

A-59

ИНСТИТУТ МИКРОБИОЛОГИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Л. Б. ПОМЕРАНЦ

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИХ
И ТИОНОВЫХ БАКТЕРИЙ И ИХ РОЛЬ
В ГЕНЕЗИСЕ САМОРОДНОЙ СЕРЫ ГАУРДАК-
КУГИТАНГСКОГО РАЙОНА (ТУРКМЕНСКАЯ ССР)

096 МИКРОБИОЛОГИЯ

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

МОСКВА
1969

ИНСТИТУТ МИКРОБИОЛОГИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР

На правах рукописи

Л. Б. ПОМЕРАНЦ

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИХ
И ТИОНОВЫХ БАКТЕРИЙ И ИХ РОЛЬ
В ГЕНЕЗИСЕ САМОРОДНОЙ СЕРЫ ГАУРДАК-
КУГИТАНГСКОГО РАЙОНА (ТУРКМЕНСКАЯ ССР)

096 МИКРОБИОЛОГИЯ

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

МОСКВА
1969

Работа выполнена во Всесоюзном научно-исследовательском геологическом институте (г. Ленинград) и Кугитанской геолого-разведочной экспедиции Управления геологии и охраны недр при Совете министров Туркменской ССР.

Научный руководитель —
доктор биологических наук — М. В. Иванов.

Официальные оппоненты —
доктор биологических наук Е. Л. Рубан.
и кандидат биологических наук Г. И. Каравайко

Работа направлена на отзыв на кафедру микробиологии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Автореферат разослан «18. IV» 1969 г.

Защита диссертации состоится 22 квартал 1969 г.
на заседании ученого совета Института микробиологии АН СССР,
Москва, В-133, ул. Профсоюзная, д. 7, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института

Ученый секретарь ИИМИ АН СССР
канд. биол. наук

(Л. К. Осницкая)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработана (М. В. Иванов, 1964; Н. П. Юшкин, 1968) общая схема образования эпигенетических серных месторождений метасоматического типа, которая кратко сводится к следующему. При участии сульфатредуцирующих бактерий происходит образование сероводорода путем восстановления серы сульфат-иона, поступающего в раствор в результате растворения ангидридов. При этом органическое вещество окисляется до углекислоты, что обуславливает появление в растворе карбонатных и бикарбонатных ионов, которые соединяются с ионами кальция, освобождающимися при восстановлении сульфатов, и выпадают в осадок в виде вторичного кальцита. Дальнейшее окисление H_2S до самородной серы происходит при участии растворенного кислорода и тионовых бактерий.

Работами геохимиков установлено, что изотопный состав серы сульфидов, элементарной серы и вторичного кальцита имеет биогенное отношение изотопов, чем подтверждает участие микроорганизмов в генезисе месторождений самородной серы.

По мере накопления нового фактического материала отдельные детали схемы уточняются. На Гаурдакском серном месторождении изучение распространения бактерий круговорота серы (сульфатредуцирующих и тионовых) было начато в 1956 г. и продолжено в 1960 г. сотрудниками Института микробиологии АН СССР. Однако, из-за отсутствия в то время достаточного количества действующих скважин, вскрывающих глубокие части серной залежи, более доступной для исследования оказалась в основном лишь зона окисления, в которой и было изучено распространение *Thiobacillus thiooxidans*.

Фактический материал, вошедший в настоящую диссертацию, был собран при 6-летних полевых работах автора на Гаурдакском месторождении серы в составе гидрохимической партии под руководством старшего научного сотрудника ВСЕГЕИ М. С. Гуревича.

Всего было проанализировано 69 проб воды верхнеюрского водоносного горизонта, 24 пробы шахтных вод из сероносных

отложений и 45 образцов пород верхнеюрских отложений, а также 28 проб подземных вод меловых и четвертичных отложений.

Помимо исследований на Гаурдакском серном месторождении проводилось сравнительное изучение микробиологических процессов в подземных водах и породах верхнеюрских отложений Карлюкского и Тюбетатанского серопроявлений.

Нами было исследовано также 240 проб подземных вод ряда нефтяных и серных месторождений Средней Азии с целью изучения распространения наиболее типичных групп микроорганизмов, населяющих эти воды.

Диссертационная работа, объемом 177 страниц, содержит 46 таблиц, 30 рисунков и состоит из введения, восьми глав и заключения.

Искреннюю благодарность автор выражает М. С. Гуревичу, М. В. Иванову за руководство, а также Г. А. Беленицкой, Д. Р. Габе, Е. Н. Дутовой и Н. П. Малинской за помощь в работе.

I. ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ РАБОТЫ

Задачами микробиологических исследований в Гаурдак-Кутангском районе было:

1. Изучение распространения бактерий круговорота серы (сульфатредуцирующих и тионовых) в подземных водах и породах верхнеюрских отложений.

2. Определение роли этих микроорганизмов в формировании самородной серы и парагенных ей минералов (вторичный кальцит, гипс и др.) в Гаурдакском серном месторождении.

3. Изучение возможности использования микробиологических показателей для оценки перспектив сероносности.

Методика работы сводилась к изучению микробиологических показателей и сопоставлению их с геологическими, гидрогеологическими и гидрохимическими данными, что позволило получить довольно определенные сведения об экологических условиях, в которых обитают микроорганизмы.

Микробиологический анализ вод осуществлялся в полевой лаборатории в день отбора пробы. Одновременно автором проводилось определение E_h , pH , H_2S , NH_4^+ , O_2 , CO_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} и некоторых других компонентов.

Микробиологический анализ образцов горных пород сопровождался изучением химического состава и микроскопированием шлифов с целью реконструирования первичного состава породы и выявления характера ее вторичных преобразований. Определялась также влажность образцов и влажность воздуха в подземных выработках и в карьере.

