

ГЕОХІМІЯ ВОДНЮ ТА ВУГЛЕЦЮ.

Основними компонентами нафти и горючих природних газів є вуглеводневі сполуки **вуглецю та водню**. Про вуглець будемо говорити дуже докладно, тому, що саме його властивості визначають можливість утворення органічних сполук. Тому коротко зупинимося на водні.

Водень має порядковий номер «1» в періодичній системі елементів Менделєєва. Цей газ в 1766 році дослідив англійський фізик Г. Кавендиш, який побачив, що при згоранні останній дає воду. Тому і першу назву він отримав від грецького словосполучення «горюче повітря». Сучасна ж назва є гідроген – по-грецьки «народжуючий воду», яку дав французький хімік Лавуазьє.

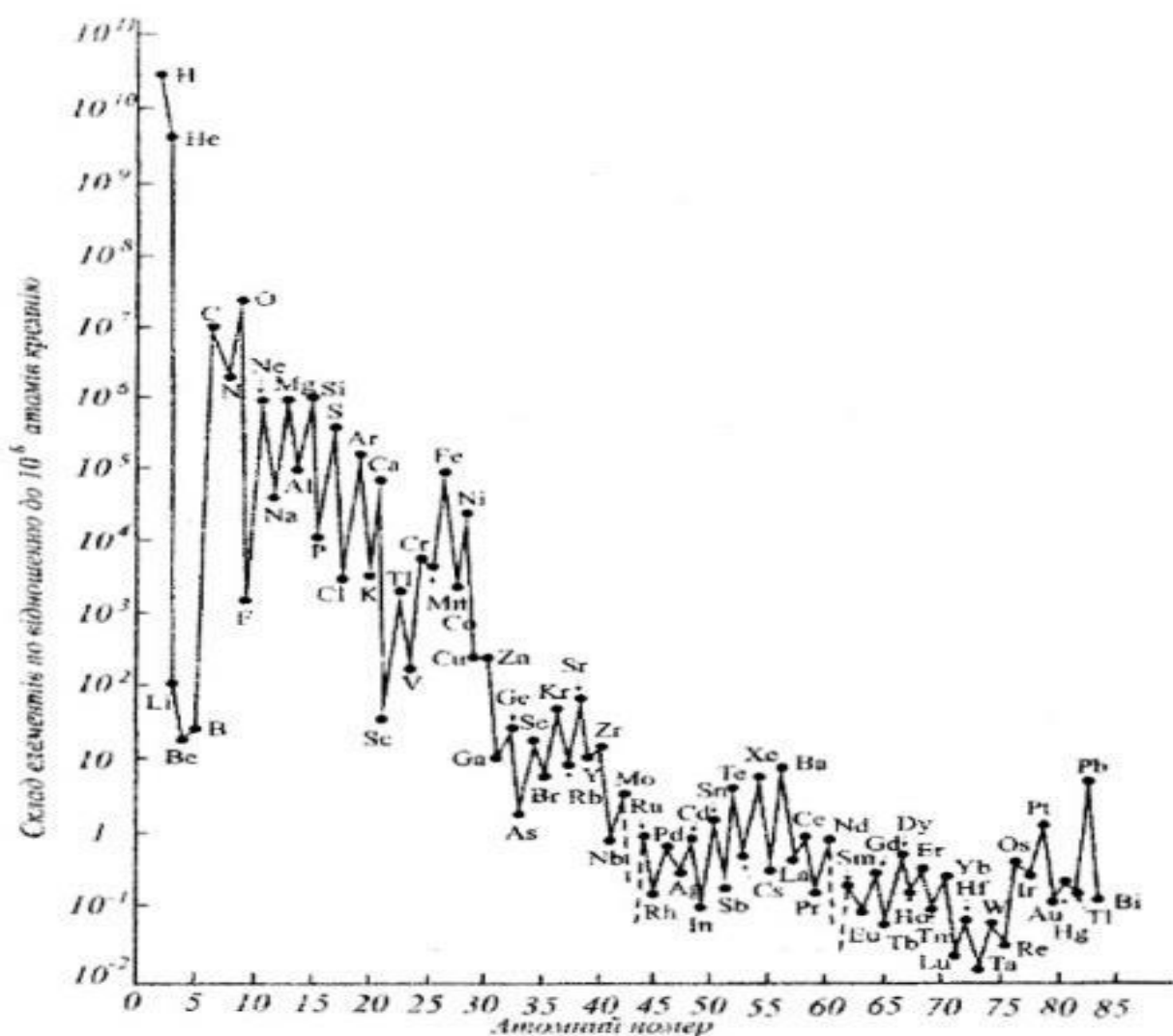
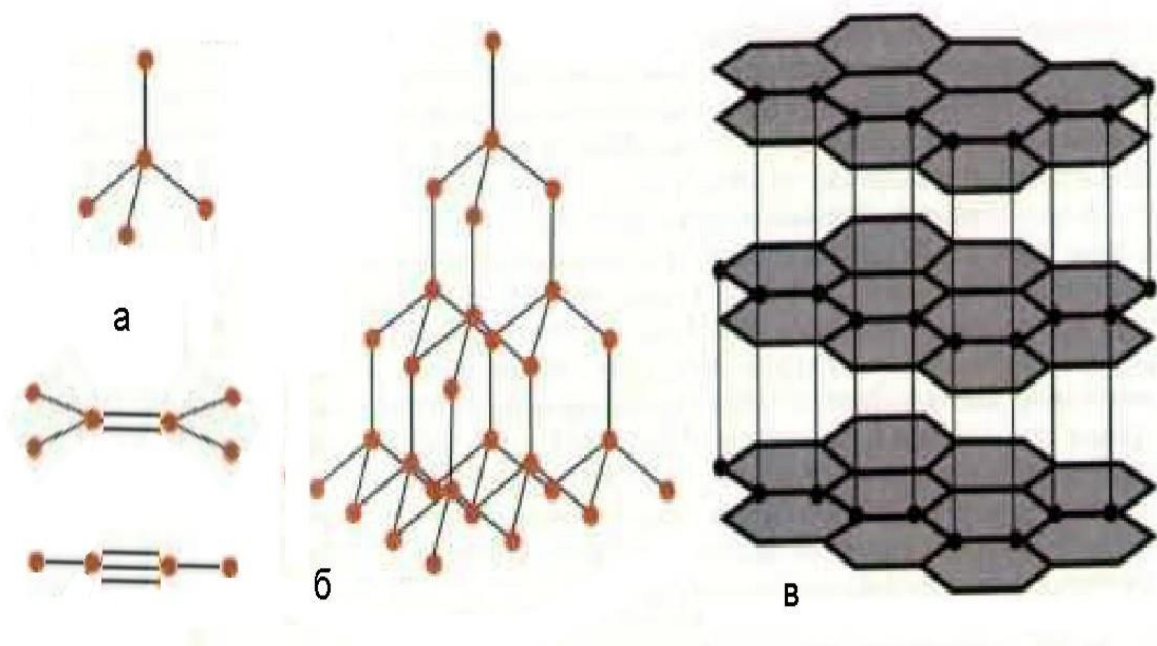


