

УДК 622.537.8:550.42

А.А. Тараник, В.А. Канин

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В УГЛЕ, МЕТАНЕ И УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ В ДОНЕЦКО-МАКЕЕВСКОМ И КРАСНОАРМЕЙСКОМ РАЙОНАХ ДОНБАССА

Украинский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной геологии, геомеханики и маркшейдерского дела НАН Украины

*Представлены результаты исследования изотопного состава углерода угля, метана и углекислого газа на шахтах Донбасса, позволяющие сделать вывод о возможной природе образования углеводородных газов, формирующих аномальные скопления свободных углеводородов.*

**Ключевые слова:** изотоп, уголь, метан, углекислый газ, геохимия, распределение, природа образования, аномальные скопления.

### Введение

В настоящее время наблюдается большой интерес к природе горючих газов в угольно-породном массиве. Представление об их генезисе базируется на изучении изотопных отношений углерода в угле, углекислом газе и метане. Учёт результатов экспериментальных работ по распределению изотопов лёгких элементов в процессе биохимического преобразования органического вещества позволяет более достоверно определять источники и механизмы генерации углеводородных газов.

В природе углерод представлен тремя изотопами:  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{C}$ . Первые два стабильные, их общий объём составляет:  $^{12}\text{C}$  – 98,89% и  $^{13}\text{C}$  – 1,11%. Изотоп  $^{14}\text{C}$  нестабильный и образуется при распаде нестабильного изотопа азота  $^{14}\text{N}$ .

В целом для фации угленакопления с характерными для нее климатическими и экологическими условиями накопления органики диапазон вариаций величин изотопов  $\delta^{13}\text{C}$  угля постоянный и составляет от –19 до –27‰ для гумусового угля и от –26 до –37‰ – для сапропелевого. На основе мирового опыта изучения изотопного состава углерода из угля разных типов и газов угольных пластов установлено, что в процессе преобразования органического вещества происходит изменение его химического и изотопного составов, в результате чего увеличивается концентрация тяжёлого изотопа

углерода  $^{13}\text{C}$ . На угольных шахтах Донбасса на всех стадиях метаморфизма уголь имеет фиксированное значение  $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -24\text{‰}$ .

На ранней стадии углефикации происходит биохимическое преобразование органического вещества с генерацией метана с преобладанием лёгкого изотопа углерода (в среднем  $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = -70\text{‰}$ ). Каменноугольная стадия преобразования органики сопровождается выделением метана термогенного генезиса с утяжелённым углеродом ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}}$  возрастает до  $-35\text{‰}$ ).

Термогенный метан характеризуется широким диапазоном значений изотопного состава углерода, что обусловлено разложением органических молекул по наиболее слабым связям, это предопределяет генерацию метана, обогащённого изотопом  $^{12}\text{C}$  в сравнении с материнским органическим веществом.

Как правило, эти процессы необратимы и происходят в открытых системах, например  $\text{CH}_4\text{--CO}_2$ . В сложных горно-геологических условиях процессы миграции затрудняют распознавание газоматеринского источника, что является препятствием для создания адекватной генетической модели высокогазоносных участков углепородного массива.

До недавнего времени высказывались лишь теоретические предположения о присутствии в угольных пластах газов разных генетических типов. Модель источников и механизмов образования углеводородных газов в осадочных породах, предложенная Э.М. Галимовым [1], позволяет увязать изотопную характеристику газа со степенью преобразования органического вещества. Согласно этой модели в зависимости от характера накопления газа для любого органического вещества возможно существование области значений изотопного состава углерода метана и отражательной способности витринита ( $\delta^{13}\text{C} - R_0$ ), ограниченной линиями  $\delta^{13}\text{C} = 8,6 \log R_0 - 28\text{‰}$  и  $\delta^{13}\text{C} = 8,6 \log R_0 - 32,8\text{‰}$ . Эти линии отвечают двум предельным случаям: 1) когда выделенный газ является суммарным продуктом газообразования на всех предыдущих стадиях метаморфизма и 2) когда в углепородном массиве присутствует газ, отвечающий только текущей стадии преобразования органического вещества, а весь ранее генерированный газ был утрачен.

