

УДК 556.314

DOI: 10.18799/24131830/2024/10/4775

Шифр специальности ВАК: 1.6.6

Изотопный состав природных вод Кузбасса на площадях добычи угольного метана

О.Е. Лепокурова^{1,2✉}, Е.В. Домрочева¹

¹Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, г. Томск

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉ LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Аннотация. Актуальность. В Кузбассе впервые в России реализуется проект по добыче метана из угольных пластов. Пластовой воде, добываемой совместно с метаном из угольных пластов, отводится важная роль, т. к. она долгое время контактировала с угленосными породами, поэтому содержит богатую геохимическую информацию. За период с 2002 по 2022 гг. накопились новые изотопные данные как по водам угольных отложений региона, так и по вышележающим водам, включая поверхностные. **Цель.** На основе накопленного материала по изотопному составу (δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, ^{34}S , 3H , ^{14}C) природных вод угленосных площадей создать эволюционную схему формирования вод в рамках развиваемой гипотезы по взаимодействию вода–порода–уголь–метан. **Объекты.** Речные, подземные воды зоны активного водообмена, верхней и нижней части зоны замедленного водообмена (добываемые совместно с метаном из угольных пластов). **Методы.** Исследования изотопного состава вод проводились в нескольких лабораториях: Центр коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, Томский филиал Федерального Государственного унитарного предприятия «СНИИГГИМС», в радиоуглеродной лаборатории на базе Центра коллективного пользования «Геохронология кайнозоя» и в Тихоокеанском океанологическом институте ДВО РАН. **Результаты и выводы.** Приведены данные по δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ и $\delta^{34}S$ для поверхностных и подземных вод Кузбасса на площадях добычи угольного метана. Показано, что все рассматриваемые воды по изотопному составу (δD и $\delta^{18}O$) являются инфильтрационными. Для вод нижней части замедленного водообмена, добываемых совместно с метаном из угольных пластов, характерен положительный кислородный сдвиг и очень легкий водород. Составлена схема эволюции изотопного состава водорастворенного углерода в регионе согласно полученным данным. Отмечается, что атмосферный источник CO_2 характерен только для речных вод, а в подземных водах присутствует только биогенная углекислота. Широкий диапазон значений $\delta^{13}C_{DIC}$ последних объясняется разной степенью участия легкой почвенной углекислоты и тяжелой биохимической, образуемых в угольном пласте, в процессе метанообразования. Самые тяжелые значения характерны для вод, добываемых совместно с метаном из угольных пластов, что связано с длительным взаимодействием с углем и метаном. Определено время такого взаимодействия радиоуглеродным методом: 17–30 тыс. лет. В районах добычи метана из угольных пластов отмечается утяжеление значений $\delta^{13}C_{DIC}$ для всех природных вод, что требует дальнейшего изучения.

Ключевые слова: поверхностные и подземные воды, угольный метан, стабильные изотопы водорода, кислорода, углерода, генезис, эволюция, возраст, Нарыкско-Осташкинская площадь

Благодарности: Авторы выражают благодарность Дмитрию Александровичу Сизикову и Евгению Владимировичу Кудинову за плодотворное многолетнее сотрудничество. Исследование выполнено в рамках проекта РФФ №24-27-00372.

Для цитирования: Лепокурова О.Е., Домрочева Е.В. Изотопный состав природных вод Кузбасса на площадях добычи угольного метана // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 10. – С. 71–86. DOI: 10.18799/24131830/2024/10/4775

UDC 556.314

DOI: 10.18799/24131830/2024/10/4775

Isotopic composition of natural waters of Kuzbass in coalbed methane production areas

O.E. Lepokurova^{1,2✉}, E.V. Domrocheva¹

¹Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS,
Tomsk, Russian Federation