Рисунок - Відносна поширеність елементів у Сонячній системі.

Він є самим поширеним елементом Всесенної. У вигляді плазми він складає до 70% маси сонця та зірок. В природі існують два стабільних ізотопи 1H – протій (99,98 %) та 2H – дейтерій (0,02%). Є також радіоактивний ізоотоп тритій, проте в природі його вміст дуже малий. Концентрація водню в атмосфері Землі незначна і становить 0,00005%, а в земній корі його вміст становить біля 1 %

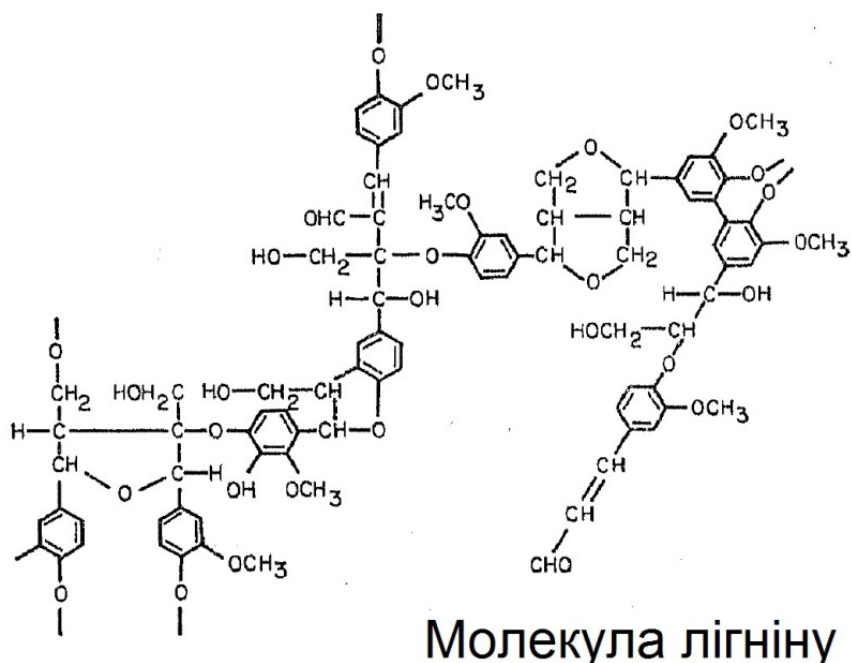
Геохімія вуглецю і геохімія органічних сполук (органічна геохімія) майже тотожні поняття. Це пов'язано з тим, що живі організми використовували вуглець як головний будівельний матеріал. Жива матерія нашої планети є кисневою (70%), проте не кисень, а вуглець є головним будівельним елементом органічного світу. Чотири тетраедрично розташовані валентності (рис. а) обумовлюють можливість існування безліч трьохмірних структур з використанням зв'язків з другими атомами вуглецю та атомами інших елементів, зокрема воднем, киснем, азотом, сіркою, фосфором та іншими.



а - чотири валентності вуглецю; б структура алмазу; в - структура графіту

Рисунок - Зображення молекулярних формул простих вуглецевих сполук

Вуглець майже завжди є чотирьох валентним. Проте, важливим для геохімії вуглецю є те, що атоми можуть з'єднуватися один з одним, причому між ними можуть виникати подвійні або потрійні зв'язки (див. рис. а). Така особливість обумовлює величезне розмаїття сполук вуглецю та здатність їх молекул досягати величезних розмірів. Це і є фундаментом органічної геохімії, необхідною умовою існування життя на землі. Наприклад, наведемо структуру молекули лігніну, який утворює опорний трьохмірний каркас деревини.



У вільному стані в природі вуглець є у вигляді алмазу та графіту (рис. б та в відповідно). Щодо нафти та газу, то вуглець разом з воднем, є головними елементами нафт і вуглеводневих газів. **Вміст вуглецю в нафтах становить 80-88%, а в газах 75 - 82%.**

Поряд з нафтою та вуглеводневими газами, важливу роль в геохімії вуглецю відіграють органічні сполуки гірських порід, які утворюються в процесі осадконакопичення.

Вуглець, який пов'язаний з неорганічними сполуками знаходиться в карбонатах (крейда, мрамур, доломіт, магнезит, сидерит). Особливу увагу треба також звернути на вуглекислий газ (CO₂), який відіграє важливу роль у кругообігу вуглецю та бере участь у багатьох хімічних процесах.

Ваговий кларк вуглецю в геосферах наведено в таблиці (див. таблицю). Основна його кількість зосереджена в глибинних частинах Землі. **З огляду на склад метеоритів можна припустити, що в ядрі або мантії вуглець присутній у вільному стані та у формі карбідів.**

В магматичних породах та магмі вулканів переважна частина вуглецю представлена у вигляді CO_2 та частково CO і CH_4 .

Розподіл вуглецю в геосферах
(за В.А. Успенським, 1956, 1970, 2005, з доповненнями)

<i>Геосфери</i>	<i>Вміст вуглецю, % на безводну масу</i>	<i>Кількість вуглецю, десятки трлн. т</i>	<i>Розподіл вуглецю, %</i>
Ядро	0,03	500 000	24,46
Мантія і базальтова частина кори	0,08	1 500 000	73,38
Гранітна оболонка	0,09	26 000	1,27
Стратисфера	1,43	18 100	0,88
Педосфера і пелосфера	4,70	22	0,001
Жива речовина	23,74	0,5	0,0002
Земля в цілому	0,04	2 044 122	100,00

У метаморфічних породах переважає оклюдований CO_2 та карбонати. У верхній частині метаморфічних утворень з'являється шугініт¹ та антраколліт².