Сульфатредуцирующие бактерии учитывались на агаризованной среде Таусона в видоизменении Штурм. Потенциальная активность их развития определялась на жидкой среде Штурм по количеству образовавшегося сероводорода в опыте продолжительностью один месяц. При анализе проб воды с высокой минерализацией (до 200 г/л) посев производился в среду с добавлением соответствующего количества $NaCl$. Интенсивность сульфатредукции определялась также непосредственно в пластовых водах методом краткосрочных изолированных проб с добавлением в них радиоактивного по сере сульфата по методике М. В. Иванова.

Количество клеток тионовых бактерий (как *Th. thiopagrus*, так и факультативно-автотрофных) учитывалось путем высеяния, десятикратных разведений на среды Бейерника и Старки. О развитии судили по помутнению среды и по потреблению гипосульфита, который определялся подметрическим титрованием.

Бактерии *Th. thiooxidans* учитывались на среде Ваксмана с серой, и о развитии их судили по подкислению среды. Общее количество сапрофитов определялось путем подсчета колоний, выросших на рыбопептонном агаре (РПА).

При проведении лабораторных исследований с помощью капиллярного микроселектора системы Б. В. Перфильева была получена чистая культура тионовых бактерий и изучены ее морфологические и культуральные особенности. Окраска жгутиков производилась по методу Лефлера в видоизменении Кульпа. Тетратионаты определялись путем восстановления их с помощью сульфита натрия, сульфаты — весовым методом.

II. РАСПРОСТРАНЕНИЕ СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИХ И ТИОНОВЫХ БАКТЕРИЙ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ И ПОРОДАХ

Изучение закономерностей распространения бактерий на Гаурдакском серном месторождении показало, что подземные воды нефтяного типа, залегающие на глубинах ниже 300 м от поверхности земли и имеющие минерализацию от 190 до 336 г/л, низкий окислительно-восстановительный потенциал ($rH_2 = -6,1 - 7,4$) и высокое содержание сероводорода (до 1200 мг/л), характеризуются слабым развитием микроорганизмов. Сульфатредуцирующие бактерии отличаются слабой активностью развития в лабораторных условиях (0,4—0,9 мг/л H_2S в сутки) или вообще не обнаруживаются, а тионовые бактерии в этих водах обычно отсутствуют (табл. 1). Единичные клетки *Th. thiopagrus* обнаруживались лишь в пробах воды из пло-

обсаженными трубами скважин, что может быть связано с притоком воды из верхних водоносных горизонтов.

Таблица I

Распространение сульфатредуцирующих, тионовых и сапрофитных бактерий в подземных водах верхнеюрских отложений Гаурдакского серного месторождения

Скважина	Абс. отм. верхней части интервала опробования	Минерализация, г/л	pH_2	H_2S	Сорг	Число клеток в 1 мл		
						Сульфатредуцирующие	Сапропиты	Тионовые
<i>Неглубокие воды смешанного типа</i>								
17 гн	472	3	15,4	0	6,2	444	>100	0
1 вп	444	60	19,8	6	—	693	1000	Ед.
3 вп	425	65	—	161	—	9	Ед.	13 000
25 гн	421	117	17,2	48	—	13	0	100
16 гн	404	111	10,2	238	—	328	>10	Ед.
48 ф	398	132	10,2	238	—	—	>1000	>100
8 вп	354	121	—	306	6,1	200	0	Ед.
191	—	150	12,0	212	6,9	—	10	—
13 гн	357	168	—	—	—	102	10	80
16-IУ	312	160	11,8	459	—	—	0	>100
20 гн	275	118	12,6	—	—	6	0	60
10 ф	265	159	9,2	416	—	19	0	Ед.
<i>Глубокие воды нефтяного типа</i>								
268	148	190	9,4	136	—	0	0	Ед.
2-II	87	—	13,0	557	—	—	0	10
27 ф	92	187	6,1	414	—	—	Ед.	10
274	98	190	6,1	765	7,2	20	0	100
2 с	—	190	6,8	648	4,6	36	0	Ед.
496	10	200	7,0	612	10,6	35	Ед.	Ед.
702	466	146	7,0	122	11,1	0	0	Ед.
11	—25	164	9,8	127	—	0	0	0
1 пг	—698	336	6,6	714	—	0	0	0

Интенсивность процесса сульфатредукции, определенная в пробах подземных вод с применением радиоактивных изотопов, оказалась за пределами точности метода (меньше 0,003 мг/л H_2S в сутки). О неблагоприятных условиях для жизнедеятельности микроорганизмов говорит и слабое распространение сапропитных бактерий в этих водах.

В неглубоких (120–300 м от поверхности земли) подземных водах смешанного типа, образовавшихся благодаря разбавле-

нию вод нефтяного типа поверхностными, с минерализацией 60–170 г/л, величиной $\text{pH}_2=9,2–19,8$ и содержанием сероводорода 6–300 мг/л одновременно с сульфатредуцирующими (до 13 000 клеток в 1 мл) в ряде проб обнаружены и тионовые бактерии (до 1000 клеток в 1 мл).

Результаты гидрохимических анализов и лабораторные опыты показали, что в подземных водах смешанного типа есть все условия для развития сульфатредуцирующих бактерий: анаэробная обстановка, достаточное количество сульфатов и органическое вещество. Однако, поскольку процесс сульфатредукции активизируется при добавлении в подземную воду органического вещества в виде углеводородов, органических кислот и битумов, содержащихся в известняках, следует признать, что относительный недостаток органических веществ в подземных водах выступает в качестве фактора, ограничивающего развитие сульфатредуцирующих бактерий.