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Abstract. Relevance. In Kuzbass, a coalbed methane production project is being implemented for the first time in Russia. Formation water extracted together with coalbed methane plays an important role, since it has been in contact with the coal-bearing rocks for a long time, therefore it contains rich geochemical information. Over the period 2002–2022, new isotopic data were accumulated both on the waters of the region coal deposits and on overlying waters, including surface waters. **Aim.** Based on the material accumulated on the isotopic composition (δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, $\delta^{34}S$, 3H , ^{14}C) of natural waters in coal-bearing areas, create an evolutionary scheme for the formation of waters within the framework of the developed hypothesis on the interaction of water-rock-coal-methane. **Objects.** River, underground waters of the zone of active water exchange, upper and lower parts of the zone of slow water exchange (extracted together with coalbed methane). **Methods.** Studies of the isotopic composition of waters were carried out in several laboratories: in the Multielement and Isotope Research Center of the SB RAS, the Technical Branch of the “SNIIGGIMS”, in the radiocarbon AMS laboratory based on the Center for Collective Use “Cenozoic Geochronology” and in the Pacific Oceanological Institute Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences. **Results and conclusions.** The paper introduces the data on δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ и $\delta^{34}S$ for surface and groundwater in Kuzbass in coalbed methane production areas. It is shown that all the waters under consideration are infiltration based on their isotopic composition (δD and $\delta^{18}O$). The waters of the lower part of the slow water exchange, produced together with coalbed methane, are characterized by a positive oxygen shift and very light hydrogen. A diagram of the evolution of the isotopic composition of water-dissolved carbon in the region has been compiled according to the data obtained. It is noted that the atmospheric source of CO_2 is characteristic only of river waters, and only biogenic carbon dioxide is present in groundwater. The wide range of $\delta^{13}C_{DIC}$ values of the latter is explained by the varying degrees of participation of light soil carbon dioxide and heavy biochemical carbon dioxide formed during methane formation in the coal seam. The heaviest values are typical for waters produced together with coalbed methane, which is associated with long-term interaction with coal and methane. The time of such interaction was determined using the radiocarbon method: 17–30 thousand years. In areas where coalbed methane is produced, an increase in $\delta^{13}C_{DIC}$ values for all natural waters is observed, which requires further study.

Keywords: surface and ground waters, coal methane, stable isotopes of hydrogen, oxygen, carbon, genesis, evolution, age, Naryk-Ostashkinskaya area

Acknowledgements: The authors express their gratitude to Dmitry A. Sizikov and Evgeny V. Kudinov for fruitful, long-term cooperation. The research was financially supported by the RSF no. 24-27-00372.

For citation: Lepokurova O.E., Domrocheva E.V. Isotopic composition of natural waters of Kuzbass in coalbed methane production areas. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 10, pp. 71–86. DOI: 10.18799/24131830/2024/10/4775

Введение

Кузнецкий каменноугольный бассейн (Кузбасс) представляет самое крупное отечественное и крупнейшее в мире угольное месторождение. Именно здесь, впервые в России, с 2010 г. реализуется проект по добыче метана из угольных пластов (МУП) [1–3], что дает прекрасную возможность для гидро-геохимического изучения территории в связи с ее разбуриванием. Существует огромный зарубежный опыт таких исследований месторождений МУП, особенно в США, Канаде, Австралии [4–7], а в по-

следнее годы в Китае и Индии [8–11]. Пластовой воде, добываемой вместе с угольным метаном, отводится важная роль, т. к. она долгое время контактировала с угленосными породами, поэтому содержит богатую геохимическую информацию и может выступать в качестве эффективных индикаторов для разведки и разработки МУП [12, 13]. Особый интерес представляет изотопный состав воды и водорастворенных веществ (в основном углерода) [14–17], в том числе с позиций взаимодействия системы вода–порода–уголь–метан [18, 19].

Первые изотопные исследования подземных вод региона сотрудники Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики (ТФ ИНГГ) СО РАН начали еще в 2002 г. при совместных работах с ООО «Газпром добыча Кузнецк» по гидрогеологии территорий потенциальной промышленной добычи угольного метана, т. е. еще до начала добычи. Данные были точечные, неполные и по разным районам центрального и южного Кузбасса. В 2012 г. работы были сконцентрированы на Нарыкско-Осташкинской площади, где на тот момент уже началась добыча угольного метана. Именно здесь в нижней части зоны замедленного водообмена были обнаружены воды высокой (нехарактерной для содовых вод) минерализации с тяжелым изотопным составом водорастворенного углерода. О первом опыте такого исследования авторы докладывали в работах [20–22].

Исследования были продолжены и далее, в результате появились новые изотопные данные как по водам угольных отложений, так и по другим природным водам территории. Кроме изотопного состава воды (δD и $\delta^{18}O$) и водорастворенного углерода ($\delta^{13}C$), в некоторых водах получены данные по водорастворенной сере (^{34}S), а также тритию (3H) и радиоактивному углероду (^{14}C). Поэтому цель данной статьи заключается в обобщении всего накопленного, но до сих пор разрозненного материала по изотопному составу вод угленосных площадей (с акцентом на Нарыкско-Осташкинскую площадь) за период 2002–2022 гг., включая еще неопубликованные новые данные, что позволит выявить на этой основе изотопные маркеры и создать обобщенную схему формирования вод в рамках развиваемой гипотезы по взаимодействию вода–порода–уголь–метан.

