

УДК 553.98

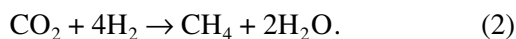
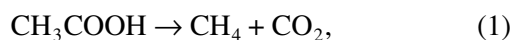
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ -ПРИРОДНОЙ СИСТЕМЕ В МИКРОБИАЛЬНОМ МЕТАНОГЕНЕЗЕ

© 2003 г. Л. К. Гуцало

Представлено академиком И.Д. Рябчиковым 27.03.2003 г.

Поступило 27.03.2003 г.

В настоящее время полагают, что существуют два основных пути образования микробияльного метана в водной среде – ферментация ацетата (и близкого субстрата) и CO_2 -редукция – соответственно следующим общим уравнениям:



Использование изотопного состава водорода (D/H) для выяснения путей образования микробияльного метана в природе базируется на некоторых эмпирических фактах.

Накаи, Йошида и Андо [1] впервые обнаружили, что для природных газов Японии существует связь между изотопным составом водорода метана и водорода ассоциирующей с ним воды, которая выражается зависимостью вида

$$\delta\text{D}_{\text{CH}_4} = a\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}} + b, \quad (3)$$

где $a = 1$ и $b = -160 \pm 10\%$.

Позже Ерохин [2] подтвердил тесную корреляцию ($r = 0.83$) между изотопным составом водорода биохимических газов и водорода ассоциирующих с ними вод из различных регионов бывшего СССР. Он высказал предположение, что биохимическое образование метана может идти через механизм синтеза углекислого газа и воды.

Шель [3] сопоставил соотношение D/H в метане и в ассоциирующей с ним воде в различных природных газах ФРГ, Италии и США и пришел к выводу, что соотношение (3) характеризует, по-видимому, все природные биогенные газы Земли.

В заключении Шеля усомнился автор и обобщил некоторые данные по изотопному составу водорода метана и водорода ассоциирующих с ним вод [4]. Он предположил: (i) в течение биоген-

нерации метана может иметь место (в зависимости от вида бактерий и прочих факторов) как изотопно-кинетическое, так и изотопно-обменное фракционирование изотопов водорода в системе вода–метан; (ii) в природных газах биогенный метан образуется преимущественно путем восстановления углекислоты водородом в процессе метаболизма; (iii) в различных природных условиях на разных объектах 100%-м донором водорода для биогенного образования метана в процессе редукции CO_2 является вода, а не органическое вещество.

Шель [3] вывел уравнение баланса, связывающее изотопный состав водорода метана, органического вещества и воды. Он установил, что соотношение (3) имеет линейный характер связи между $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ и $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ и что величина наклона a в (3) дает информацию о том, сколько атомов водорода в молекуле метана прибыло из воды или из органического вещества. В случае образования метана за счет восстановления CO_2 молекулярным водородом все 100% водорода в молекуле CH_4 происходят из водорода воды и a будет равно 1. Если метан продуцируется путем гидрогенизации CH_3 -радикалов, величина наклона a в (3) составляет 0.25. Это означает, что 25% водорода поступило из воды, а 75% – из органического вещества. Когда образование метана идет одновременно двумя указанными путями, величина наклона a в уравнении (3) может изменяться от 1 до 0.25, отражая долю участия воды в общем балансе водорода метана [3].

Постоянная b в уравнении (3), равная $-160 \pm 10\%$, отражает, по мнению [3], фракционирование изотопов водорода в системе $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ при образовании метана путем CO_2 -редукции. Пересмотренная величина b составляет $-180 \pm 10\%$ [5].

Цель данного сообщения – на основе теоретических исследований показать несостоятельность приведенных выше современных представлений [3, 5, 6, 14] о сущности выявленных связей изотопов водорода в микробияльной системе $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$. Для понимания истинных факторов, контролирующих микробияльный метаногенез посредством

Отделение физико-химии
и технологии горючих ископаемых
Института физической химии
им. Л.В. Писаржевского
Национальной Академии наук Украины, Львов