Поверхностные воды, обводняющие серную залежь выше уровня сероводородных подземных вод, отличаются высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала ($\text{pH}_2=24,7–27,4$), низкими величинами pH (0,5–2,4), низкой минерализацией (7–21 г/л). Для этих вод характерно развитие *Th. thioparus* (до 100 клеток в 1 мл) и *Thiobacillus thiooxidans* (до 10 000 клеток в 1 мл), причем при более высоких значениях pH преобладает *Th. thioparus*, а при более низких — *Th. thiooxidans*.

В результате деятельности тионовых бактерий происходит окисление самородной серы с образованием значительных количеств серной кислоты, которая способствует выносу находящихся в сероносных и окружающих породах примесей Fe, Al, Cu, Mn. В водах капежей с низкими значениями pH обнаружено до 2 г/л Fe и Al; до 41 мг/л Mn и до 0,4 мг/л Cu. В пресных капежах ни *Thiobacillus thiooxidans*, ни растворенных металлов не обнаружено.

Поскольку микробиологические процессы идут на контакте вода — порода, изучение распространения бактерий производилось не только в водах, но и в породах. Результаты анализов (табл. 2) показывают, что плотные водоупорные ангидриты из различных горизонтов ангидритовой толщи ни сульфатредуцирующих, ни тионовых бактерий не содержат. В этих породах отсутствует как самородная сера, так и парагенные ей минералы.

В бедно осернистых слабопористых известняково-ангидритовых породах сульфатредуцирующие и тионовые бактерии присутствуют, потенциальная активность сульфатредукции не превышает 1,7 мг $\text{H}_2\text{S}/\text{л}$ среди в сутки, а количество тионовых — 100 клеток на 1 г. По литологическим данным, в этих породах ангидрит частично замещается серой и вторичным кальцитом

Таблица 2

Микробиологическая характеристика пород с различной степенью развития эпигенетических минералов (самородная сера и вторичный кальцит)

Число проанализированных образцов	Литологическая характеристика	Первичный состав породы	Состав породы в настоящее время	Эпигенетические минералы в горновых тягах из породы			Пористость, %	Микробиологическая характеристика образца λ
				Кальцит	Сера	Повышенная активность сульфатредукции ($\text{mg H}_2\text{S}/\text{g}$ среды в сутки)		
3	Ангидрит	Ангидрит с кристаллами гипса	Ангидрит с кальцитом	0	0	0	0	0
11	Известниково-ангидритовая порода	Известник с кальцитом и серой	Серно-кальцитовая порода	5—30	5—20	1—5	0,4—1,7	до 100
10	Ангидрит	Известник с включениями кальция	Известник с выделениями кальция	40—90	15—60	5—15	2,9—28	до 1000
6	Известник с включениями антидриита			5—10	0	0—5	0	0

с одновременным развитием пористости, а первичный карбонат, составляющий 30—80% от исходной породы, остается без изменений.

Активный процесс сульфатредукции (до 28,7 $\text{mg H}_2\text{S}/\text{g}$ среды в сутки) и тионовые бактерии в количестве до 1000 клеток в 1 г породы обнаружены в образцах серно-кальцитовых руд. Первичный ангидрит, составляющий 97—100% исходной породы, почти полностью замещен вторичным кальцитом и серой обычно в соотношении, близком к 3:1. Пористость этих серно-кальцитовых пород максимальная и достигает 15%.

Подстилающие известняки гиссарской свиты, так же как и плотные ангидриты, ни сульфатредуцирующих, ни тионовых бактерий не содержат. Первичный известняк остался практически неизмененным: осернения не наблюдается, пористость обычно незначительная — до 5%.

С целью изучения распространения бактерий *Th. thiooxidans* в серно-кальцитовых породах, расположенных выше уровня подземных вод, были отобраны образцы с различных горизонтов шахты и из эксплуатационного карьера. Одновременно определялась влажность пород и воздуха в горных выработках. Максимальное количество бактерий *Th. thiooxidans* (до 10 000 клеток в 1 г) было обнаружено в серно-кальцитовой руде с максимальной влажностью породы и воздуха в выработках. Такие серно-кальцитовые руды характеризуются интенсивным развитием вторичного гипса по трещинам и в кавернах. При более низкой влажности руды и воздуха в выработках обнаруживается меньшее количество бактерий *Th. thiooxidans* — сотни и даже единицы клеток в 1 г. Резко снижается и степень вторичного огипсования этих руд. Минимальное количество бактерий (единичные клетки, а иногда и полное их отсутствие) обнаружено в породах с влажностью около 1%, отобранных в карьере, где влажность воздуха не превышает 13%. Вторичный гипс в этих образцах не отмечен.

Таким образом, установлена прямая связь трех показателей: влажности пород и воздуха, распространения бактерий, окисляющих серу, и степени огипсования серных руд.

Кроме Гаурдакской сероносной структуры микробиологические исследования подземных вод были проведены на двух соседних структурах: Тюбегатанской и Кугитангской.

По особенностям геологического строения эти структуры во многом сходны с Гаурдакской, и поэтому геологами на этих участках проводились поисковые работы на самородную серу, в том числе и разведочное бурение.

По гидрохимическому режиму воды слабозеродированной закрытой Тюбегатанской антиклинали весьма сходны с глубокими застойными водами Гаурдакской структуры: хлоридные натриевые, общая минерализация более 200 g/l , $\text{pH}=8,4$.

содержание сероводорода — 187 мг/л. Так же как и в сильно минерализованных водах Гаурдака (см. табл. 1 на стр. 6), микрофлора этих вод очень бедна и немногочисленна.