Следует отметить, что фракционирование изотопов в открытой системе  $\text{CH}_4\text{--CO}_2$  при дозревании органического вещества объясняется кинетическим изотопным эффектом. Иными словами, при разложении органического вещества, например при реакции декарбоксилирования, в продуктах генерации должен преобладать лёгкий изотоп углерода, и, наоборот, остаток должен обогащаться более тяжёлым изотопом  $^{13}\text{C}$ .

### **Результаты обработки данных**

Согласно результатам, полученным институтами УкрНИМИ НАН Украины и ИГМР НАН Украины на шахтах Донецко-Макеевского и Красноармейского районов, значение  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  изменяется от  $-42,5$  до  $-10,38\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  – от  $-28,5$  до  $-6,87\text{‰}$  (таблица).

Таблица

Изотопный состав углерода в шахтных газах и углях Донбасса

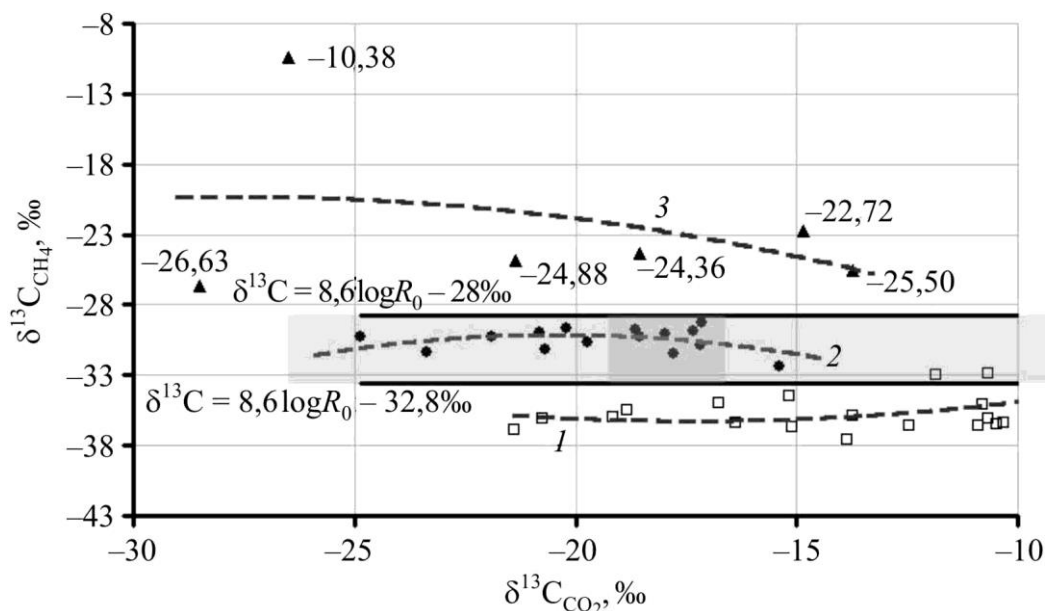
Номер пробы	Геологическое положение отбора пробы, м	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰		
		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	Уголь
1	2	3	4	5
<i>Шахта им. А.Ф. Засядько</i>				
1	17-я зап. лава, пласт <i>m</i> <sub>3</sub> , 206 м до Ветковского надвига	–	–	–24,73
2	То же	–42,50	–	–
3	То же	–41,65	–	–
4	Там же, 122 м	–24,36	–18,55	–
5	То же	–25,50	–13,74	–
6	То же	–35,13	–	–
7	Там же, $\geq 30$ м	–30,30	–21,9	–23,63
8	17-я западная лава, ПК 2+7	–20,4	–21,35	–
9	13-я вост. лава, скважина в кровлю пласта <i>l</i> <sub>1</sub> , ПК 15+8	–31,48	–	–
10	Верхняя ниша 13-й вост. лавы пласта <i>l</i> <sub>1</sub> , ПК 15+8	–22,72	–14,84	–
11	Вент ш-к 13-й вост. лавы, скважины в кровлю <i>l</i> <sub>1</sub> , ПК 20	–30,30	–24,88	–
12	Там же, ПК 22	–29,80	–18,65	–
13	ПК 24	–30,77	–	–
14	ПК 15+8	–30,23	–	–
15	ПК 24	–30,85	–17,18	–
16	ПК 25	–29,80	–	–
17	ПК 25	–30,15	–	–
18	ПК 28	–30,6	–	–
19	ПК 28	–30,38	–	–
20	ПК 30	–30,75	–	–
21	ПК 30	–31,35	–23,37	–
22	ПК 42	–30,26	–18,56	–
23	ПК 45	–31,21	–20,7	–
24	ПК 51	–30,26	–	–
25	ПК 53	–29,9	–17,33	–
26	ПК 55	–29,89	–17,35	–
27	ПК 57	–29,93	–20,8	–
28	ПК 69	–30,1	–17,98	–
29	ПК 74	–31,42	–17,77	–
30	ПК 76	–29,23	–17,15	–
31	ПК 84	–29,65	–20,21	–
32	ПК 86	–30,68	–19,73	–
33	ПК 86	–	–	–
34	ПК 123+4	–32,41	–15,38	–25,29
35	18 зап. конв. ш-к пласта <i>m</i> <sub>3</sub> , ПК 39+4,6	–30,1	–6,87	–
36	нижний шпур	–30,54	–9,68	–