В осадових же породах вуглець міститься у формі карбонатів, органічної речовини, водорозчинних іонів HCO_3^- , CO_3^{2-} та CO_2 . В атмосфері весь вуглекислий газ міститься у формі CO_2 .

Загальний кругообіг (геохімічний цикл) вуглецю в межах Землі дуже складний і розкладається на ряд циклів, серед яких основними є наступні: **життєвий, седиментаційно-денудаційний та метаморфічний.** На рисунку показані тільки головні напрями міграції і геохімічних перетворень вуглецевих сполук.

¹ Перехідне утворення між антрацитом та графітом.

² Утворення при контакті магми з багатою органічною речовиною породою, де органічна речовина (вміст С=90%, вміст Н=3,5%) переганяється разом з гідротермальним розчином та відкладається з кварцом та кальцитом .

Життєвий цикл охоплює живу речовину суші і моря, вуглекислий газ атмосфери, компоненти карбонатної рівноваги (тобто CO_2 , CO_3^{2-} та HCO_3^-) в гідросфері і здійснюється через фотосинтез, дихання гетеротрофів, газообмін між атмосферою і морем.

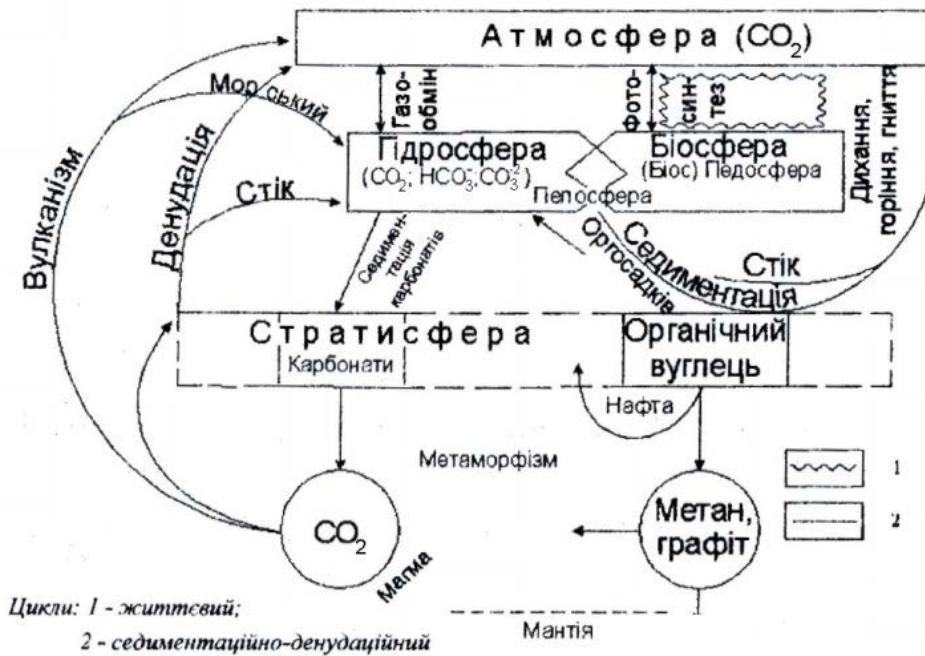
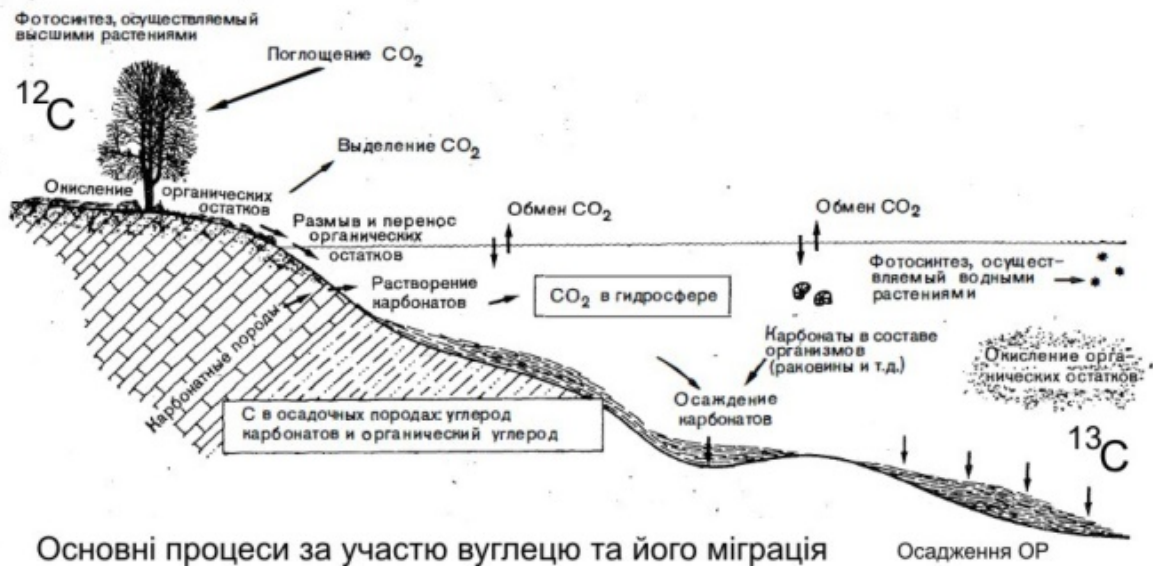