В водах Кугитанской структуры, характеризующихся относительно более активным гидродинамическим режимом, обнаружены активные сульфатредуцирующие бактерии. Условия для их жизнедеятельности в этих водах вполне благоприятны: минерализация 7,5 г/л, величина pH_2 = 4,6. Следствием активного развития сульфатредуцирующих бактерий является высокое содержание сероводорода в водах верхнеюрских отложений Кугитанской структуры.

Таким образом, на основании изучения глубоко залегающих вод Гаурдакского серного месторождения и вод Тюбетаинского серопроявления можно утверждать, что условия сильно затрудненного водообмена и высокая минерализация вод неблагоприятно сказываются на развитии бактерий в подземных водах. С усилением интенсивности водообмена и уменьшением минерализации подземных вод жизнедеятельность бактерий активизируется. Это видно на примере подземных вод смешанного типа Гаурдакского месторождения, содержащих сульфатредуцирующие и тионовые бактерии, и по данным, полученным при изучении Кугитанской структуры.

III. БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ГАУРДАКСКОГО СЕРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Комплекс геохимических и гидрохимических исследований, проведенных на Гаурдакском месторождении, позволяет утверждать, что в подземных водах существует определенная зональность в распределении гидрохимических показателей.

Глубокие, сильноминерализованные воды Гаурдакского месторождения содержат до 1200 мг/л сероводорода, который и определяет существование восстановительной обстановки с Eh от —100 до —154 мв. Для восстановительной обстановки кроме сероводорода характерно наличие аммония в количестве 100—315 мг/л (табл. 3) и растворенного органического вещества до 11 мг/л. Кислород в этих водах отсутствует. В составе свободно-выделяющегося газа содержится до 81% метана. Реакция воды преимущественно слабокислая и близкая к нейтральной (pH = 5,4—6,6). Подземные воды представлены рассолами хлоридного кальциево-натриевого состава с минерализацией до 336 г/л. Ион SO_4^{2-} содержится в количестве до 3 г/л (1,4—1,9% экв.).

Зона смешанных или переходных вод имеет мощность 100—200 м, и ее нижняя граница находится на глубине 200—300 м

от поверхности земли. Воды этой зоны характеризуются меньшим содержанием сероводорода (до 300 мг/л) и соответственно меньшими значениями окислительно-восстановительного потенциала (от +180 до —100 мв). Содержание аммония уменьшается до 7—60 мг/л, а органического вещества — до 2 мг/л. Реакция воды в основном нейтральная или близкая к ней (pH = 6,5—7,2). В составе растворенных газов метан или отсутствует, или его содержание не превышает 30%. По своему ионно-солевому составу воды зоны — хлоридные кальциево-натриевые, аналогичные водам восстановительной зоны, но количество растворенных в ней солей уменьшается до 60—170 г/л, а содержание SO_4^{2-} увеличивается до 3,7 г/л (36% экв.).

В верхней части гидрогеологического разреза (до глубины 100 м) распространены поверхностные воды. Они характеризуются присутствием свободного кислорода в количестве 1,6—12,6 мг/л, который и определяет существование окислительной обстановки с потенциалом от +300 до +650 мв. Реакция воды часто кислая, значения pH иногда падают до 0,5. Помимо кислорода в воде присутствует такой сильный окислитель, как окисное железо, в количестве до 2000 мг/л. Сероводород, аммоний и закисное железо в водах этой зоны отсутствуют. Состав вод сульфатный, натриево-кальциевый или кальциево-натриевый с минерализацией 3—55 г/л. Содержание SO_4^{2-} наивысшее по сравнению с предыдущими зонами и составляет 5—14 г/л (51—98% экв.).

Из приведенной характеристики отдельных геохимических зон видно, что по восстановлению пласта в подземных водах верхнеюрских отложений уменьшается минерализация подземных вод от 336 до 3 г/л, сильно снижается содержание сероводорода, аммония, органического вещества и метана. Одновременно с этим возрастает величина окислительно-восстановительного потенциала от —154 до +650 мв, т. е. анаэробная обстановка постепенно сменяется резко аэробной.

Наши микробиологические исследования показали, что охарактеризованные выше по геохимическим данным зоны отличаются и по микробиологическим показателям. Распространение в глубоких минерализованных водах только сульфатредуцирующих бактерий, хотя и находящихся в слабоактивном состоянии, но способных проводить реакцию восстановления сульфатов до сероводорода, дало возможность охарактеризовать условия этой зоны как восстановительные.

Наличие в водах смешанного типа бактерий, проводящих реакции как восстановления (сульфатредуцирующие), так и окисления (тионовые), позволило охарактеризовать их как воды переходной зоны. Наконец, широкое распространение в водах серных залежей, расположенных выше уровня подзем-

Таблица 3

Геохимические и микробиологические показатели окислительно-восстановительной обстановки в верхнекорских отложениях Гаурдакского серного месторождения

