величины близки к значениям, характерным для ферментативной CO₂, образующейся при анаэробной

бактериальной генерации метана. Углекислота, возможно, содержала больше ^{13}C , о чем свидетельствует изотопный состав углерода суммы растворенных $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3' + \text{CO}_3''$ ($\delta^{13}\text{C} = +0,2\%$). В этой сумме подавляющей формой является HCO_3' . Изотопный состав углерода свободной CO_2 близок к изотопно-обменному равновесию с бикарбонатами.

Значение констант изотопного равновесия для CH_4 и CO_2 несколько отличается ($K = 1,049 \div 1,057$) от теоретически рассчитанной константы изотопно-обменного равновесия для этих условий $K = 1,061$ [51]. Это можно объяснить некоторым облегчением углерода свободной CO_2 вследствие избирательного растворения молекул $^{13}\text{CO}_2$, а также за счет примеси изотопно более легкой углекислоты, образующейся при окислении органического вещества.

Таким образом, изотопный состав углерода газопроявлений плотины Камской ГЭС свидетельствует о биогенном характере этих явлений. Активность метан-генерирующей микрофлоры была подтверждена бактериальным анализом пробы воды из пьезометра 200. Источником питания для микроорганизмов является органическое вещество фильтров и гидроизоляционных материалов, а также органическое вещество естественного ложа плотины.

Указанная выше динамика изменения химического состава вод связана также с микробиологическими процессами, и углекислота, образующаяся при генерации, вызывает резкое увеличение содержания бикарбонатов в растворе.

Подпочвенные газы

С целью исследования изотопного состава углерода метана, углекислоты и карбонатов в подпочвенной зоне нами были проведены работы на Кошелевской структуре (Украина).

Кошелевская структура является непродуктивной в отношении нефтегазоносности. Однако при газобиохимической съемке в некоторых мелких скважинах (до 15 м) при дегазации грунтовых проб обнаружены значительные количества метана (до 10%). Как показали полевые исследования, метан образуется в результате бактериальной генерации, которой благоприятствуют морфологические особенности рельефа — высокий уровень грунтовых вод, связанный с близостью поймы р. Десны. Местами грунтовые воды в понижениях рельефа образуют заболоченные участки.

По профилю через структуру было пробурено 5 неглубоких шнековых скважин, из которых отобраны пробы газа на разных глубинах. Зона генерации метана представляет собой довольно однородную толщу глин от темно-серого до черного цвета с фиолетовым оттенком, богатых органическим веществом. Глины прослеживаются по всем скважинам, имеют разную мощность и залегают на разных глубинах (от 7 до 12 м) ниже уровня грунтовых вод, являясь водупором. Под глинами залегает песок-плавун. Верхняя часть подпочвенной зоны представлена окисленными литологическими разностями: желтые и светло-желтые супеси и суглинки, песчанистые глины со стяжениями ржавого цвета, что позволяет выделить ее как зону окисления. С глубиной зона окисления постепенно переходит в восстановительную зону (вплоть до черных глин), что отмечается плавной сменой цветовой характеристики. Указанная зональность схематически показана на рис. 4. Химический состав газов и изотопный состав углерода метана, углекислоты, а также содержание карбонатов и органического вещества приведены в табл. 17. Здесь, кроме того, даны сведения об интенсивности развития метанооксиляющих бактерий.

Зона генерации отмечается высоким содержанием метана и отсутствием метанооксиляющих бактерий.

Таблица 17

**Изотопный состав углерода углеродсодержащих компонентов подпочвенной зоны
Кошелевской структуры**

Номер скважины	Глубина, м	Породы	Содержание, %		$\delta^{13}\text{C}$, ‰		$\text{C}_{\text{карб}}$, вес. %	$\text{C}_{\text{орг}}$, вес. %	Количество метаноокси- ляющих бактерий, усл. ед.
			CO_2	CH_4	CO_2	CH_4			
		Песок:							
2	1,5	среднезернистый . .	2,0	0,034	—	—3,00	—	0,12	80
1	1,5	желтый	1,1	0,09	—2,34	—4,80	0,06	0,08	80
		Глина:							
1	4,5	серая песчанистая	1,6	0,04	—2,34	—5,35	0,36	—	40
1	6,0	серая	2,9	0,13	—2,16	—5,84	0,83	1,9	0
1	7,5	черная	3,8	1,88	—2,30	—7,20	0,75	1,97	0
16	7,5	"	3,3	1,60	—2,40	—7,40	—	—	0
		Песок:							
15	3,0	желтый	1,3	0,002	—	—	—	—	0
15	4,5	серый глинистый . .	2,9	0,004	—	—	—	—	0
15	7,5	"	1,6	0,02	—	—	—	—	0

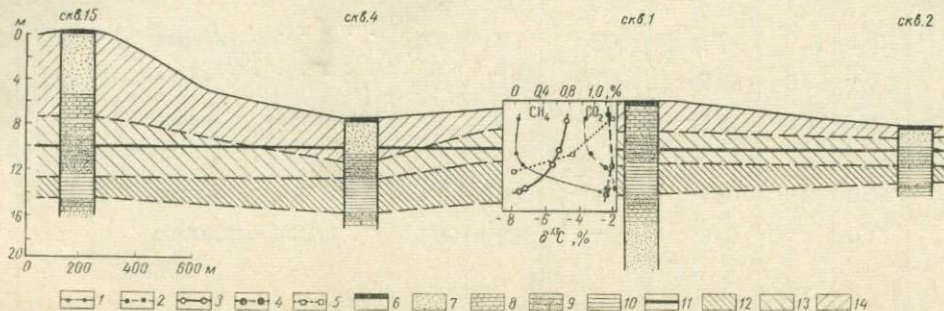


Рис. 4. Геохимические особенности подпочвенной зоны Кошелевской структуры

1 — содержание метана; 2 — содержание углекислоты; 3 — изотопный состав углерода метана; 4 — изотопный состав углерода углекислоты; 5 — развитие метаноокисляющих бактерий; 6 — почвенный слой; 7 — песок; 8 — глинистый песок; 9 — песчаная глина; 10 — глина; 11 — уровень грунтовых вод; 12 — зона генерации метана; 13 — переходная зона; 14 — зона окисления метана

