

ГЕОХИМИЯ УГЛЕРОДА

*Составитель
академик Э.М. Галимов*

1. Предмет и задачи геохимии углерода.

Особенности химии углерода.

Место геохимии углерода в ряду дисциплин, изучающих отдельные формы углерода (нефтегазовая геология, геология алмазов, органическая геохимия, биогеохимия и др.). Свойства углерода и его соединений. Особенности химии углерода, определяющие его уникальную биологическую роль.

В.И.Вернадский – основатель учения о биосфере и геохимии углерода. Проблемы геохимии углерода. Предпосылки решения проблем геохимии углерода, определяемые современным состоянием геологического знания.

2. Изотопы углерода

Явление изотопии. История открытия изотопов. Стабильные и радиоактивные изотопы. Радиоуглерод. Его природа, использование в геологическом и археологическом датировании. Стабильные изотопы углерода. Принципы масс-спектрометрического изотопного анализа. Изотопные стандарты. Пределы вариаций изотопного состава углерода в природных объектах.

3. Космическая распространенность углерода

Процессы нуклеогенеза. Космическая распространенность элементов. Формы присутствия углерода в космосе. Углерод в разных типах метеоритов. Изотопные аномалии в метеоритах. Их природа. Формы присутствия и изотопный состав углерода в породах Луны. Углерод в SNC-метеоритах (фрагментах вещества Марса). Органические соединения в метеоритах. Возможная предбиологическая роль на Земле космогенных форм углерода.

4. Теоретические основы фракционирования изотопов в природных процессах

Изотопные эффекты. Коэффициент фракционирования изотопов. Термодинамический изотопный эффект. Реакция изотопного обмена. Понятие о β -факторе. Определение термодинамического изотопного эффекта через соотношение β -факторов. Определение β -фактора через колебательные частоты изотопных форм соединения. Зависимость β -фактора от температуры. Величина β -факторов распространенных соединений углерода (CO_2 , CH_4 , CO , CO_3^{2-} , $\text{C}_{\text{графит}}$, $\text{C}_{\text{алмаз}}$). Термодинамический изотопный фактор многоатомных соединений с неэквивалентными атомами углерода. Изотопно-обменная реакция в общем виде. Понятия о β_i - и β_Σ -факторах. Коэффициент фракционирования в системах, включающих многоатомные соединения углерода. Внутримолекулярный изотопный эффект. Изотопические числа связи. L_j и I_k . Оценка β -фактора сложных соединений через изотопические числа связи. Величины L_j для разных типов связи. β -факторы, характеризующие основные структурные группы углерода. Зависимость β -фактора от давления.

Кинетический изотопный эффект. Связь с константами скоростей реакции. Относительная прочность ^{12}C - ^{12}C и ^{12}C - ^{13}C -связей. Различие в подвижности изотопных форм молекул. Связь с температурой. Подходы к теоретическому описанию кинетических изотопных эффектов.

Зависимость изотопного фракционирования от степени завершенности реакции. Релеевское истощение. Формула изотопного фракционирования при релеевском истощении. Фракционирование изотопов при «перегонке» с постоянным уровнем. Диффузионное фракционирование изотопов. Ядерно-спиновый изотопный эффект. Природа эффекта. Открытие эффекта. Классификация изотопных эффектов.

5. Круговорот углерода

Масса углерода в основных природных резервуарах: органический и неорганический углерод океана, CO_2 атмосферы, наземная биота, почвы, внутриконтинентальные водоемы, горючие ископаемые, газы, органическое вещество и карбонаты в осадочных породах. Потоки углерода между резервуарами. Окислительно-

восстановительный цикл углерода в земной коре. Диапазон вариаций и средний изотопный состав углерода в основных его природных формах. Изотопный баланс углерода. Средний изотопный состав углерода осадочной оболочки и земной коры.

