

В. С. ВЫШЕМИРСКИЙ, Е. Ф. ДОПЬНИЦЫН, А. П. ПЕРЦЕВА,
В. П. ШОРИН

ПОВЕДЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА УГЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ КАТАГЕНЕЗА

(Представлено академиком А. А. Трофимуким 8 X 1973)

Изотопное фракционирование углерода углей по мере усиления катагенеза является дискуссионным. В ряде работ по угленосным бассейнам США и Австралии было показано, что степень катагенеза углей не отражается существенно на изотопном составе углерода. Это заключение подтверждено специальным исследованием в зоне контакта с магматическим телом ⁽¹⁾ и нашло отражение в важнейших обобщающих работах ^(2, 3). Однако в последние годы появились работы, в которых отмечается обогащение углей тяжелым углеродом по мере нарастания углефикации ^(4, 5).

При изучении данного вопроса авторы исходили из необходимости исследования широкой гаммы марок углей, соответствующих всем основным стадиям катагенеза, но не различающихся по характеру исходного материала и условиям его накопления и диагенеза. Вместе с тем, поскольку при региональном и контактовом катагенезе формируются несколько различные угли, авторы обработали две коллекции, отражающие тот и другой тип катагенеза (см. табл. 1).

Влияние регионального катагенеза изучалось в основном на углях Кузбасса. Эта коллекция была дополнена антрацитом Горловского бассейна, угленосная толща которого весьма сходна с кузбасской, и бурым углем из Назаровского карьера Канско-Ачинского бассейна. Контактново-измененные угли представлены коллекцией по Сучанскому бассейну, составленной по сборам В. И. Москвина, которому авторы выражают свою признательность. Во всех случаях степень катагенеза, определявшаяся авторами по отражательной способности витринита и элементарному составу (табл. 1), согласуется с многочисленными определениями других исследователей.

В целях уменьшения влияния на изотопный состав углерода углей биологической природы и диагенетических преобразований исходного материала исследовались чистые витриниты, выделенные из помосчатых гумусовых клареновых углей. Только в двух случаях анализировались естественные угли: проба из Канско-Ачинского бассейна и антрацит из Сучанского бассейна. Но это все же клареновые угли: первый — малозольный ($A^c=7,3\%$), однородный ($Vt+Sv=93\%$, $F=6\%$, $L<1\%$); второй — высокозольный ($A^c=25,8\%$), микропористый, непосредственно контактирующий с дайкой дацита.

Измерения изотопных отношений углерода производились на масс-спектрометре МИ-1301 методом сравнения скомпенсированного отношения C^{12}/C^{13} стандарта с отношением этих же изотопов в образце.

Разница раскомпенсации образца (мв) подавалась на накопительный конденсатор, с которого она считывалась вольтметром с динамическим конденсатором на входе ($R_{вх} = 10^{11}$ ом) и записывалась на самописце ЭППВ-60-МЗ. Для повышения точности измерения ранее предложенная схема ⁽⁶⁾ была частично переделана (сравнение скомпенсированного тока стандарта с раскомпенсацией образца проводилось на одном и том же конденсаторе).

Цикл измерения (и записи) включал запись нуля вольтметра — накопление — считывание. При этом запись нуля и считывание проводится за время стробирования, т. е. за время переходных процессов, происходящих при смене напуска измеряемых газов в масс-спектрометре. Весь процесс смены газов и измерения происходит автоматически по заранее заданной программе.

Величина масштаба (1 или 0,5%), устанавливаемая в зависимости от разности скомпенсированного тока стандарт — исследуемый газ, записывается также в автоматическом режиме при напуске стандартного газа. Запись масштаба обычно проводится перед началом измерения и в конце

Таблица 1

Изотопный состав углерода витринитов углей

Место взятия пробы	Возраст	Пласт	СГ, %	НГ, %	Отражение витринита R_{\max}^a , %	Стадия катагенеза	δC^{13} , ‰	Разности в δC^{13} , ‰
Региональный катагенез								
Капско-Ачинский бассейн Назаровский карьер	J ₂	Мощный	68,0	4,9	5,8	B ₂	-2,50	
		Кузнецкий бассейн						
Шахта им. Ярославского Грамотейнский разрез	P ₂	Дальний	80,8	5,1	7,2	Д	-2,45	+0,05
	»	Польсасвский II	80,7	5,6	7,5	ДГ	-2,34	+0,11
Шахта Капитальная-1 Шахта Маганак	»	K-5	87,9	5,6	8,5	ГЖ	-2,50	-0,16
	P ₁	IV внутрен- ний	89,5	4,9	9,4	К	-2,50	0
Шахта им. Орджоникидзе Горловский бассейн	»	IV	89,7	4,0	11,5	Т	-2,75	-0,25
	»	Главный, двойной	93,2	2,2	15,0	А	-2,54	+0,21
Контактный катагенез								
Суцанский бассейн Шахта 10/16, гориз. 517 Шахта 21, гориз. 454	K ₁	H ₂₁	85,6	5,3	8,2	Г	-2,56	
			90,6	4,2	9,8	К	-2,45	-0,11
			95,9	4,0	11,3	Т	-2,46	-0,01
			95,2	2,3	>13,4	А	-2,50	-0,04

измерения. На диаграммной бумаге 0,5% масштаба равны 100 мм, а разброс величин раскомпенсации при записи не превышает 10 мм. Следовательно, точность единичной записи не хуже $\pm 0,05\%$. При статистической обработке 15—20 циклов измерений точность измерения не хуже $\pm 0,01—0,02\%$.