Схема загального кругообігу вуглецю в межах Землі
(за АА. Карцевим 1978 р.)

Жива речовина (біос) відіграє величезну роль в кругообігу вуглецю зовнішніх геосфер. Підрахунки В.А. Соколова показали, що фотосинтез поглинає щорічно $n \cdot 10^{12}$ т діоксиду вуглецю і може вичерпати весь запас С в атмосфері вже за декілька років, а в гідросфері за декілька тисяч літ (включно з розчиненими карбонатами і гідрокарбонатами).

Седиментаційно-денудаційний цикл вуглецю починається з седиментації, в якій беруть участь карбонати і органічний вуглець залишків біосу суші і моря (рисунок). Цикл закінчується поверненням елемента в атмосферу і гідросферу у вигляді діоксиду вуглецю і водорозчинних органічних сполук, а також подальшим перетворенням захороненої органічної речовини в процесі літифікації порід. В цьому циклі, на думку В.Л. Успенського, утворюється нафта і газ.

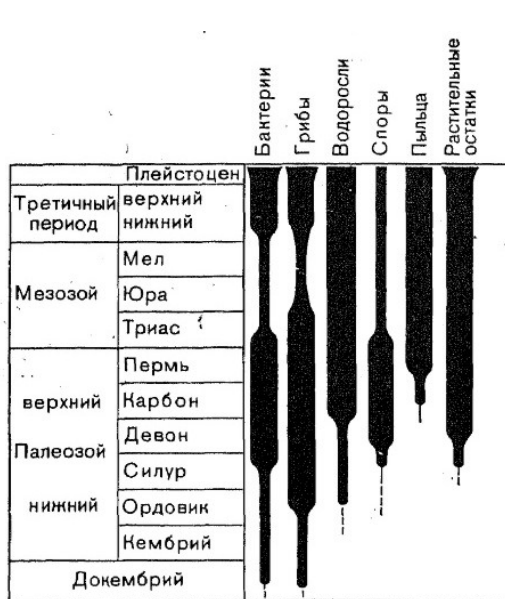


Метаморфічний цикл вуглецю починається під час переходу осадових порід в метаморфічні. При метаморфізмі карбонатний С за рахунок розпаду карбонатів поступово переходить в CO_2 , а органічний – в основному в графіт. Завершення циклу йде двома шляхами. Перший – полягає в денудації метаморфічних і магматогенних порід при висхідних тектонічних рухах, при цьому вуглець у вигляді CO_2 переходить в гідросферу і атмосферу. Другий шлях – вулканізм, що призводить до тих же результатів. Тривалість метаморфічного циклу, за В.А. Успенським, вимірюється сотнями мільйонів літ. До метаморфічного циклу залучається і мантійний вуглець. Необхідно підкреслити, що описаний кругообіг вуглецю в межах Землі (в якому, важливу роль стали відігравати і техногенні процеси) існував у такому вигляді протягом усього існування нашої планети, він став таким при кінці протерозойської ери.