6. Углерод в живом веществе

Биохимический состав живого вещества. Автотрофы и гетеротрофы. Химический состав организмов в зависимости от среды обитания. Биополимеры (нуклеиновые кислоты, белки, углеводы, липиды, лигнин и исходные для них мономерные структуры. Биосинтез. Роль ферментов в химии живого. Ферментативный катализ и селективность. Хиральность биомолекул. Фотосинтез. C_3 - и C_4 -типы фотосинтеза. Проблема происхождения жизни. Биологическая эволюция.

Фракционирование изотопов в процессе фотосинтеза. Различие в изотопном составе растений C_3 -, C_4 - и САМ-типов. Закономерные различия изотопного состава отдельных биохимических компонентов. Оценка $\beta^{13}C$ -факторов биомолекул. Закономерная связь $\beta^{13}C$ -биомолекул с их изотопным составом на межмолекулярном и внутримолекулярном уровне.

Термодинамический и кинетический изотопный эффект в ферментативных реакциях. Термодинамически упорядоченное распределение изотопов как следствие явления микрообратимости в фермент-субстратном комплексе.

7. Превращения органического вещества в недрах

Судьба биополимеров после отмирания организмов. Основное содержание процесса преобразования биополимеров в геополимеры. Фульвовые кислоты. Гуминовые кислоты. Кероген. Граница стадии диагенеза. Обогащенность легким изотопом органического углерода в осадке по сравнению с биологическим источником. Изотопный эффект полимеризации. Фракционирование изотопов в меланоидиновой реакции как модель фракционирования изотопов углерода в диагенезе. Корреляция изотопного состава фракций с полярностью фракций – аналог корреляции $\delta^{13}C$ - $\beta^{13}C$ биомолекул. Воспроизведение и трансформирование биологического тренда в зависимости от типа ископаемого органического вещества. Типичные изотопно-

фракционные характеристики органического вещества в разных природных обстановках (аквагумусового, сапропелевого, наземных растений).

Катагенез органического вещества. Структура керогена. Гумусовое и сапропелевое органическое вещество. Основное химическое содержание процесса катагенеза. Реакции ароматизации, конденсации и диспропорционирования. Степень превращенности органического вещества. Диаграмма Ван-Кревелена. Изменение элементного состава органического вещества. Изменение отражающей способности витринита. Градации катагенеза. Параметры пиролитической хроматографии, характеризующие углеводородный потенциал, тип и степень превращенности органического вещества. Факторы катагенеза. Внутреннее тепло Земли. Роль радикально-сопряженных реакций в системе органическое вещество – твердая минеральная фаза вмещающих пород. Механохимические процессы.

8. Нефтеобразование

Состав и типы нефтей. Углеводородные структуры. Смолы. Асфальтены. Биомаркеры. Изотопный состав соединений нефти. Оптическая активность. История изучения нефтей и взгляды на ее происхождение.

Механизм нефтеобразования. Роль разных фациальных типов органического вещества в процессе нефтеобразования. Главная фаза нефтеобразования. Нефтематеринские породы. Реконструкция геологической истории осадочного бассейна и стратиграфической локализации главной фазы нефтеобразования. Проблема миграции углеводородов. Факторы первичной миграции. Роль нефтематеринских отложений, богатых органическим веществом.

Предпосылки формирования гигантских месторождений. Современная стратегия нефтепоисковых работ, направленная на выявление и исследование нефтематеринских отложений.

Изотопно-фракционные кривые нефтей и органического вещества. Их сравнительный анализ – как основа изотопной идентификации нефтематеринских пород. Изменение изотопно-фракционной характеристики в результате термokatализа, биodeградация. Использование изотопно-фракционной характеристики для оценки генетической связи нефтей разных залежей, их фациальной принадлежности и истории преобразования. Изотопно-фракционный метод идентификации нефтематеринских отложений. Геологические примеры.