Объекты и методы исследования

Нарыкско-Осташкинская площадь расположена в Ерунаковском районе Кемеровской области в центральной части Кузнецкого угольного бассейна. Природные, геологические и гидрогеологические условия территории детально рассмотрены в работах [20–25]. Отметим, что гидрографическая сеть относится к системе р. Томь, ее левый приток Черновой Нарык – основной водоток площади, также в западной части протекает левый приток Томи – Кыргай, и его правый приток Талда. Участок работ пересекают более мелкие речки. При анализе ранее известной информации и нового материала по гидрогеологии можно отметить прямые вертикальные зональности: гидродинамическую и гидрогеохимическую, в соответствии с которыми выделяются две зоны: активного (мощностью 150–300 м) и замедленного (нижнюю границу пока провести невозможно) водообменов. Последняя подразделяется также на верхнюю и нижнюю части зоны, как

раз в нижней и циркулируют наиболее интересные по изотопному составу воды [26–28].

Полевые исследования проходили в несколько временных периодов. До начала добычи угольного метана: в 2002–2004 и 2009 гг. точно опробованы подземные воды в разрозненных районах Кузбасса, всего по изотопному составу изучено 20 проб вод из 9 скважин и 2 родников. После начала добычи угольного метана в 2012 г. на Нарыкско-Осташкинской площади, в том числе непосредственно в угольных отложениях, а затем в 2013–2014 гг. проведены корректирующие полевые работы, отобрано 28 проб из 17 скважин и 1 родника. Также появились новые данные в процессе трехлетних полевых работ 2020–2022 гг.: 19 проб воды из 12 скважин, 3 рек, 1 шахты и 1 родника. Таким образом, в регионе изучено 67 проб природных вод на разный изотопный состав. Карта фактического материала представлена на рис. 1.

Результаты измерений отдельно представлены для разных типов водных объектов (по разрезу сверху вниз): 1) речные воды, 2) подземные воды активного водообмена, 3) верхней и 4) нижней части замедленного водообмена. Кроме того, были разделены воды Нарыкско-Осташкинской площади (всего 45 проб) и воды, не попадающие на эту площадь (22 пробы). В том числе мы смогли сравнить и изучить гидрогеохимическую ситуацию территории до и после начала добычи угольного метана.

Кроме изотопного состава определялись температура, pH, Eh, общая минерализация, ионный состав, концентрации микрокомпонентов и органических веществ. Более детально они были показаны в работах [22, 26, 27, 29–32]. Аналитические исследования проводились стандартными методами (титрование, масс-спектрометрия, фотометрия) в Томской политехническом университете и в ТФ ИНГГ СО РАН.

Определения изотопного состава кислорода и водорода вод, а также углерода водорастворенной углекислоты (DIC – dissolved inorganic carbon) проводилось в двух организациях: 1) до и включая 2012 г. в аккредитованной лаборатории изотопных методов ТФ ФГУП «СНИИГТИМС» (г. Томск) методом изотопного уравнивания с использованием универсальной системы подготовки и ввода проб газов GasBench II на масс-спектрометре DELTA V ADVANTAGE; 2) с 2014 г. в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск) с помощью прибора Isotope Ratio Mass Spectrometer FinniganTM MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки H/Device и GasBench II и FlashEA 1112. Результаты приводились в промилле относительно стандарта SMOW. В последнем центре определялся также изотопный состав серы сульфатов и углерода угля и карбонатов.