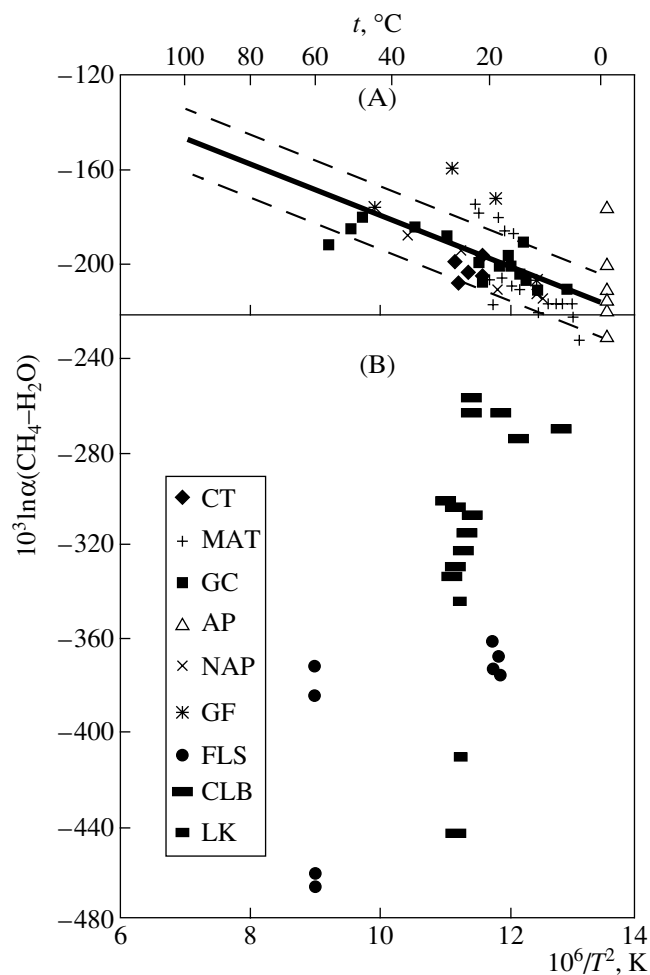


Рис. 1. Связь факторов фракционирования изотопов водорода ($10^3 \ln \alpha$) в системе $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ с температурой среды при образовании метана путем CO_2 -редукции (А) и ферментации ацетата (В) в различных регионах. Глубоководные морские осадки: СТ – желоб Кариакто (Cariaco Trench), Венесуэла [11–13]; MAT – хемипелагические осадки Срединно-Американского желоба, Гватемала [6]; GC – Калифорнийский залив, участок 479, Мексика [5]; AP – Антарктика [5]; NAP – аккреционная призма Нанкай (Nankai), Япония [8]; GF – биогенные газовые месторождения, Япония [1]; FLS – пресноводные озерные илы и болота, Германия, и метан в лабораторных экспериментах из сточных грязей [5]; CLB – морские осадки с недостатком кислорода лагунного бассейна (Cape Lookout Bight), северная Каролина, США [9]; LK – модельные эксперименты, оз. Киву, Восточная Африка [5, 14]. Сплошная линия соответствует изотопному термодинамическому равновесию по водороду в системе $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ при разной температуре (уравнение (4)).

CO_2 -редукции, была разработана новая теоретическая концепция на термодинамической основе. Она позволила обосновать выявленную эмпирическую связь (3) между изотопным составом водорода метана и ассоциирующей воды.

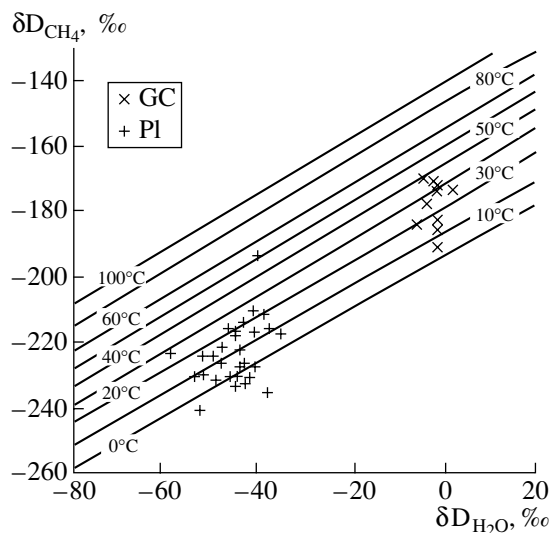


Рис. 2. Номограмма для расчета из уравнения (6) соотношения изотопов водорода в системе $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ при образовании микробного метана путем CO_2 -редукции при разной температуре. Прямые – изолинии равного соотношения изотопов водорода между CH_4 и H_2O при соответствующей указанной температуре. Значения δD метана и воды: GC – Калифорнийский залив, участок 479, Мексика [5]; PI – приповерхностные водные и газовые скважины в палеозойских осадках и гляциальных отложениях, штат Иллинойс, США [7].

Для выявления различий в путях метаногенеза анализировались значения факторов фракционирования изотопов водорода ($10^3 \ln \alpha$) в микробной системе $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ (рис. 1).

Как видно из рис. 1, изученные величины факторов фракционирования изотопов водорода ($10^3 \ln \alpha$) из различных источников в целом объективно разделяются на две большие группы (А и В) в зависимости от окружающей температуры среды.