Проблема происхождения нефти. Абиогенный синтез углеводородов. Роль и место подобных процессов в природе. Изотопный состав природных нефтей и их синтетических аналогов. Изотопные доказательства генетической принадлежности биомаркеров к данной нефти как решающий аргумент в пользу биогенного источника нефти.

9. Газообразование

Микробиологическая генерация метана. Место метангенерации в геохимической зональности в осадке. Восстановление CO_2 и ферментативное брожение – два основных механизма образования бактериального метана. Роль этих процессов в морских и континентальных бассейнах. Характеристика изотопного состава микробиологического метана.

Газгидраты. Условия образования газгидратов. Признаки присутствия газгидратов в осадочном разрезе. Роль газгидратов в образовании газовых скоплений.

Генерация газов в процессе преобразования органического вещества в горных породах. Стадийность газообразования. Механизм генерации газов сапропелевым и гумусовым органическим веществом. Зависимость изотопного состава метана от степени преобразованности органического вещества. Эмпирические зависимости $\beta^{13}\text{CH}_4\text{-R}_0$ для сапропелевого и гумусового органического вещества. Представления о различной функции распределения энергии активации метанообразования в гумусовом и сапропелевом органическом веществе. Ранняя генерация метана гумусовым органическим веществом. Модификация представления о главной фазе газообразования. Механизм образования и изотопный состав углеводородных газов тяжелее, чем метан.

10. Двуокись углерода и карбонаты. Эволюция углерода биосферы

Двуокись углерода – связующее соединение в звеньях круговорота углерода в природе. CO_2 в атмосфере. Зависимость концентрации и изотопного состава углекислоты от альтитуды, географической широты, времени суток и времени года. Влияние антропогенной CO_2 . Карбонатная седиментация. Химическое и биогенное осаждение. Планктонные и бентосные формы. Рифогенные карбонаты. Распространенность карбонатного осадконакопления. Фракционирование изотопов в системе $\text{CO}_2\text{-CO}_3^{2-}$. Гидротермальные карбонатные минералы.

Вариации концентрации и изотопного состава CO_2 в голоцене. Исследование керн антарктического льда. Изменение изотопного состава углерода в кольцах деревьев. Тренды в изменении изотопного состава карбонатного и органического углерода в ходе геологического времени. Аномальная обогащенность раннедокембрийских карбонатов тяжелым изотопом. Тенденция к обогащению органического углерода легким изотопом в кайнозой. Модели геохимических обстановок, объясняющие наблюдаемые изменения изотопного состава карбонатного и органического углерода.

Углерод в процессах метаморфизма. Фракционирование углерода в системе кальцит - графит - графит - CO_2 . Изотопный геотермометр кальцит - графит.

11. Эндогенный углерод

Углерод в магматических породах. Формы и происхождение углерода в гранитах. Углерод в базальтах срединно-океанических хребтов. Углерод в мантии. Роль углеродсодержащих флюидов в магматических процессах. Поведение системы CO_2 - CO - CH_4 в условиях мантии.

Карбонатный углерод в эндогенных процессах. Карбонатиты. Карбонатная составляющая кимберлитов. Автолиты в кимберлитах. Их изотопный состав. Органический углерод в изверженных породах и минералах. Его изотопный состав. Обобщенная схема фракционирования изотопов углерода при движении флюида из мантии в верхи литосферы.

12. Алмазы и алмазообразование

Свойства алмазов. Термодинамические условия синтеза алмазов. Морфология алмазов. Типы месторождений алмазов. Примеси и минеральные включения в алмазах. Вариации изотопного состава углерода алмазов.

Изотопный состав алмазов кимберлитовых трубок в россыпях, метаморфогенных алмазов и алмазов ударного генезиса. Принципиальное различие изотопного состава углерода алмазов ультраосновного и экологитового парагенезиса. Закономерное различие изотопного состава ядра и оболочки алмазов. Вариации изотопного состава внутри кристаллов алмаза. Предполагаемые механизмы фракционирования изотопов углерода алмазов. Возможное влияние корового углерода. Возможное изменение изотопного состава исходного углерода в процессе эволюции химического состава флюида от восстановленного к окисленному составу с

одновременным фракционированием изотопов по механизму химического истощения.