Изотопный состав углерода метана типичен для газов бактериального генезиса (на глубине 7,5 м $\delta^{13}\text{C}$ равно $-7,2$ и $7,4\%$). В вышележащих горизонтах наблюдается не только уменьшение содержания метана, но и изменение его изотопного состава: на глубине 6 м $\delta^{13}\text{C} = -5,8\%$; на глубине 4,5 м $\delta^{13}\text{C} = -5,35\%$; на глубине 1,5 м $\delta^{13}\text{C} = -4,8\%$. Наиболее значительное обогащение углерода метана изотопом ^{13}C обнаружилось в пробе верхнего подпочвенного слоя в скв. 2, где $\delta^{13}\text{C} = -3,0\%$. Ближе к поверхности отмечается повышение интенсивности развития метанооксиляющих бактерий. Таким образом, при переходе от зоны генерации (восстановительная) к зоне окисления происходит изменение изотопного состава углерода метана, постепенное обогащение его изотопом ^{13}C вверх по разрезу. Это явление ранее не отмечалось. Лишь при анализе данных по урановому месторождению Газ Хилл (США) упоминалось о возможности такого явления [49].

Увеличение содержания изотопа ^{13}C в метане вверх по разрезу от зоны генерации объясняется бактериальным окислением его при миграции от зоны генерации к поверхности. Как было показано опытами, при бактериальном окислении бактерии предпочитают усваивать легконзотопные молекулы метана, а оставшийся метан обогащается тяжелым изотопом ^{13}C , что мы и наблюдаем вверх по разрезу.

Изотопный состав углерода CO_2 подпочвенной зоны $\delta^{13}\text{C}$ — от $-2,16$ до $-2,40\%$, т. е. несколько тяжелее среднего изотопного состава углерода почвенной углекислоты [13, 48], но «легче» углерода углекислоты, образующейся при бактериальной генерации метана. Вероятно, углекислота подпочвенной зоны Кошелевской структуры является смесью углекислоты, образующейся при окислении органического вещества, при бактериальном окислении метана, и углекислоты, являющейся результатом метановой генерации.

Содержание свободной углекислоты в исследованных пробах колебалось от 1,1 до 3,8%. Определенной закономерности в ее распределении по разрезу не замечено, наблюдается тенденция увеличения содержания к зоне генерации.

Изотопный состав углерода карбонатов подпочвенной зоны $\delta^{13}\text{C}$ колеблется от $-0,54$ до $-1,65\%$. Повышенная карбонатность и содержание изотопа ^{12}C приурочены к восстановительной зоне, к глинам, богатым органическим веществом (зона генерации). Карбонаты, вероятно, образуются за счет связывания углекислоты подпочвенной зоны.

Газы морен, неоген-палеогеновых и четвертичных отложений

Моренные газы отличаются самым высоким содержанием изотопа ^{12}C ($\delta^{13}\text{C}$ до $-9,7\%$) в природе.

В работе Г. Вассербурга и др. [89] приведены данные по изотопному составу углерода метана и углекислоты, так называемых гляциально-дрифтовых газов штата Иллинойс (США). Эти газы образовались при разложении органического вещества захороненных болот, почвы и богатых органическим веществом алевритов, которые были отложены как моренные образования в межледниковую стадию. Значения $\delta^{13}\text{C}$ этих газов достигают $-8,44\%$. Газы моренных отложений Прибалтики, исследованные нами, отличаются самым значительным обогащением метана легким изотопом — до $-9,69\%$, для аналогичных проявлений в Приозерском районе под Ленинградом $\delta^{13}\text{C} = -6,84\%$ [17]. Данные по изотопному составу моренных газов свидетельствуют о биохимической природе метана этих газопоявлений. Результаты изотопного анализа углерода метана моренных газов приведены в табл. 18.

Таблица 18

**Изотопный состав углерода моренных газопроявлений (гляциально-дрифтовые газы)
штата Иллинойс (США) и Ленинградской области (СССР)**

Место взятия пробы	Литология и возраст отложений	Глубина отбора, м	Содержание, %		$\delta^{13}\text{C}$, ‰	
			CH_4	CO_2	CH_4	CO_2
Приозерье [17]	Моренные глины и пески четвертичного возраста	—	—	—	—6,84	—
Бологое:						
скв. 1		—	—	—	—9,67	—
скв. 1ж		—	—	—	—9,69	—
скв. 3		—	—	—	—8,94	—
Мак Лин [90]	Гляциальные образования четвертичного возраста	47—54	89	0,3	—7,56	—1,13
Чампион [90]		31	84	2,5	—7,16	—1,02
Мак Лин [90]	То же	40	84	3,0	—7,50	—0,79
Макон [90]	"	32	86	3,0	—7,48	—0,59
Бьюра [90]	"	75	87	—	—8,44	—

Как отмечалось выше, газы ряда озерных и прибрежно-морских фаций неоген-палеогенового и четвертичного возраста Японии считаются захороненными болотными газами — продуктами бактериального разложения органического вещества. Бактериальная генерация, возможно, продолжается и в настоящее время. Образовавшийся газ растворялся в сопутствующих водах и при благоприятных геологических условиях накапливался в ловушках. Н. Накаи [70], исследовавший изотопный состав углерода метана, уголекислоты и растворенного органического вещества этих месторождений, обнаружил вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ от $-6,55$ до $-7,47\%$ в углероде метана и от $+0,35$ до $-1,12\%$ в углероде уголекислоты. Анализ растворенного органического вещества показал четкое различие изотопного состава углерода: в пресноводных фациях $\delta^{13}\text{C} = -2,85\%$, а в прибрежно-морских $\delta^{13}\text{C} = -1,63\%$. Однако такое различие изотопного состава углерода органического вещества не отразилось на изотопном составе углерода продуктов его бактериальной переработки — углерода метана и уголекислоты. Данные по изотопному составу углерода газов японских месторождений приведены в табл. 19.