В области А наблюдается явно выраженная линейная корреляция между факторами фракционирования изотопов водорода и температурой осадков: с понижением температуры от $+56$ до -1.3°C соответствующие величины $10^3 \ln \alpha$ уменьшаются от -170 до -220 (рис. 1А). В эту область попадает преимущественно метан из глубоководных морских осадков (Cariaco Trench, Venezuela; Middle America Trench, Guatemala; Gulf of California, Mexico; Antarctic Peninsula; Nankai accretionary prism, Japan), из мелких газовых месторождений Японии, а также из приповерхностных водных и газовых скважин в палеозойских осадках и гляциальных отложениях, штат Иллинойс, США (см. рис. 2). Согласно исследованиям [1, 5–8], метан этой области образуется преимущественно путем CO_2 -редукции.

В области В значения факторов фракционирования ($10^3 \ln \alpha$) изменяются от -230 до -460 (и ниже), не обнаруживая зависимости от температуры

Таблица 1. Расчетные из уравнения (4) значения параметров α_t и b в уравнениях (6) и (7) при разной температуре образования метана путем CO_2 -редукции

Параметр	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	80°C	100°C
α_t	0.806	0.814	0.821	0.828	0.834	0.839	0.844	0.853	0.860
b	-194	-186	-179	-172	-166	-161	-156	-147	-140

осадков (рис. 1В). В этой области находится, как правило, метан из пресноводных озерных илов и болот северной Германии, из поверхностных морских (лагунных) осадков (Cape Lookout Bight, North Carolina, USA), а также метан, полученный в лабораторном эксперименте из сточных грязей. Метан этой области рассматривается исследователями [5, 9] как метан, образующийся главным образом путем ферментации ацетата. За рамки данной работы выходит рассмотрение вопроса о том, что метан, попадающий в область А ниже прямой (рис. 1) и в область В, может формироваться и в результате смешивания (в разных пропорциях) метана из областей А и В.

Проведенный нами анализ показал, что выявленная связь между значениями факторов биологического фракционирования изотопов водорода ($10^3 \ln \alpha$) и температурой среды в микробиальной системе $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ различных регионов соответствует термодинамическому изотопному обменно-му равновесию по водороду в указанной системе [10]. Это равновесие в интервале от 0 до 100°C линейно аппроксимируется уравнением

$$10^3 \ln \alpha(\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}) = -10.37(10^6/T^2) - 76.22, \quad (4)$$

где $T(\text{K})$.

Таким образом, независимо от среды осадконакопления (морской или пресноводной) распределение изотопов водорода в системе $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ для микробиального метана, образующегося за счет CO_2 -редукции, отвечает термодинамическому изотопному равновесию. Это означает, что фактор биологического фракционирования изотопов водорода в системе $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ в течение микробиального метаногенеза посредством CO_2 -редукции достигает термодинамического изотопного равновесия.

Фактор равновесного термодинамического фракционирования изотопов водорода (α_t) в системе $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ в уравнении (4) для любой температуры (t) можно представить:

$$\alpha_t = (\delta D_{\text{CH}_4} + 10^3)/(\delta D_{\text{H}_2\text{O}} + 10^3). \quad (5)$$

Преобразуя (5), получаем уравнение для расчета изотопного состава метана, образующегося за счет CO_2 -редукции:

$$\delta D_{\text{CH}_4} = \alpha_t \delta D_{\text{H}_2\text{O}} + b, \quad (6)$$

где

$$b = 10^3(\alpha_t - 1). \quad (7)$$

Из уравнения (6) следует, что если $\delta D_{\text{H}_2\text{O}} = 0$, то $\delta D_{\text{CH}_4} = b$. Таким образом, получает логичное объяснение и становится понятным физический смысл параметров a и b в ранее выявленной эмпирической связи (3), а именно: $a = \alpha_t$, $b = 10^3(\alpha_t - 1)$.

Из изложенного выше следует, что представления ряда авторов [3, 5, 6, 14] о том, что величина коэффициента a в уравнении (3) показывает, как много водорода в молекуле метана прибыло из воды или органического материала, не корректны. Параметр a в уравнении (3) – это фактор биологического фракционирования изотопов α_t . Он отражает характер распределения изотопов водорода в микробиальной системе $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$: равновесный – при формировании метана путем CO_2 -редукции и кинетический – при его образовании посредством ферментации ацетата.

Установленные связи (уравнения (4)–(7)) позволяют впервые конкретно рассчитать для любой температуры (от 0 до 100°C) изотопный состав водорода метана, образующегося путем CO_2 -редукции.

С использованием уравнения (4) рассчитаны значения параметров α_t и b в уравнениях (6) и (7) при разной температуре среды (табл. 1).