Рекомендуемая литература

- Бродский А.И.* Химия изотопов М.: Наука. 1957. 645 с.
- Вассоевич Н.Б.* Геохимия органического вещества и происхождение нефти. Избранные труды. Отв. ред. В.Е.Хаин. М., Изд-во «Наука », 1986.
- Галимов Э.М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. Недра, М., 1968. 268 с.
- Галимов Э.М.* Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. Недра, М., 1973, 384 с.
- Галимов Э.М.* Биологическое фракционирование изотопов. Наука, М., 1984, 261 с.
- Галимов Э.М., Кодина Л.А.* Исследование органического вещества и газов в осадочных отложениях дна Мирового океана. М.: Наука, 1982, 228 с.
- Галимов Э.М.* Вариации изотопного состава алмазов и связь их с условиями алмазообразования. – Геохимия, 1984, № 8, с. 1091-1117.
- Галимов Э.М.* Изотопный метод выявления нефтематеринских отложений на примере месторождений ряда регионов СССР. – Изв. АН СССР, сер. геологич., 1986, № 4, с. 3-21.
- Галимов Э.М.* Проблемы геохимии углерода. – Геохимия, 1988, №2, с. 258-279.
- Галимов Э.М.* Источники и механизмы образования углеводородных газов в осадочных породах. – Геохимия, 1989, № 2, с. 163-180.
- Галимов Э.М.* Природа глобальных вариаций изотопного состава углерода в биосфере. - Геохимия, 1999, № 8, с. 787-803.
- Додд П.Т.* Метеориты: петрология и геохимия. М., Изд-во «Мир», 1986.
- Ленинджер А.Л.* Основы биохимии. Т.1-3.М., Изд-во «Мир», 1985.
- Лисицын А.П. и др.* Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики.М., Изд-во «Наука», 1993.
- Меландер Л., Сондерс У.* (1983) Скорости реакций изотопных молекул. М.: Мир. 344 с
- Петров Ал. Ал.* Углеводороды нефти. М., Изд-во «Наука», 1984.
- Риббе П.Х. и др.* Карбонаты: минералогия и химия. М., Изд-во «Мир», 1987.
- Романкевич Е.А.* Геохимия органического вещества в океане.М., Изд-во «Наука», 1977.
- Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М., Изд-во «Мир», 1981.
- Страхов Н.М.* Осадкообразование в современных водоемах. Избранные труды. М., «Наука», 1993.

- Фор Г.* Основы изотопной геологии. М., Изд-во «Мир», 1989.
- Хёфс Й.* Геохимия стабильных изотопов. М., Изд-во «Мир», 1983.
- Шуколюков Ю.А. (Отв.ред.).* Изотопная геохимия процесса рудообразования. М., Изд-во «Наука», 1988.
- Эглинтон Д., Мэрфи М.Т.* Органическая геохимия. Л., Изд-во «Недра», 1974.
- Hoefs J.* Stable Isotope geochemistry, Fourth completely revised, Updated, and Enlarged Edition, Springer, 1997.
- Kitchen N.E., Valley J.W.* (1995) Carbon isotope thermometry in marbles of the Adirondack Mountains, New York//J. Metamorph. Geol. V. 13, 577-594.
- Polyakov V.B. & Kharlashina N.N.* (1994) Effect of pressure on the equilibrium isotopic fractionation//Geochim. Cosmochim. Acta V. 58. P. 4739-4750.
- Polyakov V.B. & Kharlashina N.N.* (1995) The use of heat capacity data to calculate carbon isotope fractionation between graphite, diamond, and carbon dioxide: A new approach//Geochim. Cosmochim. Acta V. 59. P. 2561-2572.