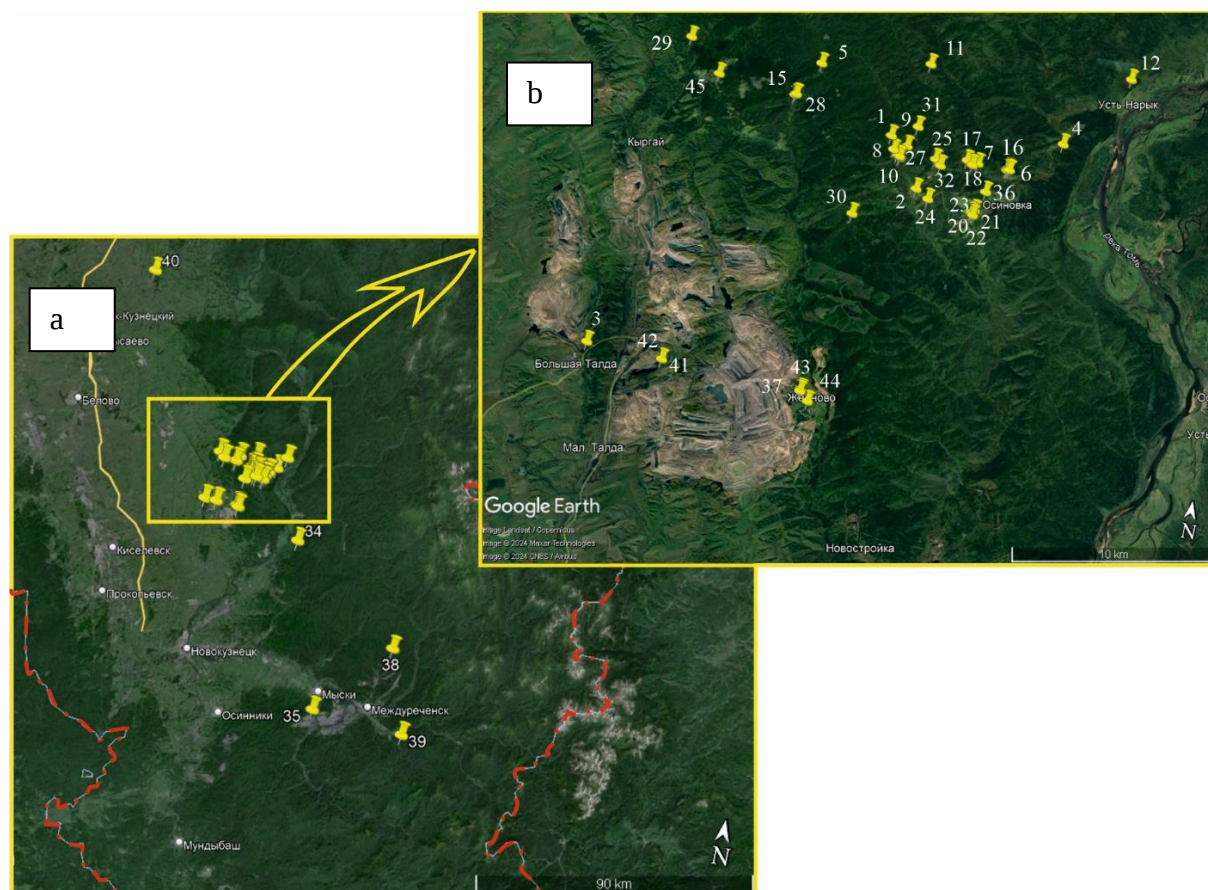


Рис. 1. Схема точек отбора проб в Кузбассе (а), на Нарыкско-Осташкинской и Талдинской площадях (б)
Fig. 1. Scheme of sampling points in Kuzbass (a), on the Naryksko-Ostashkinskaya and Taldinskaya areas (b)

Камеральная обработка заключалась в нанесении фигуративных точек с данными на диаграмму $\delta D - \delta^{18}O$, где они сравнивались с глобальной линией метеорных вод (ГЛМВ, в английском варианте GMWL – Global Meteoric Water Line) [33], на основе чего делался вывод о генезисе самого растворителя. Уравнение для линии ГЛМВ следующее:

$$\delta D = 8 \times \delta^{18}O + 10. \quad (1)$$

Локальная линия метеорных вод (ЛЛМВ) [34] совпадает с ГЛМВ в области попадания фигуративных точек, потому не использовалась здесь.

Изотопный состав углерода гидрокарбонат-иона ($\delta^{13}C(HCO_3^-)$ или $\delta^{13}C_{DIC}$) указывает нам либо непосредственно на генезис углекислоты в водах, либо на процессы, приводящие к изменению (фракционированию) изотопного состава углерода. Интервалы значений $\delta^{13}C$ вероятных источников углерода у разных авторов варьируют. Наиболее встречаемые, по нашему мнению, следующие: атмосферная углекислота с $\delta^{13}C$ от -11 до -5 ‰, все виды биогенной углекислоты (почвенная, захороненное органическое вещество: торф, уголь, нефть) от -30 до -18 ‰, образованная в результате разложения карбонатных пород от -2 до $+2$ ‰, мантий-

ная и магматическая углекислота от -4 до -8 ‰ [35–38].