Биогеохимические зоны	Сложные и запрещенные	Геохимические показатели.						Микробиологические показатели					
		Минерализация, г/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Eh, мВ	pH	H ₂ S	NH ₄ ⁺	F _e ³⁺	CH ₄ , объемные %	Интенсивность сульфатредукции, мкг/л	Число клеток тионовых бактерий в 1 г воде, мкг/л	Tb. thiosulfatoxid	
Восстановитель	702	146	1 680	-154	6,2	7,0	1 122	315	0	60	0,4	0	0
	1 пг	336	435	-133	5,0	6,1	765	225	0	90	0,9	0	0
	274	190	2 970	-148	5,8	7,0	238	210	0	—	0,5	ЕД.	0
	275	190	3 019	-134	6,0	6,8	648	150	0	—	0,4	0	0
	2 с	190	3 160	-133	5,4	6,8	612	150	0	—	0,5	ЕД.	0
	496	200	3 034	-150	6,2	7,0	136	100	0	—	0	0	0
Переходная	268	190	2 355	-133	6,6	9,4	127	200	0	—	0	0	0
	11	164	2 546	-105	6,2	9,8	—	—	—	—	—	—	—
	10 ф	159	3 021	-100	6,4	9,2	416	135	0	—	1,7	0	0
	6-IV	157	3 232	-85	7,2	11,5	297	—	—	—	1,7	>1 000	0
	2-IV	143	3 606	-100	6,5	9,6	132	60	—	29	5,0	>1 000	0
	48 ф	132	3 193	-145	7,6	10,2	238	—	—	—	5,0	<10	0
Окислительная	191	150	3 436	-115	7,1	12,0	212	60	0	48	5,9	>10	0
	16 гн	111	3 364	-100	6,6	10,2	238	60	0	—	2,2	>10	0
	20 гн	118	3 638	-52	7,2	12,6	45	0	—	33	2,9	0	0
	25 гн	117	3 057	+125	6,5	17,2	48	—	—	6	3,2	0	0
	1 вп	60	3 765	+180	6,8	19,8	6	7	2	—	1 000	0	0
	17 гн	3	2 157	+179	4,6	15,4	0	—	—	—	0	>100	0
Капеж	163	21	9 997	+645	1,6	25,4	—	0	0	420	—	0	ЕД.
	628	—	—	+279	7,2	27,4	—	0	0	—	—	0	0
	Капеж 322	6	—	+323	6,6	24,3	—	0	0	—	—	0	10 000
Капеж 169	7	—	—	+540	2,0	26,0	—	0	3	148	—	0	10 000

ных вод, тионовых бактерий, окисляющих серу, говорит о существовании окислительной микробиологической зоны.

Совпадение геохимических и микробиологических показателей для отдельных зон (см. табл. 3 на стр. 12) позволяет говорить о существовании на Гаурдаке биогеохимической зональности с тремя основными зонами: восстановительной, переходной и окислительной.

IV. РОЛЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В ОБРАЗОВАНИИ САМОРОДНОЙ СЕРЫ НА ГАУРДАКСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

1. Микробиологические процессы современного серообразования. Из микробиологической характеристики биогеохимических зон видно, что процесс современного серообразования в восстановительной зоне Гаурдакского серного месторождения не происходит из-за неблагоприятных условий для жизнедеятельности как сульфатредуцирующих, так и тионовых бактерий. С другой стороны, наличие необходимых условий (окислительно-восстановительный потенциал, минерализация и др.) в переходной биогеохимической зоне, а также обнаружение активных клеток сульфатредуцирующих и тионовых бактерий говорит о возможности образования в этой же зоне серы и кальцита в настоящее время.

Это подтверждается современным ее отложением в карстовых полостях, вскрытых рядом скважин на глубине свыше 100 м и выполненных мергелем, где обнаружена сера. Анализ мергеля с аморфной и кристаллической серой показал присутствие как сульфатредуцирующих (10 клеток в 1 г), так и тионовых бактерий в количестве 10–100 клеток в 1 г.

Современное отложение серы наблюдалось и на стенах карстовой полости источника Шуар-Кярыз, дренирующего воды переходной биогеохимической зоны. Характерно, что химический состав вод этой зоны близок к составу жидких включений в кристаллах серы Шор-Су, являющихся захороненными серообразующими растворами (Н. П. Юшкин, 1968).

Таким образом, по комплексу геохимических и микробиологических показателей можно сказать, что благоприятными для современного процесса серообразования являются условия вод смешанного типа с промежуточными значениями окислительно-восстановительного потенциала ($rH_2 = 10-18$), благоприятными для развития сульфатредуцирующих и тионовых бактерий. Эти воды характерны для переходной биогеохимической зоны, в условиях которой происходят наиболее интенсивное микробиологическое образование сероводорода и химическое и биогенное

окисление его до серы. Именно в этой зоне идет процесс метасоматического замещения ангидрита серой и кальцитом и формирование серно-кальцитовых руд.

В водах нефтяного типа, характерных для восстановительной биогеохимической зоны, со значениями окислительно-восстановительного потенциала выше, чем у серообразующих растворов ($rH_2 < 10$), могут происходить только образование сероводорода и замещение ангидрита вторичным кальцитом, причем интенсивность процесса в связи с накоплением очень большого количества сероводорода и затрудненным гидрохимическим режимом постепенно падает.

В водах, просачивающихся через серную залежь, с высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала ($rH_2 > 19$) наблюдаются только окислительные процессы. В водах этой зоны в большом количестве (до 10 000 клеток в 1 мл) обнаружены бактерии *Th. thiooxidans*, деятельность которых приводит к окислению серы и образованию вторичного гипса.

В 1968 г. Г. М. Вдовиченко и В. И. Виноградов исследовали изотопный состав самородной серы и сульфатов Гаурдакского месторождения. При этом было обнаружено, что легкий изотоп серы S^{32} концентрируется в самородной сере, а тяжелый — в сульфатах. Поскольку процесс фракционирования изотопов серы происходит только при микробиологическом восстановлении сульфатов, эти данные служат бесспорным подтверждением участия микроорганизмов в генезисе самородной серы в Гаурдаке.

Методом изотопного анализа углерода карбонатов показано (И. С. Лазарев, Г. П. Мамчур, 1968) участие микроорганизмов в образовании также и вторичного кальцита серных залежей. Изотопный состав углерода кальцита ($\delta C^{13} = -2,0\%$) близок к составу органического углерода нефти. Углерод кальцита известняков гиссарской свиты, подстилающих серную залежь, и горизонта «R» по своему изотопному составу ($\delta C^{13} = -0,1 \pm 0,4\%$) мало отличается от обычных хемогенных осадочных карбонатов, что подтверждает первично-осадочное происхождение этих известняков.