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5
<i>Шахта «Краснолиманская»</i>				
37	11-й сев. конв. штрек, ПК 29+12,5	-37,58	-13,86	-
38	Там же, ПК 29+12,5	-36,68	-15,1	-
39	ПК 35+17,5	-36,12	-9,16	-
41	ПК 35+17,5	-36,13	-10,67	-
42	ПК 36+7,5	-36,95	-8,97	-
43	ПК 36+7,5	-36,39	-10,33	-
44	ПК 37+11	-35,86	-13,74	-
45	ПК 37+11	-36,46	-10,48	-
46	ПК 38+12	-34,99	-16,77	-
47	ПК 38+12	-37,05	-8,12	-
48	ПК 40+0,5	-36,62	-10,88	-
49	ПК 40+0,5	-35,08	-10,79	-
50	ПК 40+8,5	-34,51	-15,17	-24,23
51	ПК 40+8,5	-36,59	-12,47	-
52	ПК 41+8	-36,34	-16,39	-
53	ПК 41+8	-36,12	-20,75	-
54	ПК 41+17,5	-36,01	-19,17	-
55	ПК 41+17,5	-35,43	-18,82	-
56	ПК 29+12,5	-	-	-
57	ПК 29+12,5	-	-	-23,54
58	Вент. ходок №2 2-й вост. лавы l <sub>3</sub> , ПК 30+18,5	-32,92	-10,66	-
59	То же	-32,97	-11,85	-
<i>Шахта им. М.И. Калинина</i>				
60	Верхняя ниша 1-я вост. лавы пласта h <sub>10</sub>	-26,63	-28,50	-24,30
61	Там же, 100 м от верхнего сопряжения	-10,38	-26,5	-23,80
<i>Шахта «Щегловская-Глубокая»</i>				
62	1-я зап. лава пласта k <sub>8</sub>	-	-	-24,34
63	То же	-36,86	-21,4	-24,24

На основе данных таблицы в соответствии с моделью, предложенной Э.М. Галимовым, построены тренды, отражающие соотношение изотопного состава углерода в CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> на шахтах указанных районов Донбасса (рисунок). Как видно из рисунка, между трендами 1 и 3 среднее значение  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -28,8\text{‰}$ .

В процессе пиролиза угля изотопный состав углерода изменяется следующим образом:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} < \delta^{13}\text{C}_{\text{уголь}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ . Таким образом, пробы первой и второй групп (тренды 1 и 2) представлены метаном и углекислым газом, сгенерированным в процессе пиролиза и термогенного разложения органического вещества углей марок «Г», «Г-Ж». Для шахт Красноармейского района (тренд 1) значение  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  указывает на относительно лёгкий изотопный состав углерода метана (-36,86‰) по сравнению с углеродом материнской органики (-24‰). Это указывает на преобладание в углепородном массиве газов биогенного генезиса.