В СССР определен изотопный состав углерода метана Аккуловско-Базайского месторождения (Северное Приаралье) [1]. Залежь расположена в верхнеэоценовых отложениях на глубине 320—350 м. Разрез в пределах структуры характеризуется сменой континентальных и прибрежных фаций глубоководными морскими. Гидрогеологические исследования показали, что воды верхнеэоценовых отложений метаморфизованы и продолжительное время взаимодействуют с водовмещающими породами и газами в восстановительной обстановке. Газонасыщенность вод 619—692 см³/л, преобладает в них метан (92—94,6%), содержание тяжелых углеводородов не более 0,23%, азота (преимущественно биогенного) 2,5—5,7%, угле-

Характеристика газовых месторождений Японии [70]

Месторожде- ние	Глубина отбора пробы, м	Возраст породы	Фации	Температура воды, °C	pH	Газосодержа- ние, мл/л		Изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$, ‰		
						CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	C _{орг}
Сува	149	Четвертичный	Пресноводные Озерные	21,0	7,1	304	24,0	—6,85	—0,97	—
	197	"		17,5	6,8	47,2	2,18	—7,41	—0,84	—
Яма- гата	91	"	"	18,7	6,2	1460	195	—6,55	+0,20	—2,80
	100			17,2	6,9	121	5,31	—6,95	—1,19	—2,96
	137			19,6	7,1	30,2	0,13	—7,47	—0,85	—2,84
	145			16,2	6,7	325	27,9	—7,47	—0,36	—2,79
Нии- гата	197	Плиоцен-плейсто- ценовый	Чередование мелководно- морских с озерными	20,8	7,1	389	182	—6,82	—0,58	—
	369	То же		25,4	6,9	613	24,1	—6,84	—0,58	—
	579	"		30,7	7,3	759	18,7	—6,76	—0,45	—
	1038	"		45,3	7,3	928	0,54	—6,95	—1,22	—
Токио	550	Плиоценовый	Морские	25,8	7,8	645	12,4	—7,48	—1,01	—1,66
	613	"		27,0	7,8	812	11,5	—6,95	—0,65	—1,58
	730	"		30,6	7,7	823	13,8	—6,77	—0,47	—1,71

кислоты 2,5—2,7%. Геологические данные свидетельствуют о том, что воды эоценовых отложений способствуют формированию и сохранению газовых залежей. Такие условия вполне благоприятны для образования и сохранения биохимических газов. Это подтверждается и изотопным составом углерода метана (табл. 20).

Т а б л и ц а 20

**Состав газов Аккуловско-Базайской залежи
(Северное Приаралье) [1]**

Номер скважины	Средняя глубина залегания продуктивного горизонта, м	Химический состав пробы, %			Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$, ‰
		CH_4	C_2H_6	CO_2	CH_4
Г-11	330	—	—	—	—7,20
Г-4	332	94,3	0,15	1,4	—6,81
Г-7	334	95,5	0,20	0,9	—7,00
К-10	345	—	—	—	—6,78
К-10	350	—	—	—	—6,83
Г-8	345	92,0	0,22	1,6	—6,77
Г-8	340	—	—	—	—6,82
К-21	355	—	—	—	—7,21
К-22	383	—	—	—	—6,62
Г-1	476	93,3	0,23	2,5	—6,36

В. П. Авров и Э. М. Галимов [1] считают, что процессы биохимической генерации газа имели место не только в приповерхностных условиях нахождения осадка (образование иловых газов в водоемах — бассейнах седиментации), но и продолжались при захоронении и погружении осадков. Иначе трудно объяснить формирование в таких условиях залежи с запасами в несколько миллиардов кубических метров газа, т. е. они делают такой же вывод, как Н. Накаи [70, 71] для японских газовых месторождений.

Наши данные (табл. 21), полученные при исследовании изотопного состава углерода метана, растворенного в пластовых водах апшерона Прикаспийской впадины (Олейниковское месторождение), продуктивных пластов неоген-палеогенового возраста Северо-Ставропольского и Расшеватского месторождений и Синебугровской площади, также показали значительное обогащение его легким изотопом ^{12}C ($\delta^{13}\text{C}$ до $-8,4\%$).

У. Коломбо и др. [50] считают, что в газах южной и центральной частей Италии, вероятно, значительная доля принадлежит метану бактериального происхождения. Он выдвигает следующую гипотезу происхождения метана газовых месторождений. Изотопически легкий метан является продуктом бактериального генезиса, образовавшимся при микробиальном разложении органического вещества. Колебания изотопного состава углерода такого метана связаны с изотопным составом органического вещества и непостоянством изотопного фракционирования во времени. Изотопически более тяжелый метан образовался в результате химических процессов, связанных с воздействием на органическое вещество температуры, давления и катализаторов. Изотопный состав углерода метана месторождений Италии, исследованных У. Коломбо и его сотрудниками [50], колеблется от $-3,78$ до $-6,80\%$. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по изотопному составу углерода метана неглубоко залегающих в четвертичных отложениях месторождений дельты и долины р. По (Северная Италия), которые имеют явно биохимическую природу. Концепция У. Коломбо и его сотрудников нам кажется наиболее правильной, важно и то, что она основана на изотопных данных.