Таким образом, данные изотопного анализа серы и углерода подтверждают наши выводы об участии бактерий в образовании как сероводорода и серы, так и вторичного кальцита, а комплекс микробиологических и геохимических показателей дает основание считать, что формирование самородной серы продолжается и в настоящее время в условиях переходной биогеохимической зоны.

2. Последовательность образования биогеохимической зоны и серных залежей. Максимальная глубина распространения процесса современного серообразования зависит от глубины проникновения кислородсодержащих поверхностных

вод и распространения тионовых бактерий при современном положении базиса эрозии района.

В настоящее время установлено (Г. А. Беленицкая, 1968, 1969), что Гаурдакское серное месторождение расположено в бортовой части глубокой погребенной долины. Изучив историю формирования и заполнения ее, удалось восстановить и историю колебаний базиса эрозии, а вместе с ним и положение границ биогеохимических зон и зоны серообразования.

Можно полагать, что микробиологические процессы, приведшие к образованию серы, происходили в условиях, аналогичных современным: процесс сульфатредукции происходил в восстановительной и переходной биогеохимической зоне. В последней одновременно с образованием происходило окисление сероводорода до серы за счет деятельности тионовых бактерий и при химических реакциях.

В начале четвертичного периода в результате образования глубокой эрозионной долины кислородсодержащие воды проникали на большие глубины и формирование серных руд отмечалось на более низком гипсометрическом уровне. По мере заполнения долины происходило постепенное повышение базиса эрозии и перемещение биогеохимических зон снизу вверх. Поэтому образование серно-кальцитовых руд происходило на все более высоких гипсометрических уровнях, а нижние участки образовавшейся серной залежи оказывались в условиях восстановительной зоны, что способствовало их сохранению.

Частичное переуглубление долины, вызванное некоторым понижением базиса эрозии в недавнем геологическом прошлом, сопровождалось опусканием границ зон, в результате чего верхняя часть серных залежей оказалась в окислительной обстановке и в настоящее время разрушается. Своебразной моделью окислительного процесса может служить микробиологическое окисление серы на стенах карстовой полости источника Шуар-Кярыз, произшедшее при понижении уровня сероводородных вод.

V. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТИОНОВЫМИ БАКТЕРИЯМИ, ВЫДЕЛЕННЫМИ ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НЕФТИНЫХ И СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Изучая распространение микроорганизмов в подземных водах, мы неизменно сталкивались с присутствием в них большого количества бактерий, растущих на РПА и отличающихся довольно однообразным характером колоний. Из 240 проанализированных проб подземных вод нефтяных и серных месторож-

дений Средней Азии (Челекен, Фараб, Гаурдак, Дарваза и др.) в 94 были обнаружены флюоресцирующие колонии с гладкой или сетчатой поверхностью, причем подобный рост на РПА в 65% случаев сопровождался присутствием в анализируемой пробе тионовых бактерий, учитываемых параллельно на среде Старки (табл. 4). С помощью капиллярного микроселектора из

Таблица 4

Распространение микроорганизмов в подземных водах нефтяных и серных месторождений Средней Азии

Место взятия проб	Число проб		
	отобранных	где обнаружены	
	флюоресцирующие колонии на РПА	тионовые бактерии	
Небит-Даг	15	6	4
Челекен	45	16	10
Бухаро-Каршинский р-н	51	18	11
Сурхан-Дарьинский р-н	19	7	4
Центральные Кара-Кумы	39	13	8
Гаурдак-Кугитангский р-н	91	34	24

суточной, предварительно очищенной культуры было получено 7 чистых культур изучаемых бактерий. Выделенный организм имеет две формы колоний (S и R). Он способен расти на таких органических средах, как РПА, молоко, желатина, картофель, а также потребляет как источник органического вещества углеводороды, нафталин, нафтеновые кислоты. Культура обладает способностью окислять сернистые соединения. Полное окисление гипосульфита происходит уже на 2–3-й день, а количество клеток достигает 100 млн. в 1 мл культуры.

Результаты химического анализа продуктов окисления гипосульфита показали, что окисление происходит в основном до серы и что в среде накапливается незначительное количество (300–600 мг/л) сульфатов. Тетратионаты не обнаружены. Реакция среды остается нейтральной. Существенных различий как в скорости окисления, так и в конечных продуктах между двумя формами культуры (S и R) не обнаружено. Таким образом, проведенные исследования показали, что выделенная культура способна расти как на органических, так и на неорганических средах и ее можно отнести к факультативно-автотрофным тионовым бактериям (табл. 5).

Способность выделенных микроорганизмов потреблять органическое вещество, характерное для нефтяных вод (углеводо-

роды, нафтеновые кислоты и др.), а также окислять сернистые соединения дает возможность предположить, что они участвуют в преобразовании органического вещества и в круговороте серы нефтяных и серных месторождений.

VI. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПЕРСПЕКТИВ СЕРОНОСНОСТИ

Сопоставление данных по распространению сульфатредуцирующих и тионовых бактерий в подземных водах сероносных и неосернистых структур (табл. 6) показывает, что наиболее благоприятные условия для развития микрофлоры создаются в водах, приуроченных к зонам распространения серно-кальцитовых пород, т. е. непосредственно в контуре месторождения. В этих водах обнаружены наиболее продуктивные культуры сульфатредуцирующих бактерий и часто встречаются значительные количества тионовых бактерий. За контуром сероносности в водах даже продуктивной Гаурдакской структуры процесс сульфатредукции происходит с меньшей интенсивностью, а тионовые бактерии практически вообще не обнаруживаются.