При определении возраста подземных вод, т. е. среднего время нахождения вод в земных недрах, использовались два метода: тритиевый и радиоуглеродный. Для приповерхностных вод определялись концентрации трития в лаборатории ТОИ ДВО РАН (г. Владивосток) методом жидкосцинтилляционной спектрометрии на низкофоновом жидкосцинтилляционном счетчике QUANTULUS 1220. Затем возраст пересчитывался по формуле «поршневой поток» [39]. Для зоны замедленного водообмена был проведен радиоуглеродный анализ в первой в России радиоуглеродной лаборатории на базе ЦКП «Геохронология кайнозоя» (г. Новосибирск) методом ускорительной масс-спектрометрии (УМС) [40]. Процедура калибровки была произведена при помощи программы OxCal 4.3 (Оксфордский университет) последняя обновленная кривая Intcal 13.

Результаты исследования

Результаты изучения изотопного состава вод и водорастворенного неорганического углерода природных вод исследуемой территории приведены в табл. 1.

Таблица 1. Изотопный состав природных вод угленосных площадей Кузбасса

Table 1. Isotopic composition of natural waters of coal-bearing areas of Kuzbass

№ пункта Point number	Глубина, м Depth, m	Дата отбора Date of selection	$\delta^2\text{H}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, ‰
Речные воды/River waters					
1	–	05.08.2021	–110,9	–15,2	–5,6
2	–	05.08.2021	–112,5	–15,8	–4,6
3	–	05.08.2021	–113,7	–15,0	–0,2
Зона активного водообмена/Active water exchange					
Нарыкско-Осташкинская площадь/Naryksko-Ostashkinskaya area					
4	–	11.07.2012	–108,1	–15,0	–7,0
5	150	18.08.2012	–110,0	–16,0	–10,5
6	150	06.09.2012	–124,4	–17,4	–
7	150	06.09.2012	–	–	–17,1
8	150	14.10.2020	–119,0	–16,1	–10,1
9	150	14.10.2020	–116,8	–15,6	–8,8
10	150	05.08.2021	–118,6	–16,4	–3,9
11	150	05.08.2021	–118,9	–16,3	–3,6
36	110	31.07.2004	–	–	–21,2
Другие площади/Other areas					
34	–	03.08.2003	–	–	–24,4
35	–	04.08.2003	–	–	–17,6
Верхняя часть зоны замедленного водообмена/Upper part of the slow water exchange zone					
Нарыкско-Осташкинская площадь/Naryksko-Ostashkinskaya area					
12	~200–300	11.07.2012	–123,5	–17,0	8,1
		18.03.2014	–	–	0,2
		02.08.2022	–127,2	16,4	1,5
13	460	03.08.2012	–125,6	–17,7	4,7
		18.03.2014	–	–	4,4
45	200	08.10.2013	–	–	–8,8
	490	16.11.2013	–	–	–6,9
Другие площади/Other areas					
33	500	04.08.2022	–	–	–8,0
37	270	09.12.2002	–	–	–10,0
	312	20.12.2002	–	–	–11,7
	341	18.01.2003	–	–	–11,4
	432	26.05.2003	–	–	–12,8
38	305	28.04.2003	–	–	–13,2
39	1200	02.08.2003	–	–	–4,1
40	370	01.07.2004	–127,0	–16,5	–8,6
41	160	01.08.2004	–	–	–9,0
42	169	01.08.2004	–	–	–9,6
	240	07.07.2005	–	–	–4,2
43	150	01.08.2004	–	–	–12,4
44	300	30.04.2009	–132,5	–17,2	–
	500	28.05.2009	–125,3	–16,9	–
	687	09.06.2009	–122,9	–16,8	–10,2
	784	16.07.2009	–128,9	–16,5	–
	830	22.07.2009	–124,8	–16,7	–6,7
	930	02.09.2009	–127,3	–16,4	–
Нижняя часть зоны замедленного водообмена Нарыкско-Осташкинской площади Lower part of the slow water exchange zone of the Naryk-Ostashkinskaya area					
14	1120	03.08.2012	–140,1	–11,8	16,0
15	965	03.08.2012	–134,6	–12,2	29,0
	959	18.03.2014	–	–	26,4
16	870	03.08.2012	–144,6	–13,1	27,4
	870	14.10.2020	–141,8	–12,2	29,2
17	1050	03.08.2012	–144,3	–12,4	25,3
	1040	18.03.2014	–	–	23,7
18	565	03.08.2012	–132,2	–14,9	30,9
	548	18.03.2014	–	–	30,3
19	1200	03.08.2012	–132,8	–11,9	26,0
	1062	02.08.2022	–146,7	–12,2	28,5
20	455	04.08.2012	–139,4	–13,6	22,5
	437	18.03.2014	–	–	14,0
21	670	05.08.2012	–140,8	–12,8	27,6
22	670	02.08.2022	–149,6	–12,6	28,8
23	911	05.08.2021	–135,5	–14,3	24,1