Таким образом, специфичность изотопного состава бактериального природного метана подчеркивается многими исследователями и подтверждается получен-

**Изотопный состав углерода метана газов
биохимического происхождения
из современных и геологически молодых отложений**

Характер и местонахождение газопоявлений	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Иловые газы различных заболоченных и проточных водоемов СССР	(-5,2)—(-7,4)
Иловые газы озер, штат Иллинойс, США [74]	(-5,72)—(-8,02)
Газопоявления в основании плотины Камской ГЭС	(-5,8)—(-6,6)
Моренные газы, Ленинградская область, Приозерье [17]	-6,84
Моренные газы, Бологое	(-8,94)—(-9,69)
Гляциально-дрифтовые (моренные) газы Северной Америки [89]	(-7,16)—(-8,44)
Газовые месторождения неоген-палеогеновых и четвертичных отложений Японии [70]	(-6,55)—(-7,48)
Аккуловско-Базайская залежь в неоген-палеогеновых отложениях, Северное Приаралье [1]	(-6,24)—(-7,36)
Зона подпочвенной генерации метана, Кошелевская площадь, УССР	-7,4
Растворенный газ апшеронских отложений Прикаспийской впадины, Олейниковская площадь	-8,4
Северо-Ставропольское месторождение в хадумских отложениях	-6,87
Расшеватское месторождение в хадумских отложениях	-7,10
Синебугровское месторождение в майкопских отложениях (Ставропольский край)	-7,37

— ным нами значительным фактическим материалом. Следовательно, имеются предпосылки практического использования изотопных данных для решения геологических задач.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В УГЛЕВОДОРОДАХ ОСАДОЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

В природе образование углеводородов происходит в результате сложных органических и неорганических процессов, причем и в самих этих процессах оно может протекать различными путями. Биогенные углеводороды могут генерироваться как вследствие жизнедеятельности организмов (бактериальные процессы) в приповерхностных слоях земной коры, так и при разложении растительных и животных остатков в более глубоких слоях. Процессы образования углеводородов находят отражение в изотопном составе генерируемых углеводородов. Изотопный состав углерода углеводородов (в частности метана) можно использовать для выяснения их генетической природы. Пределы колебаний изотопного состава углерода метана углеводородных газов различных генетических групп достаточно определены [2, 23, 30, 31] и позволяют рассматривать природу этого явления в связи с особенностями образования газов (табл. 22).

Углеводороды осадочной оболочки генерируются при различных процессах преобразования органического вещества. В зависимости от характера этих процессов образуются углеводороды определенного изотопного состава углерода.

Как уже отмечалось, наибольшее изотопное фракционирование происходит при биохимическом разложении органического вещества. Наиболее интенсивно эти процессы проявляются в верхней части осадочной толщи на глубинах до 800—1000 м. Преобразование

**Изотопный состав углерода метана
различных генетических групп природных газов**

Газы	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Газы горячих источников, фумарол, магматических пород	(—0,5)—(—3,0)
Газы нефтегазовых месторождений	(—3,0)—(—5,5)
Газы биохимического происхождения	(—5,0)—(—9,7)

органического вещества в условиях повышенных температуры и давления (термокаталитические процессы) сопровождается значительно меньшим, чем при биохимических процессах, разделением изотопов углерода. Это приводит к тому, что углерод биохимического метана значительно обогащается легким изотопом по сравнению с углеродом метана термокаталитического генезиса.

Зональность процессов преобразования органического вещества осадочных пород находит отражение и в определенной зональности изотопного состава углерода метана. По изотопному составу углерода метана, отражающему характер процессов преобразования органического вещества, можно выделить следующие зоны: биохимическую, переходную и термокаталитическую.

Биохимическая зона

При поверхностных условиях и неглубоком залегании осадков (до 800—1000 м) преобразование органического вещества идет при активном участии биохимических процессов. В результате сложных биохимических процессов разложения органического вещества генерируются так называемые биохимические газы —

азотно-метановые, метановые, углекисло-метановые. Характерной особенностью этих газов является практически полное отсутствие гомологов метана. При благоприятных геологических условиях в неоген-палеогеновых и четвертичных отложениях могут образоваться значительные (до промышленных) скопления метана.

Детально биохимические процессы разложения органического вещества и изотопный состав углерода метана и углекислоты биохимического генезиса были рассмотрены выше и здесь мы отметим лишь основные положения.

Характерной особенностью биохимического метана является самое высокое содержание изотопа ^{12}C ($\delta^{13}\text{C}$ — до $-9,7$) по сравнению с метаном другого генезиса. Значительное обогащение углерода метана биохимического генезиса легким изотопом углерода наблюдалось как в лабораторных экспериментах, так и в природных условиях. Было высказано предположение, что повышенное содержание изотопа ^{12}C в метане обязано изотопно-обменной реакции $\text{CO}_2\text{—CH}_4$, катализируемой бактериями [15, 32, 70, 71]. В результате этой реакции метан обогащается изотопом ^{12}C , а углекислота изотопом ^{13}C .

Наряду с генерацией углеводородов в верхней части осадочной толщи интенсивно идут процессы биохимического окисления, особенно в приповерхностной аэробной зоне. При бактериальном окислении наблюдается значительное фракционирование изотопов углерода. Как показали рассмотренные выше экспериментальные исследования, бактерии предпочитают усваивать легкоизотопные молекулы, и остаточные углеводороды обогащаются тяжелым изотопом углерода. Эффект утяжеления углерода углеводородов, оставшихся после бактериального окисления, значителен и достигает для метана 5%, а для пропана 0,5%, что необходимо учитывать при интерпретации изотоп-

ных данных в зоне гипергенеза, где интенсивно развиты углеводородокисляющие бактерии.

Наблюдается различие изотопного состава углерода углекислоты, образующейся при процессах бактериальной генерации и окисления углеводородов. Углерод углекислоты, генерируемой при процессах генерации углеводородов, несколько утяжелен ($\delta^{13}\text{C}$ в среднем равно от $-0,8$ до $-1,2\%$) по сравнению с углеродом углекислоты, образующейся при биохимическом окислении ($\delta^{13}\text{C}$ в среднем равно от $-2,0$ до $-2,5\%$). Такое различие изотопного состава углерода углекислоты процессов генерации и окисления можно использовать для выяснения характера протекающего процесса.