Наконец, в непродуктивных структурах (Тюбегатан, Бухаро-Каршинский район, см. табл. 6) микробиологические процессы происходят наиболее слабо и часто микрофлора круговорота серы вообще не обнаруживается.

Из этих данных следует, что микробиологические методы могут быть использованы при поисковых работах на самородную серу. Можно полагать, что при одинаково благоприятных геологических предпосыпках самородная сера скорее будет встречена в структурах с более интенсивным круговоротом серы и более активной микрофлорой и что по распространению сульфатредуцирующих бактерий можно выделять более или менее перспективные структуры.

При поисках отдельных залежей уже известного месторождения особое значение может иметь различие в микробиологической характеристике подземных вод внутри контура сероносности и за его пределами. Это прежде всего относится к тионовым бактериям, обычно присутствующим в подземных водах только в пределах контура сероносности.

Все вышеизложенное дает возможность, используя микробиологические данные, сузить район поисковых работ на серу, сначала по наличию в водах сероводорода и сульфатредуцирующих бактерий, а затем, еще больше, по наличию тионовых бактерий.

И, наконец, распространение в породах и водах бактерий *Th. thiooxidans* служит прямым поисковым признаком на серу, поскольку она является единственным энергетическим субстратом для развития этих бактерий.

Таблица 5

Сравнительная характеристика факультативно-автотрофных тионовых бактерий

тиево-автотрофных тионовых бактерий

Факультативно-автотрофные тионовые бактерии	Морфология	Органические среды		
		Рыбо-пентонный агар	Молоко	Желатина
<i>Thiobacillus trautweinii</i>	Грамотрицательные, неспорообразующие подвижные кокки $0,5 \times 8,7 \mu\text{m}$, часто соединенные попарно	Колонии круглые, большей частью поверхностные (5 мм за 2 дня), плоские, с приподнятым центром и зернистой поверхностью	Развития нет	Не разжижает в течение четырех недель
<i>Thiobacillus novellus</i>	Грамотрицательные, неспорообразующие неподвижные палочки $0,6 \times 1,2 \mu\text{m}$	Рост вялый (1 мм за 4–5 дней), колонии выпуклые, слизистые, подобные каплям клея-стера	Развитие слабое, с легким подщечливанием	В течение первой недели разжижения нет, затем происходит слабое разжижение в виде мешочка
<i>Thiobacillus intermedius</i>	Подвижные палочки $0,5 \times 1–2 \mu\text{m}$ с одним полярным жгутиком	—	Свежий нет	Свежий нет
<i>Thiobacillus perometabolis</i>	Грамотрицательные, неспорообразующие подвижные палочки $0,5 \times 1–2 \mu\text{m}$ с одним полярным жгутиком	Колонии (1 мм) круглые, гладкие, опалесцирующие	Растет на казеиновом гидролизате	Свежий нет

	Картофель	Неорганические среды		Литература
		Старки с тиосульфитом (5 г/л)	Бейеринка с серой и нитратами	
<i>Thiobacillus trautweinii</i>	Рост чрезвычайно обильный. Колонии кремового цвета, который затем переходит в коричневый	Рост слабый. Образуется незначительное помутнение и подщечливание среды (от pH 7,8 до 9). Пленки нет	Рост медленный (мм за 1–2 недели). Колонии белого цвета от образующейся серы	Роста нет Starkey, 1935; Соколова, Каравайко, 1964
<i>Thiobacillus novellus</i>	Слабое разжижение. Колонии кремового цвета, слизистые, блестящие	Образуется однородная муть и беловатый, не прикрепляющийся к колбе осадок. pH среды падает до 5,8. За 40 дней окисляется 20%	Колонии за 3 дня достигают 5 мм, плоские, с уплотненным центром, преимущественно гаубинные	Роста нет Starkey, 1935; Parker, 1959; Vishniac, 1957
<i>Thiobacillus intermedius</i>	Мелкие колонии (1 мм) с отложениями серы в центре	Мелкие колонии (1 мм) с отложениями серы в центре	Роста нет London, 1963	London, 1963
<i>Thiobacillus perometabolis</i>	Активный рост при добавлении дрожжевого экстракта. pH среды падает до 2,8. Окисление до сульфатов	Скудный рост	Роста нет London, 1967	London, 1967

Факультативно-авто-трофные тионовые бактерии	Морфология	Органические среды		
		Рыбо-пептонный агар	Молоко	Желатин
Изучаемый организм	Форма S (у культур I, II, III и IV)	Колонии круглые, с гладкой блестящей поверхностью и ровными краями, выпуклые, большей частью поверхностные (до 5 мм за 2 дня), флюoresцирующие. При старении выделяется сине-зеленый пигмент, проникающий в агар	Слабое развитие, с незначительным подкислением	В течение 10 дней происходит слабое разжижение
	Форма R (у культур V, VI и VII)	Колонии паоские, с сетчатой поверхностью и волнистыми краями. При старении выделяется сине-зеленый пигмент, проникающий в агар		

ВЫВОДЫ

1. В осерненных породах и серно-кальцитовых рудах Гаурдакского серного месторождения, залегающих ниже уровня подземных вод, содержатся сульфатредуцирующие и тионовые бактерии.

Намечается прямая связь между активностью микробиологических процессов и интенсивностью вторичных преобразований породы (кальцитизация, осернение, развитие пористости).

2. В серно-кальцитовых породах, залегающих выше уровня сероводородных вод, развиваются бактерии *Th. thiooxidans*. Выявляется прямая зависимость между влажностью пород, количеством *Th. thiooxidans* и интенсивностью вторичного огипсования руд.