На основании данных табл. 1 по уравнению (6) рассчитана (в координатах $\delta D_{\text{CH}_4} - \delta D_{\text{H}_2\text{O}}$) теоретическая область образования изотопного состава микробиального метана путем CO_2 -редукции при разной температуре среды (рис. 2). Эта теоретическая область может служить в качестве надежного “эталона сравнения” для выяснения путей образования микробиального метана.

Если для исследуемых газов измеренное соотношение δD микробиального метана и ассоциирующей с ним воды соответствует теоретически ожидаемому соотношению при соответствующей температуре среды (рис. 2), то имеются все основания полагать, что исследуемый метан образовался в процессе редукции CO_2 .

Если же измеренное соотношение δD микробиального метана и ассоциирующей с ним воды располагается ниже теоретически ожидаемого соотношения при соответствующей температуре

среды, то это может свидетельствовать о примеси метана, образованного путем ферментации ацетата.

Как видно из рис. 2, измеренное соотношение δD микробиального метана и ассоциирующей с ним воды из глубоководных морских отложений Калифорнийского залива (Gulf of California) в широком интервале температур (от 5 до 45°C) хорошо согласуется с теоретически ожидаемым соотношением при соответствующей температуре среды. Это свидетельствует о том, что исследуемый микробиальный метан образовался путем редукции CO_2 .

В теоретическую область образования изотопного состава микробиального метана путем CO_2 -редукции попадает измеренное соотношение δD метана и ассоциирующей с ним воды из поверхностных водных и палеозойских осадках, штат Иллинойс, США (рис. 2). Несмотря на отсутствие данных о температурных измерениях для исследуемых проб, точки расположились на графике (рис. 2) в основном в температурном интервале, зафиксированном отдельными измерениями в этом районе [5, 7]. “Сползание” в ряде случаев точек в сторону занижения температуры обусловлено, по всей вероятности, примесью метана, образованного путем ферментации ацетата [7] и обладающего более низкими значениями δD метана.

В целом проведенные исследования приводят нас к заключению, что основные пути природного бактериального метаногенеза отражаются различными факторами изотопного фракционирования. В процессе CO_2 -редукции значения фактора биологического фракционирования изотопов водорода в системе CH_4-H_2O отвечают термодинамическому изотопному равновесию при окружающей температуре среды. В то же время при образовании микробиального метана путем ферментации ацетата биологическое разделение изотопов водорода в системе CH_4-H_2O носит преимущественно не-

равновесный характер. Аналогичные выводы получены ранее [15] при исследовании факторов биологического фракционирования изотопов углерода ($^{13}C/^{12}C$) в системе CH_4-CO_2 в процессе микробиального метаногенеза.

Автор выражает благодарность А.М. Плотникову за полезные советы при обсуждении данного сообщения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakai N., Yoshida Y., Ando N. // Chikyakaya Kagaku. 1974. V. 7/8. P. 87–98.
2. Ерохин В.Е. Ядерная геология. Сб. науч. трудов. М.: ОНТИ ВНИИЯГ, 1978. С. 45–54.
3. Schoell M. // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. V. 44. P. 649–661.
4. Гуцало Л.К. // ДАН. 1982. Т. 267. № 3. С. 729–731.
5. Whiticar M.J., Faber E., Schoell M. // Geochim. et cosmochim. acta. 1986. V. 50. P. 693–709.
6. Jenden P.D., Kaplan I.R. // Appl. Geochem. 1986. V. 1. P. 631–646.
7. Coleman D.D., C.-Liu, Riley K.M. // Chem. Geol. 1988. V. 71. P. 23–40.
8. Berner U., Faber E. In: Proc. Ocean Drilling Program Sci. Results. 1993. V. 131. P. 185–195.
9. Burkner R.A., Martens C.S., Sackett W.M. // Nature. 1988. V. 332. P. 829–831.
10. Lyon G.L., Hulston J.R. // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. V. 48. P. 1161–1171.
11. Lyon G.L. In: Initial Reports Deep Drilling Project. Wash. (D.C.): US. Govt. Printing Office, 1973. V. 20. P. 773–774.
12. Friedman I., Hardcastle K. In: Initial Reports Deep Drilling Project. Wash. (D.C.): US Govt. Printing Office, 1973. V. 20. P. 901–903.
13. Takahashi T., Prince L.A., Felice L.J. In: Initial Reports Deep Drilling Project. Wash. (D.C.): US Govt. Printing Office, 1973. V. 20. P. 865–876.
14. Schoell M., Tietze K., Schoberth S.M. // Chem. Geol. 1988. V. 71. P. 257–265.
15. Гуцало Л.К. // ДАН. 2003. Т. 388. № 2. С. 220–224.