**Рис.** Соотношение изотопного состава углерода  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  на шахтах Донбасса: 1, 2 –  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \geq \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ , 3 –  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ;  $\delta^{13}\text{C} = 8,6 \log R_0 - 28\text{‰}$  и  $\delta^{13}\text{C} = 8,6 \log R_0 - 32,8\text{‰}$  – граничные условия генерации метана и углекислого газа из материнского органического вещества. Тренд 1 – для шахты «Краснолиманская»; тренд 2 – для шахт им. А.Ф. Засядько и «Щегловская-Глубокая»; тренд 3 – для апофизы №4 Ветковского надвига на шахте им. А.Ф. Засядько и «Надвиг №1» шахты им. М.И. Калинина

Более тяжёлые значения углерода метана и углекислого газа, представленные на тренде 2, обусловлены генерацией газов из углей с более высокой степенью метаморфизма. Область, отвечающая двум предельным случаям газообразования от  $-28,8$  до  $-33,6\text{‰}$ , определяет граничные условия выделения метана из углей марок «Ж-К». Проанализированные пробы попадают в поле метана, выделенного из керогена 3-го типа в процессе декарбоксации угля. Такой кероген образуется из остатков высших растений, которые формируют большинство угольных месторождений Донбасса.

Исключение составляют пробы с наиболее тяжёлым изотопным составом углерода метана и углекислого газа (тренд 3). Характерной особенностью этих проб является приуроченность к апофизе №4 Ветковского надвига на шахте им. А.Ф. Засядько и «Надвигу №1» шахты им. М.И. Калинина.

Согласно модели Галимова зависимости изотопного состава углерода метана от степени преобразования исходного органического вещества ( $\delta^{13}\text{C} - R_0$ ) исследованный метан не мог быть образован в процессе метаморфизма угля. Метан с изотопным значением углерода от  $-26,63$  до  $-10,38\text{‰}$  имеет термогенный и, вероятно, эндогенный генезис.

Таким образом, критерием, определяющим миграцию генетически чужеродных газов из глубинных источников в углепородный массив, является значение  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -28,8\text{‰}$ .

### Выводы

1. В углепородном массиве Донбасса присутствуют газы разных генетических типов, характеризующихся разными изотопными значениями углерода метана и углекислого газа.

2. В зонах влияния апофиз Ветковского надвига на поле шахты им. А.Ф. Засядько и «Надвиг №1» на поле шахты им. М.И. Калинина преобладает чужеродный газ, предопределяющий формирование зон газонасыщения. Этот газ характеризуется более тяжёлыми изотопными значениями метана и углекислого газа.

3. Изотопным критерием миграции чужеродного газа выступает предельный случай  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = 8,6\log R_0 - 28\%$  газогенерации из органического вещества, установленный Шталем [2].

1. Галимов Э.М. Источники и механизмы образования углеводородных газов в осадочных породах / Э.М. Галимов // Геохимия. – 1989. – №2. – С. 163–179.
2. Stahl W.J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration / W.J. Stahl // Chem. Geol. – 1977. – V. 20. – P. 121–149.

*О.О. Тараник, В.О. Канін*

### ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ СТАБІЛЬНИХ ІЗОТОПІВ ВУГЛЕВОДНЮ У ВУГІЛЛІ, МЕТАНІ ТА ВУГЛЕКИСЛОМУ ГАЗІ У ДОНЕЦЬКО-МАКІЇВСЬКОМУ ТА КРАСНОАРМІЙСЬКОМУ РАЙОНАХ ДОНБАСУ

Наведено результати дослідження ізотопного складу вуглецю вугілля, метану та вуглекислого газу на шахтах Донбасу, які дозволяють зробити висновок про можливу природу утворення вуглеводневих газів, що формують аномальні скупчення вільних вуглеводнів.

**Ключові слова:** ізотоп, вугілля, метан, вуглекислий газ, геохімія, розподіл, природа утворення, аномальні скупчення

*A. Taranik, V. Kanin*

### CONSISTENT PATTERNS FOR DISTRIBUTION OF STABLE CARBON ISOTOPES IN COAL, METHANE AND CARBON DIOXIDE GAS IN DONETSK-MAKEEVKA AND KRASNOARMEISK AREAS OF DONBAS

The results of research into the carbon isotopic composition of coal, methane and carbon dioxide gas in Donbas mines are given that enable to make conclusion on the probable nature of generating hydrocarbon gases giving rise to hydrocarbon accumulation.

**Keywords:** isotope, coal, methane, carbon dioxide, geochemistry, distribution, nature of gas, abnormal congestions.