	805	14.10.2020	-128,0	-14,5	24,2
24	1215	18.03.2014	-	-	21,2
25	1170	18.03.2014	-	-	28,9
26	850	18.03.2014	-	-	24,6
	1100	14.10.2020	-143,0	-13,4	29,8
	707	05.08.2021	-144,0	-14,3	28,6
27	1000	14.10.2020	-138,0	-16,3	27,3
28	1117	18.03.2014	-	-	21,4
29	750	18.03.2014	-	-	25,1
30	1070	18.03.2014	-	-	21,5
31	900	05.08.2021	-132,1	-14,1	24,0
32	748	02.08.2022	-125,6	-13,7	29,9

Речные воды. В пределах Нарыкско-Осташкинской и соседней Талдинской площадей на химический состав отобрано и изучено около 20 проб из водотоков разного порядка [31]. Как правило, воды слабощелочные и щелочные (рН от 7,6 до 8,9) гидрокарбонатные кальциевые с минерализацией 0,2–0,7 г/л. Исключение составляет отобранная в 2021 г. проба воды из реки Талды (№ 3), которая выделяется высокой соленостью 1,8 г/л и содовым составом. Для всех поверхностных вод характерны высокие концентрации органических веществ, показатель $C_{орг}$ от 2,4 до 36,6 мгО₂/л.

Данные по изотопному составу получены лишь для трех речных проб: для двух мелких водотоков Дарьина речка (№ 1) и Березовая (№ 2), протекающих за территорией Талдинского угольного разреза, но в пределах площадок скважин на угольный метан, и реки Талды (№ 3), протекающей по угольному разрезу. Значения δD и $\delta^{18}O$ близки между собой и типичны для вод метеорного генезиса, в интервалах: от -113,7 до -110,9 ‰ и от -15,8 до -15,0 ‰ соответственно (рис. 2).

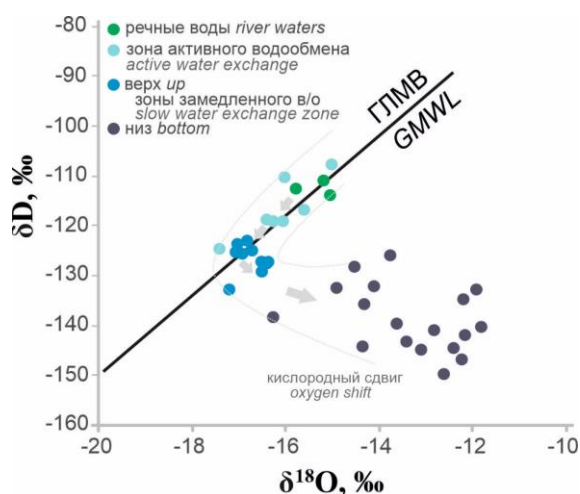


Рис. 2. Диаграмма δD - $\delta^{18}O$ с нанесением данных по изотопному составу вод (стрелками показана эволюция изотопного состава вод)

Fig. 2. δD - $\delta^{18}O$ diagram with data on the isotopic composition of waters (arrows show the evolution of the isotopic composition of waters)

Значения изотопного состава водорастворенного углерода $\delta^{13}C_{DIC}$ в мелких водотоках оказались равными -5,6 и -5,0 ‰, что указывает на атмосферный генезис углекислоты. Исключением, как и в случае с химическим составом, являются воды реки Талды, отличающиеся более тяжелым $\delta^{13}C_{DIC} = -0,2$ ‰. Причину этого попытаемся раскрыть ниже.

Подземные воды зоны активного (интенсивного) водообмена распространены в верхней части разреза, сложенной рыхлыми мезо-кайнозойскими отложениями. Минерализация колеблется от 0,4 до 1,0 г/л, рН от 7,0 до 8,9, по составу гидрокарбонатные кальциевые. Для вод характерны более низкие концентрации органических веществ, чем для поверхностных, $C_{орг}$ 1–8 мгО₂/л [22].

Данные по изотопному составу вод получены из неглубоких (100–150 м) скважин и родников. Значения δD и $\delta^{18}O$ ложатся на линию метеорных вод (рис. 2) в широких интервалах: от -127,2 до -108,1 ‰ и от -17,4 до -15,0 ‰ соответственно.