3. В подземных водах, связанных с сероносными отложениями, по микробиологическим показателям выделяются три зоны,

Картофель	Неорганические среды		Литература
	Старки с гипосульфитом (5 г/л)	Беберинка с серой и нитратами	
	Помутнение среды, образование хлопьевидного осадка, который иногда слипается в ослизненный комок. В этом случае помутнение незначительное или вообще отсутствует. Подкисление среды не происходит. За 3 дня 100% окисления	Колонии до 1 мм в диаметре, плоские, преимущественно глубинные, поверхностные же колонии — каплевидные, иногда врастаящие в агар.	Роста нет
	Рост обильный. Колонии слипистые, блестящие, выделяющие сине-зеленый пигмент	Помутнение среды, иногда тончайшая флюресцирующая пленка. Подкисление среды не происходит. За 3 дня 100% окисления	Померанц 1966

границы которых совпадают с границами соответствующих зон, выделенных по геохимическим показателям. Таким образом, можно говорить о существовании трех биогеохимических зон: окислительной, переходной, восстановительной.

4. Наиболее благоприятные условия для жизнедеятельности тионовых и сульфатредуцирующих бактерий создаются в переходной биогеохимической зоне, где и происходит процесс серообразования.

5. В силу изменяющихся геологических условий происходило значительное перемещение границ биохимических зон и соответственно положения зоны серообразования, что и способствовало развитию серных залежей выше и ниже зоны современного образования серы.

6. Присутствие сероводорода в подземных водах служит отличительным признаком сероносного района, в пределах которого перспективными на серу будут структуры с активной жиз-

Таблица 6
Сравнительная характеристика микробиологических процессов в подземных водах верхневорских отложений
в пределах контура сероносности и вне его

Место взятия пробы	Глубина залегания водонапорного горизонта, м	Минерализация, г/л	pH	SO ₄ ²⁻		H ₂ S	Прогрессивная активность сульфатредукции, мг Н ₂ S/g сутки	Число клеток тионовых бактерий в мл
				48/4	48/4			
В контуре сероносности	скв. 48 Ф	120	132	10.2	3.193	238	5.0	>1000
	скв. 1 III	120	60	19.8	3.765	6	3.4	1000
	скв. 3 III	130	65	—	4.571	161	2.7	E.I.
	скв. 191	160	150	12.0	3.444	212	5.9	10
	скв. 16 ГН	140	111	10.2	3.364	238	2.2	>10
	скв. 10 Ф	200	159	9.2	3.021	416	1.7	0
	скв. 64-IV	200	157	11.5	3.292	297	1.7	>1000
	скв. 2-IV	300	143	9.6	3.606	132	5.0	100
	скв. 79-IV	400	185	8.4	3.089	595	3.2	100
	скв. 11	570	164	9.8	2.546	127	0	0
Гаурдакский р-н	скв. 25 ГН	100	117	17.2	3.057	48	3.2	0
	скв. 20 ГН	200	118	12.6	3.638	—	2.9	0
	скв. 58-IV	210	190	12.5	2.962	197	3.1	0
	скв. 16-IV	210	160	11.8	3.045	459	7.2	0
	скв. 1-IV	235	174	8.8	2.427	520	0.3	0
	скв. 81-IV	256	179	9.9	2.757	444	0.8	E.I.
	скв. 114-IV	381	184	5.9	2.921	704	0.8	0
	скв. 274	400	190	6.1	2.970	765	0.9	0
	скв. 275	400	190	7.0	3.049	238	0.5	E.I.
	скв. 268	400	190	9.4	2.955	136	0	0
Вне контура сероносности	скв. 2-с	400	190	6.8	3.160	648	0.4	0
	скв. 496	600	200	7.0	3.034	612	0.5	E.I.
	скв. 702	900	146	7.0	1.680	1.122	0.4	0
	скв. 1 пт	1.100	336	6.6	493	714	0	0
	скв. 4 г	630	304	8.4	3.940	187	0	0
Бухаро-Каршинский р-н	Карауд-Базар	скв. 6	1.170	66	—	3.262	0	0
	Мамаджургач	скв. 2	1.300	106	—	1.781	0	0
	Фараб	скв. 9	2.600	141	—	3.591	0	0
	Саман-Тепе	скв. 18	1.900	108	17.2	1.098	0	0

деятельностью микроорганизмов круговорота серы. Используя микробиологические данные, можно сузить район поисковых работ на серу сначала по наличию в водах сульфатредуцирующих, а затем, еще больше, по наличию тионовых бактерий. Обнаружение бактерий *'Th. thiooxidans'* может служить прямым поисковым признаком на серу.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях:

1. Л. Б. Померанц. Факультативно-автотрофные тионовые бактерии, выделенные из подземных вод нефтяных и серных месторождений. «Микробиология», т. 35, № 2, 1966, стр. 350—356.

2. М. С. Гуревич, Л. Б. Померанц, А. П. Поспелов. Биогидрохимическая аномалия Гаурдакского серного месторождения. Сб. «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии», 1967, № 2, стр. 112—126.

3. Л. Б. Померанц. Микробиологические процессы в подземных водах Гаурдакского серного месторождения. «Доклады АН СССР», т. 179, № 4, 1968, стр. 935—937.

4. Л. Б. Померанц и Г. А. Беленицкая. Роль микроорганизмов во вторичных изменениях пород Гаурдакского месторождения. «Микробиология», т. 38, № 1, 1969.

5. М. С. Гуревич, Г. А. Беленицкая, Л. Б. Померанц. Палеогидрогеологические условия образования Гаурдакского серного месторождения. Материалы I-й научной конференции по палеогидрогеологии в г. Ашхабаде в 1966 г. (в печати).

Формат бумаги 80×90^{1/2}. Физ. печ. л. 1,5. Тираж 200 экз.
Выв. 5/II 1960 г. №-19374. Заказ № 150

Типография имени Володарского Ленинград, Фонтанка, 57
Бесплатно