В биохимической зоне возможно формирование крупных промышленных залежей газа. За счет биохимических газов формировались газовые месторождения Ставрополя: Североставропольское (в отложениях хадума), Расшеватское, Синебугровское.

Переходная зона

С глубиной интенсивность биохимических процессов затухает и начинают играть роль термokatалитические процессы преобразования органического вещества. Смена характера процессов преобразования органического вещества происходит постепенно, вследствие чего создаются условия одновременного протекания как биохимических (затухают), так и термokatалитических (начальная стадия) процессов. Зону одновременного протекания биохимических и термokatалитических процессов мы и называем переходной зоной. В этой зоне (от 800 до 1500—1700 м) образуется метан с изотопным составом углерода, средним между биохимическим и термokatалитическим метаном ($\delta^{13}\text{C}$ в среднем равно $-6,0\%$).

В переходной зоне наряду с метаном генерируется некоторое количество гомологов метана; нефть, как

правило, отсутствует. За счет углеводородов переходной зоны формируются чисто газовые месторождения. В ней возможно образование крупных залежей газа в результате метаморфизма (буроугольная — начальная длиннопламенная стадия) растительного органического вещества, что имеет место в сеномане Западной Сибири [8] или биохимических и начальных термокаталитических процессов, как в неоген-палеогеновых отложениях Ставрополя (газовая залежь в отложениях эоцена Североставропольского месторождения, $\delta^{13}\text{C} = -5,9\%$).

Термокаталитическая зона

По мере погружения осадков биохимические процессы затухают, и на глубине более 1500—1700 м основную роль в преобразовании органического вещества играют термокаталитические процессы. В этой зоне идет интенсивная генерация метана, его гомологов и нефти. За счет углеводородов термокаталитической зоны формируются основные нефтегазовые и нефтяные месторождения.

Многочисленные исследования, проведенные в нашей стране и за рубежом, показали, что газовые и нефтяные месторождения, сформировавшиеся за счет углеводородов термокаталитического генезиса, содержат углерод, значительно обогащенный изотопом ^{13}C . Если метан биохимических газов обогащен изотопом ^{12}C по сравнению с исходным органическим веществом на 4—5%, то метан нефтегазовых месторождений термокаталитического генезиса всего на 2—3% [2, 15, 20, 82, 83].

Обогащение изотопом ^{12}C метана нефтегазовых месторождений термокаталитического генезиса относительно исходного органического вещества обусловлено изотопно-кинетическим эффектом, сопровождаю-

щим процесс его разложения. Эффект обогащения изотопом ^{12}C метана по сравнению с исходным веществом наблюдали Д. Хант и Э. Дегенс при крекинге парафина [58], Д. Франк и У. Саккет при крекинге неопентана [57] и другие. Наблюдалось уменьшение изотопного эффекта при увеличении температуры. В связи с этим следует ожидать закономерного изменения изотопного состава углерода метана в сингенетиче-ских газах с увеличением глубины залегания отложений — увеличение содержания изотопа ^{13}C с глубиной [14, 15].

Изотопный состав углерода отдельных углеводородов различен. Наблюдается определенная зависимость изотопного состава углерода углеводородов от их молекулярного веса — увеличение содержания тяжелого изотопа углерода по мере возрастания молекулярного веса соединения.

Схематически это можно выразить так: нефть — C_6H_{14} — C_4H_{10} — C_3H_8 — C_2H_6 — CH_4 →увеличение содержания изотопа ^{12}C и уменьшение молекулярного веса.

Наблюдаемое распределение изотопов углерода между отдельными компонентами природного газа обусловлено изотопно-кинетическим эффектом, сопровождающим разложение высокомолекулярных органических соединений. Исходя из закономерностей распределения изотопов углерода в газообразных углеводородах осадочных пород, можно говорить об определенной направленности процессов образования углеводородов, а именно о генерации газообразных углеводородов при разложении сложных высокомолекулярных соединений. Специфичность изотопного состава углерода метана каждой зоны преобразования органического вещества осадочных пород и позволяет использовать изотопию углерода при решении вопросов генезиса углеводородов. Зная генетическую природу углеводородов, можно прогнозировать характер нефтегазоносности отложений. За счет углеводородов

определенных зон формируются залежи различного характера (табл. 23).

Таблица 23

**Зональность изотопного состава углерода
метана осадочных пород**

Зона	Изотопный состав углерода метана $\delta^{13}\text{C}$, ‰	Характер скопления углеводородов
Биохимическая (до 800— 1000 м)	(—5,0)—(—9,7)	Газовые залежи
Переходная (от 800 до 1500—1700 м)	(—5,8)—(—7,0)	То же
Термокаталитическая (глубже 1500—1700 м)	(—3,0)—(—5,5)	Газовые, нефтегазо- вые, нефтяные залежи

Подобное распределение изотопов углерода отражает зональность процессов углеводородообразования. Современное положение залежей в разрезе не всегда отражает условия генерации углеводородов. Тектонические движения нарушают непрерывность седиментагенеза и идеальную картину зональности. Миграционные процессы вызывают значительные перемещения углеводородов, в связи с чем на глубинах, соответствующих биохимической зоне, часто встречаются нефтегазовые и нефтяные залежи, сформировавшиеся за счет углеводородов термокаталитического генезиса. Изучение изотопного состава углерода углеводородов позволяет выявить условия генерации углеводородов и формирования залежей нефти и газа.

Специфичность изотопного состава углерода метана биохимического генезиса позволяет уверенно выделять биохимические газы среди других групп газов. Углерод метана биохимического генезиса наиболее

обогащен легким изотопом ^{12}C по сравнению с газами другого генезиса. Это дает возможность использовать изотопию углерода как важнейший диагностический критерий для выявления генетической природы углеводородов.