Значения $\delta^{13}C_{DIC}$ изменяются также в очень широком интервале от -24,4 до 1,5 ‰. При этом отмечена следующая закономерность: 1) в водах, отобранных до начала добычи МУП и вне Нарыкско-Осташкинской площади, состав углерода гидрокарбонат-иона легкий, в пределах от -24,4 до -17,6 ‰; 2) в водах, отобранных на территории добычи, $\delta^{13}C_{DIC}$ тяжелый, в пределах от -17,1 до 1,5 ‰. В данных геологических условиях отсутствуют исходные карбонатные породы, также невозможно участие глубинной (мантийной и магматической) и атмосферной CO₂. Источник биогенный, но утяжеленный, связанный, по-видимому, с нижезалегающими водами.

Кроме того, был определен $\delta^{13}C$ в водорастворенном газе (метане и углекислом газе), правда лишь в одной пробе (табл. 2). Углекислый газ легкий, биогенный, характерный для пресных вод верхней зоны. Разница между изотопным составом углерода гидрокарбонат-иона и углекислого газа ($\delta^{13}C_{DIC} - \delta^{13}C_{CO_2}$) составляет 5,1 ‰, в сторону утяжеления гидрокарбонат-иона. Изотопный состав углерода метана достаточно типичный для зоны окисления органического вещества -39,3 ‰.

Таблица 2. $\delta^{13}\text{C}$ в водорастворенных газах угленосных площадей Кузбасса

Table 2. $\delta^{13}\text{C}$ in water-dissolved gases of coal-bearing areas of Kuzbass

№ пункта Point number	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$
Подземные воды зоны активного водообмена Groundwater of the zone of active water exchange			
36	-39,3	-26,3	5,1
Верхняя часть зоны замедленного водообмена Upper part of the slow water exchange zone			
13	-45,9	-3,2	7,6
39	-38,0	-7,5	-5,7
40	-40,6	-3,9	-0,2
41	-51,4	-5,0	2,4
42	-45,0	-10,1	1,1
43	-39,0	-6,8	2,6
Нижняя часть зоны замедленного водообмена Lower part of the slow water exchange zone			
19	-46,9	18,0	8,4
17	-53,1	14,6	9,1
18	-46,0	22,3	8,0
20	-43,3	6,7	7,3
24	-49,1	12,6	8,6
25	-53,0	19,6	9,3
26	-44,3	17,1	7,5
28	-46,7	12,7	8,7
29	-67,3	13,7	11,4
30	-51,2	13,3	8,2

Подземные воды верхней части зоны замедленного водообмена (с интенсивно трещиноватыми породами) распространены в песчаных пермских угленосных отложениях, частично в эффузивно-осадочных безугольных отложениях триаса, на глубине до ~500 м. Это воды уже с более высокой минерализацией (от 0,8 до 4,0 г/л) и высокой щелочностью (рН от 7,1 до 9,9), гидрокарбонатным натриевым (содовым) составом. В составе водорастворенного газа начинает превалировать метан. Показатель $\text{C}_{\text{орг}}$ в среднем увеличивается в 1,5 раза по сравнению с вышележающими водами.

Данные по изотопному составу вод получены из скважин на глубинах 200–500 м на территории Нарыкско-Осташкинской площади, в других районах, не связанных с бурением на угольный метан, из скважин на глубинах и до 1000 м. Значения δD и $\delta^{18}\text{O}$ повторяют ГЛМВ (рис. 2), но уже в более узких интервалах: от -132,5 до -113,5 ‰ и от -17,7 до -16,4 ‰ соответственно. В целом отмечается облегчение изотопов воды относительно зоны активного водообмена.

Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, аналогично водам зоны активного водообмена, характеризуются широким разбросом, но с заметным утяжелением от -13,2 до 8,1 ‰. Закономерность остается прежней: 1) в водах, отобранных до начала добычи угольного метана и вне площадей добычи, состав углерода гидрокарбонат-иона более легкий, в пределах от -13,2 до -4,1 ‰; 2) в водах, отобранных на территории до-

бычи, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ тяжелый, в пределах от -8,8 до 8,1 ‰, т. е. начинают преобладать положительные значения.

По сравнению с гидрокарбонат-ионом, значения $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа и метана колеблются в узких интервалах: от -10,1 до -3,2 и от -51,4 до -38,0 ‰ соответственно. Разница между $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ не поддается общей закономерности.