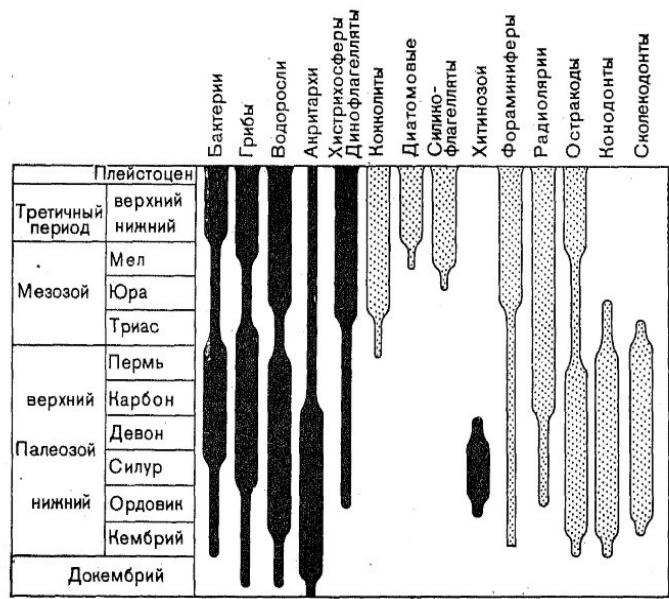
До виникнення життя, на абіогеному етапі розвитку Землі, в кругообігу вуглецю був відсутній життєвий цикл, інші цикли теж мали другий вигляд. Геохімічна і геологічна роль вуглецю після виникнення життя значно зросла. З виникненням життя почався біогенний етап розвитку Землі, проте на його першому підетапі (архей - протерозой) геохімія вуглецю зовнішніх геосфер теж ще сильно відрізнялася від більш пізньої – фанерозойської. Первинні організми (еобіоти)

були гетеротрофними, тобто харчувалися готовими органічними речовинами (у той час - абіогенними). Тому перший підетап біогенного етапу розвитку Землі можна називати гетеротрофним підетапом. Фотосинтезу ще не було.

Істотна зміна геохімічних умов почалася з появою автотрофних фотосинтезуючих організмів. Розвиток процесів фотосинтезу призвів до заміни вуглекислої атмосфери на кисневу, до появи озонового екрану для короткохвильової космічної радіації, до зникнення абіогенних органічних речовин і виникнення карбонатного осадконакопичення. Геохімічна функція вуглецю зросла, він став важливим породоутворюючим елементом. Почався автотрофний підетап геохімічної історії вуглецю.



Основні групи мікроорганізмів із відкладів, сформованих в не морських умовах за Муром



Основні групи мікроорганізмів із відкладів, сформованих в морських умовах

Еволюція геохімічного кругообігу вуглецю продовжувалася і у фанерозої. Так, починаючи з девону, з розвитком наземної рослинності скорочувалася роль гідросфери як єдиної геосфери, в якій відбувалися процеси фотосинтезу і поглинання CO₂. Протягом всього фанерозою зростала кількість органічного (некарбонатного) вуглецю в осадовій товщі.

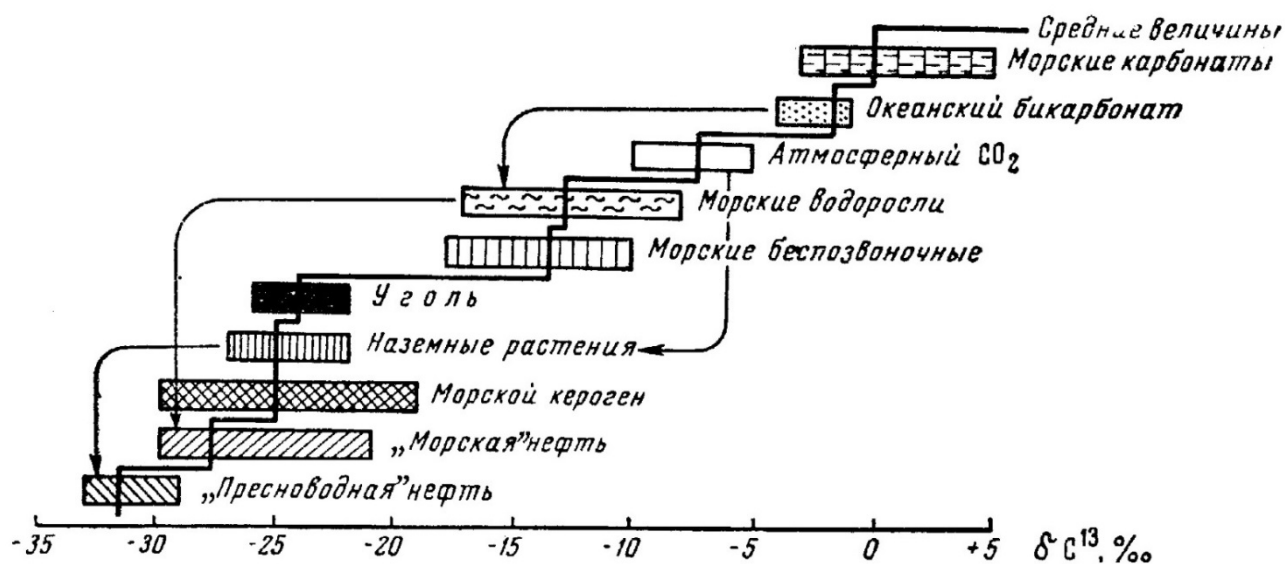
В геохімічній історії вуглецю, в його кругообігу потрібно говорити також про особливий культурний (техногенний) етап, що пов'язаний з впливом людини, або краще сказати з її діяльністю. Цей вплив, в першу чергу виражається у поступленні в атмосферу і частково гідросферу великої кількості CO₂, що виділяється при спалюванні вугілля, нафти і газу (органічного вуглецю). Для геохімії вуглецю цей фактор вплинув поки що на кількісні показники кругообігу, але вони вже можуть мати негативні наслідки для людства.