Проведенные исследования показали, что изотопию углерода можно широко использовать при решении теоретических и прикладных вопросов нефтегазовой геологии. Специфика изотопного состава углерода метана и других газов биохимического и термокаталитического генезиса позволяет определять генетическую природу углеводородов осадочных пород и однозначно решать вопрос о характере газовых скоплений, что можно использовать при поисково-разведочных работах на нефть и газ, для диагностики типа залежей и оценки перспективности отложений на нефть и газ. Рассмотрим некоторые пути такого использования.

При применении геохимических методов поисков нефти и газа важное значение имеет установление генетической природы газопроявлений в поверхностных отложениях, связаны такие газопроявления с наличием залежи на глубине (миграционные газопроявления) или они сингенетичны вмещающим отложениям и образовались в них. Изотопия углерода позволяет однозначно решать вопросы природы газопроявлений. В приповерхностных отложениях сингенетичный газ образуется в результате биохимических процессов и, следовательно, углерод метан будет значительно обогащен легким изотопом. Если промышленные залежи газа данного района термокаталитического генезиса, то по изотопному составу углерода метана они значительно отличаются от биохимических газов, что позволяет однозначно ответить на вопрос, мигрировал ли газ из залежи в приповерхностные отложения или генерировался в них.

При развитии мощной биохимической зоны, где газы образуют промышленные скопления (Ставро-

полье, северная часть Тюменской области, Приаралье), приповерхностные сингенетичные газы по изотопному составу углерода не будут отличаться от промышленных залежей биохимического генезиса. В таких районах по изотопному составу углерода нельзя отличить сингенетичные газы приповерхностных отложений от миграционных газов из залежи.

Различие изотопного состава углерода газообразных углеводородов разного генезиса открывает широкие перспективы использования изотопии при решении как научных теоретических вопросов, связанных с генезисом нефти и газа и условиями формирования месторождений, так и практических задач поисков и разведки нефтегазовых месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авров В. П., Галимов Э. М. О микробиологической природе метановой залежи, обнаруженной на значительной глубине (по данным изотопного анализа).— «Докл. АН СССР», т. 179, № 5, 1968.
2. Алексеев Ф. А. и др. Изотопный состав углерода природных углеводородов и некоторые вопросы их генезиса. М., изд. ОНТИ ВНИИЯГГ, 1967.
3. Али-Заде А. А. и др. Накопление и преобразование исходного для нефти органического вещества в современных и четвертичных отложениях Каспийского моря. В сб. «Генезис нефти и газа». М., «Наука», 1967.
4. Альтовский М. Е. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их роль в процессе нефтегазообразования. Тр. 1 Украинского гидрогеологического совещания, т. 1. Киев, изд-во АН УССР, 1961.
5. Альтовский М. Е. и др. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтегазообразования. М., Гостоптехиздат, 1962.
6. Богданов А. А. Газовые месторождения Астраханской области. М., Гостоптехиздат, 1934.
7. Богданова В. М. Микрофлора артезианских вод северной части Терско-Кумского бассейна. Тр. ВНИГНИ, вып. 11. М., Гостоптехиздат, 1958.
8. Васильев и др. О происхождении природного газа месторождений севера Западно-Сибирской низменности.— «Геология нефти и газа», 1970, № 4.
9. Вебер В. В. Фации отложений, благоприятные для образования нефти. М., «Недра», 1966.
10. Вернадский В. И. Изотопы и живое вещество.— «Докл. АН СССР», т. 12А, 1926.
11. Вернадский В. И. Новое о ноосфере. Избранные труды. М., изд-во АН СССР, 1963.
12. Вернадский В. И. Химическое строение биосферы и ее окружения. М., «Наука», 1965.

13. Галимов Э. М. Изотопный состав почвенной углекислоты.— «Геохимия», 1966, № 9.
14. Галимов Э. М. Изотопный состав углерода газов земной коры.— «Изв. АН СССР, серия геол.», 1968, № 5.
15. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., «Недра», 1968.
16. Досталек М. Характерные особенности роста углеводородных бактерий.— «Чехословацкая биология», т. 3, № 2, 1954.
17. Дуброва Н. В., Несмелова З. Н. Изотопный состав углерода природного метана.— «Геохимия», 1968, № 9.
18. Зерчанинов И. К. О газах, растворенных в пластовых водах девона и карбона Саратовско-Сталинградского Поволжья.— «Газовая промышленность», 1959, № 7.
19. Иовчев Р. И. Содержание органического вещества и микрофлора в подземных водах некоторых районов Болгарии.— «Годишник Упр. геол. проучв.», А12, 1962.
20. Коломбо У. и др. Определение отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в природных газах Италии и геохимическое истолкование полученных результатов. В кн.: Органическая геохимия (перев. с англ.). М., «Недра», 1967.
21. Кравцов А. А. О геохимии природных газов. Тр. МГРИ, вып. 33. М., Госгеолтехиздат, 1958.
22. Кузнецов А. М. Газовые явления в основании бетонных плотин.— «Гидротехническое строительство», 1965, № 10.
23. Лебедев В. С. Изотопный состав углерода нефти и природного газа.— «Геохимия», 1964, № 11.
24. Ли Л. А. Формирование газовых месторождений в третичных отложениях Северного Прикаспия.— «Изв. вузов, «Геология и разведка», 1966, № 1.
25. Мессинева М. А. Геологическая деятельность бактерий и ее влияние на геохимические процессы. Тр. Ин-та микробиологии АН СССР, вып. 9. М., изд-во АН СССР, 1961.
26. Мехтиева В. Л., Малкова С. Б. Материалы по микробиологической характеристике третичных и четвертичных отложений Северного Предкавказья.— «Тр. ВНИГНИ», вып. 11. М., Гостоптехиздат, 1958.
27. Мишнина Т. А. и др. Растворимость газов в природных водах в зависимости от температуры, давления и солевого состава.— «Тр. ВСЕГЕИ», вып. 46. М., Госгеолтехиздат, 1961.
28. Могилевский Г. А. Некоторые закономерности в распределении природных газов и микроорганизмов в зоне нефтяных и газовых месторождений.— «Тр. Ин-та микробиологии АН СССР», вып. 9. М., изд-во АН СССР, 1961.