Поскольку после каждой смены газа записывается «нуль» измерительной схемы, нетрудно обнаружить дрейф или ненормальную работу усилителей постоянного тока, а также изменения параметров настройки масс-спектрометра, так как в этих случаях изменяются отношения измеряемых масс, что ясно фиксируется на диаграммной бумаге.

В качестве лабораторного стандарта используется диффузионное масло Д-1, которое четырьмя лабораториями было независимо привязано к различным лабораторным стандартам, а затем пересчитано на международный стандарт PDB. Среднее определение ($\delta C^{13} = -2,50$) привязано к международному стандарту с точностью не хуже $\pm 0,05\%$.

Для более уверенной диагностики различий в изотопном составе витринитов углей разных степеней углефикации каждая проба в процессе измерения сравнивалась не только с лабораторным стандартом, но также непосредственно с другими пробами из той же коллекции. Иными словами, каждая проба в одних циклах измерения выполняла роль образца, а в дру-

гих — стандарта. Таким образом, все различия в величинах δC^{13} в пределах той или иной коллекции являются результатами прямых измерений.

Как видно из табл. 1, резко выраженные контактовые изменения углей в Сучанском бассейне практически не повлияли на изотопный состав углерода. Разность в δC^{13} между соседними марками углей лишь в одном случае немного выше возможной ошибки измерения. Разница между исходным углем (Г) и наиболее измененным (А) явно незначительна.

Для зоны регионального катагенеза получена более сложная картина, возможно потому, что в отличие от коллекции по Сучанскому бассейну, составленной по одному пласту и в пределах небольшого участка, в данную коллекцию пришлось включить территориально разобщенные пробы из разных пластов. На изотопном составе углерода витринитов могли отразиться пока не диагностируемые различия между витринитами углей из разных пластов и районов.

В этой коллекции в половине случаев различия в δC^{13} между соседними марками углей заметно превышают возможную ошибку измерения, но меняются по знаку. В начале, в середине и в конце шкалы катагенеза изотопный состав углерода витринитов практически одинаков. Есть только два существенных отклонения (ДГ и Т), которые, скорее всего, связаны с неоднородностью витринитов. Даже с учетом этих отклонений можно с полной уверенностью утверждать, что направленного в ту или иную сторону процесса фракционирования углерода, обусловленного углефикацией, не обнаруживается.

Это заключение входит в кажущееся противоречие с характером газообразных продуктов углефикации. Известно, что при прочих равных условиях связи $Cu^{13}-C^{12}$ рвутся на 8% чаще, чем связи $C^{13}-C^{13}$. Поэтому выделяющийся при углефикации метан обогащен легким углеродом. На этом основано предположение об утяжелении углерода в твердом остатке (7).

В то же время, на начальных стадиях катагенеза из углей выделяется значительное количество углекислого газа со сравнительно тяжелым углеродом и немного метана с легким углеродом. На средних и, особенно, поздних стадиях катагенеза угли продуцируют главным образом метан. Казалось бы, по этим причинам углерод углей по мере нарастания катагенеза сначала должен был бы облегчаться, а затем утяжеляться.

В действительности же, как показано выше, изотопный состав углерода практически остается постоянным. Это объясняется тем, что в начале катагенеза из углей выделяется метан с чрезвычайно легким углеродом, что компенсирует потерю сравнительно тяжелого углерода с большим количеством углекислоты. По мере усиления катагенеза выделение углекислоты резко снижается и затем практически прекращается, но зато постепенно утяжеляется углерод метана (²⁻⁵), видимо вследствие термического разложения все более стойких функциональных групп. В результате на протяжении всего катагенеза угли теряют газообразные продукты, у которых суммарный углерод имеет примерно постоянный изотопный состав.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
28 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Landergren, *Geochim. et cosmochim. acta*, v. 7, № 5-6 (1955). ² K. Rankama, *Progress in Isotope Geology*, 1963. ³ Э. М. Галимов, *Геохимия стабильных изотопов углерода*, 1968. ⁴ R. Teichmüller, M. Teichmüller, U. Colombo, *Geol. Mitt.*, v. 9, № 3 (1968). ⁵ C. Geissler, Z. Belau, *Zs. Geol.*, B. 17, № 1-2 (1971). ⁶ Е. Ф. Доильницын, М. П. Александров и др., *Приборы и техн. эксп.*, № 4 (1970). ⁷ У. Коломбо, *Основные аспекты геохимии нефти*, 1970.