Ізотопи вуглецю. Як відомо, ізотопи – це різновиди атомів хімічних елементів, електричний заряд яких однаковий, а маса різна, тобто в ядрі присутня неоднакова кількість нейтронів. Усі ізотопи розділяють на стабільні та нестабільні (радіоактивні).

В природі поширені два стабільні ізотопи вуглецю ¹²C, ¹³C та один ¹⁴C – радіоактивний з періодом піврозпаду 5566 років. В геологічних об'єктах ¹⁴C відсутній. Його використовують лише для визначення віку різних археологічних знахідок, вік яких не перевищує 50-60 тис. років. Присутність ¹⁴C в метані свідчить про його сучасне біохімічне походження.

Дослідженнями зарубіжних вчених встановлено, що прямо чи опосередковано основний вплив на розподіл ізотопів вуглецю в тканинах рослин і тварин впливає фотосинтез. Основне фракціонування ізотопів вуглецю при фотосинтезі відбувається в два етапи і в обох на користь ¹²C. **Перший етап проявляється при поглинанні атмосферного вуглекислого газу протоплазмою листя: збагачення легким ізотопом ¹²C при цьому в порівнянні з атмосферним, може досягати 14 ‰.** Другий етап має місце вже в самих рослинах і може досягнути 17 ‰ при перетворенні поглинутого CO₂ в 3-фосфо-гліцеринову кислоту. Сумарний ефект фракціонування в цих процесах може досягти 30 ‰. Максимальна різниця між величинами відношення ¹³C/¹²C у вуглекислому газі, що розчинений в морській воді і вуглецю морських водоростей повинна становити тільки 17 ‰, так як тут відсутній перший етап фракціонування.

Межі коливання ^{13}C в органічних речовинах показані на рисунку. Для порівняння наведено дані зміни ізотопного складу вуглеводнів у різних природних утвореннях. **Привертає увагу те, що вугілля, нафта і дисперсна вуглецева речовина осадових порід характеризуються меншим вмістом ізотопу ^{13}C , що зумовлене впливом процесу фотосинтезу. Наземні рослини засвоюють вуглець із атмосфери, а морські із розчиненого у воді бікарбонату (рис. кругообіг).**



Розподіл стабільних ізотопів вуглецю в природних утвореннях (за Е.Дегенсом, 1967)

ПИТАННЯ ДЛЯ ПОВТОРЕННЯ.

1. Особливості геохімії водню та вуглецю.
2. Особливості розподілу вуглецю в земній корі.
3. Перелічити цикли кругообігу та їх особливості.
4. Характеристика життєвого циклу. Яка із сполук вуглецю відіграє головну роль у процесі кругообігу
5. Особливості сидементаційно-денудаційного циклу кругообігу.
6. Особливості метаморфічного циклу кругообігу.
7. Характеристика ізотопів вуглецю.
8. Зв'язок ізотопів вуглецю з нафтогазоносністю осадового розрізу.