29. Могилевский Г. А. Совместная интерпретация газовых и микробиологических показателей при поисках нефти и газа. В кн.: Прямые методы поисков нефти и газа. М., «Недра», 1964.

30. Овсянников В. М. Микробиальное фракционирование изотопов и изотопный состав углерода газов биохимического происхождения. Тр. ВНИИЯГГ, вып. 4. М., «Недра», 1968.

31. Овсянников В. М. Изотопный состав углерода газов биохимического происхождения и некоторые вопросы его геологической интерпретации. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. геол.-мин. наук. М., ВНИИЯГГ, 1970.

32. Овсянников В. М., Лебедев В. С. Изотопный состав углерода газов биохимического происхождения.— «Геохимия», 1967, № 5.

33. Рихтер В. Г. и др. Газовые фонтаны из мелких скважин в Каспийском море.— «Новости нефтяной и газовой техники, серия геол.», 1961, № 6.

34. Славнина Г. П. Распределение углеводородоокисляющих бактерий по глубинам в водах Западной Башкирии и других районов.— «Тр. научн. конф. нефтяных ин-тов Польши, Чехословакии, Венгрии и СССР (ноябрь—декабрь, 1959)». Краков, 1961.

35. Смит П. В. Исследование по проблеме происхождения нефти. В кн.: Углеводороды в современных осадках (перев. с англ.). Л., Гостоптехиздат, 1956.

36. Соколов В. А. Очерки генезиса нефти. М., Гостоптехиздат, 1948.

37. Соколов В. А. Процессы образования и миграции нефти и газа. М., «Недра», 1965.

38. Соколов В. А. Об образовании газообразных углеводородов в современных отложениях.— «Геология нефти и газа», 1966, № 6.

39. Соколов В. А. Геохимия газов земной коры. М., «Недра», 1966.

40. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. М., изд-во АН СССР, 1961.

41. Трещина Н. И. Изучение нефтяных газов Терско-Дагестанской области. Тр. ВНИГРИ, вып. 83. М., Гостоптехиздат, 1955.

42. Успенский В. А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросами о распределении углерода в земной коре. М.—Л., «Недра», 1965.

43. Экзерцев В. А. Образование метана микроорганизмами в нефтяных месторождениях.— «Геохимия», 1960, № 4.

44. Экзерцев В. А. Образование метана микроорганизмами в нефтяных месторождениях. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. биол. наук. Ин-т микробиологии АН СССР, 1965.

45. Abelson Ph. H. and Hoering T. C. Carbon isotope fractionation in formation of aminoacids by photosynthetic organisms.—«Proc. NAS», v. 47, 1961.

46. Barker H. A. Biological formation of methane.—«Ind. and Eng. Chem.», 1956, No. 9.

47. Bowen H. J. M. Biological fractionation of isotopes.—«Internat. Journ. Appl. Radiation and Isotopes», v. 7, 1960.

48. Broecker W. S. A case against Link between River mollusks and Soil humus.—«Science», v. 143, 1964.

49. Cheney E. S., Jensen M. K. Stable carbon isotope composition of biogenic carbonates.—«Geochem. et Cosm. Acta», v. 29, No. 12, 1965.

50. Colombo U. a. o. Isotopic measurements of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio on Italian natural gases and their Geochemical interpretation.—«Nature», v. 205, No. 4978, 1965.

51. Craig H. The geochemistry of the stable isotopes of carbon.—«Geochem. et Cosm. Acta», v. 3, No. 2/3, 1953.

52. Craig H. Carbon-13 in plants and relationships between carbon-13 and carbon-14 variations in nature.—«Journ. Geology», v. 62, 1954.

53. Eckelmann W. Carbon isotopic composition of the total organic carbon of some recent sediments.—«Geol. Soc. Am. Spec. Paper», No. 68, 1962.

54. Eckelmann W. et al. Implication of carbon isotopic composition of total organic carbon of some recent sediments and ancient oils.—«Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.», v. 46, No. 5, 1962.

55. Emery K. O., Rittenberg S. C. Early diagenesis of California Basin sediments in relation to Origin of Oil.—«Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.», v. 46, No. 5, 1952.

56. Emery K. O., Hoggan D. Gases in marine sediments.—«Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.», v. 42, No. 9, 1958.

57. Frank D. Y., Sackett W. Kinetic isotope effects in the thermal cracking of neopentane.—«Geochim. et Cosm. Acta», v. 33, No. 7, 1969.

58. Hunt Y. M., Degens E. T. Kohlenstoff-Ysotopenfraktionierung in lebender und fossiler organischer Substanz.—«Vortragen ASTI—67». Leipzig, 1967.

59. Judson Sh., Murray R. C. Modern Hydrocarbon in two Wisconsin Lakes.—«Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.», v. 40, No. 4, 1965.

60. Kaplan I. R., Nissenbaum A. Anomalous carbon isotope ratios in nonvolatile organic material.—«Science», v. 153, No. 3737, 1966.

61. Kaplan I. R., Rittenberg S. C. Carbon isotope fractionation during metabolism of Lactate by *Desulfovibrio desulfuricans*.—«Journ. Gener. Microbiology», v. 34, 1964.

62. Kawai K., Totani Sh. Geology of Nagane.—«Journ. Japan. Assoc. Petrol. Techn.», v. 23, No. 6, 1958.

63. Koyama T. Distribution of carbon and nitrogen in lake muds.—«Journ. Earth Sci. Nagoya Univ.», v. 2, No. 1, 1954.

64. Koyama T. Gaseous metabolism in lake muds and paddy soils and the production of atmospheric methane and hydrogen.—«Journ. of Geophys. Res.», v. 68, No. 13, 1963.

65. Kufferath J. Le methane du lac Kivu.—«Naturalistes belg.», v. 41, No. 10, 1960.

66. Landergren S. On the relative abundance of the stable carbon isotopes in marine sediments.—«Deep-Sea Res.», v. 1, 1954.

67. Lebedew W. S. u. a. Fraktionierung des Kohlenstoffisotope durch mikrobiologische Prozesse des biochemischen Zone.—«Z. angew. Geol.», Bd. 13, H. 12, 1969.

68. Minato M., Suyama K. Absolute age of subsurface late Quarternary deposits in the Niigata Lowland.—«Journ. Faculty Sci.», Hokkaido Univ., Ser. IV, Geology and Mineralogy, v. XIII, No. 4, 1967.

69. Motojima K. Some gas fields of prefectura Niigata.—«Bull. Geol. Surv. Japan», v. 5, No. 5, 1954.

70. Nakai N. Carbon isotope fraktionation of natural gas in Japan.—«Journ. Earth Sci. Nagoya Univ.», v. 8, 1960.

71. Nakai N. Geochemical studies on the formation of natural gases.—«Journ. Earth Sci. Nagoya Univ.», v. 9, 1961.

72. Nier A. O., Gulbransen E. A. Variations in the relative abundance of the carbon isotopes.—«Journ. Am. Chem. Soc.», v. 61, 1939.

73. Oana S., Deevey E. S. Carbon-13 in lake waters and its possible bearing on paleolimnology.—«Am. Sci. Journ.», Braddy, v. 258A, 1960.

74. Park R., Epstein S. Carbon isotope fractionation during photosynthesis.—«Geochem. et Cosm. Acta», v. 21, No. 1/2, 1960.

75. Park R., Epstein S. Metabolic fractionation of C-13 and C-12 in plants.—«Plant Physiol.», v. 36, No. 2, 1961.

76. Parker P. L. The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon in a marine bay.—«Geochem. et Cosm. Acta», v. 28, No. 7, 1964.

77. Rafter T. A. ^{14}C variations in Nature and the effect of radiocarbon dating.—«New Zealand J. Sci. Techn.», (B), v. 37, 1955.

78. Rosenfeld W. D., Silverman S. R. Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane. — «Science», v. 130, 1959.

79. Sackett W. M. Isotopic carbon composition of marine sediments. — «Trans. Am. Geoph. Union», v. 44, No. 4, 1963.

80. Sackett W. M., Thomson R. R. Isotopic organic carbon composition of Recent continental derived clastic sediments of Eastern Gulf coast, Gulf of Mexico. — «Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.», v. 47, No. 3, 1963.

81. Sarmiento R., Kurby R. A. Recent sediments of lake Maracaibo. — «Journ. Sediment. Petrol.», v. 32, No. 4, 1962.

82. Silverman S. R. Investigations of petroleum origin and evaluation mechanisms by carbon, isotope studies. — «Isotopic and Cosmic Chemistry». New York, 1964.

83. Silverman S. R. Migration and Segregation oil and gas. Fluids in subsurface environments. Sympos. — «Am. Ass. Petrol. Geol.», Memoir 4, 1965.

84. Silverman S. R., Epstein S. Carbon isotopes composition of petroleum and other sedimentary organic materials. — «Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.», v. 42, No. 5, 1958.

85. Sisler F. D. Geomicrobiological effect on hydrogen isotope equilibria in the marine environment. — «Bull. Geol. Sec. Am.», v. 71, No. 12, 1960.

86. Smith P. V. Studies on Origin of Petroleum; Occurrence of Hydrocarbons in Recent Sediments. — «Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.», v. 38, No. 3, 1954.

87. Sugisaki R. Geochemical study of ground water. — «Journ. Earth. Sci.», Nagoya Univ., v. 10, No. 1, 1962.

88. Swinnerton J. M., Linnenbom V. J. Gaseous hydrocarbons in Sea waters (determination). — «Science», v. 156, No 3778, 1967.

89. Wasserburg G. J. et al. Isotopic and chemical composition of some terrestrial natural gases. — «Earth Science and Meteoritics», North-Holland Publ. Co. Amsterdam, 1963.

90. West S. S. The relative abundance of the carbon isotopes in petroleum. — «Geophysics», v. 10, No. 3, 1945.

91. Zobell C. E. Geochemical Aspects of the microbial modification of carbon compounds. — «Advances in Organic Geochemistry». New York, 1964.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	3
Биохимические факторы образования газов в осадочной толще	
Биохимическая зона и геологическая деятельность микро- организмов	6
Распределение метанобразующей микрофлоры в разрезе осадочных пород и бактериальная генерация метана	10
Геологические предпосылки захоронения и накопления биохимических газов в осадочной толще	
Метан в природных водах, современных илах и приповерх- ностных отложениях	16
Скопления метановых газов в неоген-палеогеновых и чет- вертичных отложениях	20
Изотопный состав углерода органического вещества	
Углерод растительного и животного происхождения	27
Углерод отдельных фракций органического вещества	29
Углерод осадков	32
Разделение изотопов углерода при микробиологических процессах	
Бактериальная генерация метана	36
Изотопное разделение при бактериальном окислении угле- водородов	44

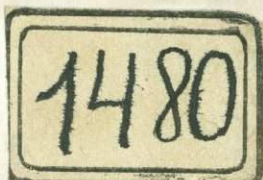
Изотопный состав углерода углеводородов газопроявлений поверхностных и геологически молодых отложений

Болотные (иловые) газы	54
Газопроявления в основании гидросооружений (на приме- ре Камской ГЭС)	56
Подпочвенные газы	61
Газы морен, неоген-палеогеновых и четвертичных отложений	66

Основные закономерности распределения изотопов углерода в углеводородах осадочных образований

Биохимическая зона	74
Переходная зона	76
Термокаталитическая зона	77
Список литературы	82

37 коп.



НЕДРА · 1973