Подземные воды нижней части зоны замедленного водообмена (в породах затухающей трещиноватости) распространены в пермских угленосных отложениях на глубинах начиная с 400–500 м и до 1200 м, а возможно, и ниже. Именно эти воды добываются совместно с МУП. Характеризуются значениями минерализации в интервале 5–27 г/л, нейтральной средой рН 6,7–8,8, содовым составом и высокими концентрациями органических веществ $\text{C}_{\text{орг}}$ 13–53 мг O_2 /л. В газовом составе превалирует метан (70–99 %).

Данные по изотопному составу вод получены из скважин на глубинах 450–1200 м только на территории Нарыкско-Осташкинской площади и уже после начала добычи метана. Интервалы значений δD и $\delta^{18}\text{O}$: от -149,6 до -125,6 ‰ и от -16,2 до -11,8 ‰ соответственно. Наблюдается положительный кислородный сдвиг (на 2,2–7,2 ‰) от ГЛМВ (рис. 2), т. е. утяжеление изотопного состава кислорода. Это объясняется достаточно длительным взаимодействием подземных вод с вмещающими алюмосиликатными породами, у которых $\delta^{18}\text{O}$ тяжелее, чем в водах. Значения δD , наоборот, немного облегчены по сравнению с вышележающими водами.

Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ положительные и самые тяжелые: от 14,0 до 30,9 ‰. При этом показатель $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ тоже положительный, но легче: от 6,7 до 22,3 ‰ (табл. 2). Разница $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ стабильна в интервале 7,3–11,4 ‰. Изотопный состав углерода метана, наоборот, очень легкий и достаточно типичный для угольных бассейнов [4–19]: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ от -67 до -43,3 ‰.

Обсуждение

Таким образом, все рассматриваемые воды являются инфильтрационными, т. е. формировались за счет местных атмосферных осадков, в том числе воды, добываемые совместно с МУП. Однако в результате длительного их просачивания через вмещающие алюмосиликатные породы произошел изотопный обмен легкого кислорода вод с тяжелым кислородом пород, что привело к кислородному сдвигу. При этом водородный изотопный обмен не наблюдается, так как его содержание в породах пренебрежительно мало. Отсюда разные зависимости изотопного состава подземных вод с глубиной: δD облегчается, а $\delta^{18}\text{O}$ утяжеляется (рис. 3). Поскольку водород не подвергается изменениям со

временем как кислород, он может указывать на изотопный состав исходной метеорной воды, которая затем оказалась в угленосных отложениях. Используя уравнение ГЛМВ (1) [33] можно вычислить исходные значения $\delta^{18}\text{O}$. Таким образом, значения δD и $\delta^{18}\text{O}$ исходной метеорной воды были: от $-149,6$ до $-125,6$ ‰ и от $-20,0$ до $-17,0$ ‰ соответственно. Такая изотопно легкая вода могла сформироваться только в холодных климатических условиях [41–43], что тоже косвенно указывает на возраст вод. Прямые методы рассмотрим ниже.

Концентрации трития были определены для относительно современных вод, т. е. речных и зоны активного водообмена (табл. 3). Первые использовали вместо атмосферных осадков, по которым отсутствовали данные, условно приняв их за самые молодые. В подземных водах значения, пусть и по двум пробам, оказались одинаковыми 11,83–11,84 ТЕ, при пересчете по формуле [39] время пребывания вод активного водообмена в породах оказалось равным 6,15–6,17 лет. Существуют споры по поводу использования трития из-за зараженности атмосферы его термоядерным аналогом и трудностей определения его исходного значения в области питания [44, 45]. Для нашей исключительно сравнительной цели мы этим пренебрегли.

Возраст подземных вод нижней части зоны замедленного водообмена, добываемых вместе с МУП, согласно радиоуглеродному методу, оказался равен 17058–29354 лет (табл. 4). Данный возраст косвенно подтверждается, как уже сказано выше, легким изотопным составом исходной метеорной

воды, по значениям которого можно рассчитать среднегодовую температуру воздуха восполнения подземных вод, согласно [46]. Она оказалась равной от -9 до -3 °С, что соответствует времени примерно от каргинского межледникового (50–23 тыс. лет назад) к сартанскому оледенению (20–18 тыс. лет назад) [47, 48].

Таблица 3. Концентрации трития и расчетный возраст приповерхностных вод

Table 3. Tritium concentrations and estimated ages of surface waters

№ пункта/Point number	1	2	3	10	11
Объект/Object	Реки/Rivers			Зона активного водообмена Zone of active water exchange	
ТЕ/TU	16,94	16,41	16,48	11,83	11,84
Расчетный возраст, лет Estimated age (3), years	–	–	–	6,17	6,15

Таблица 4. Радиоуглеродный и калиброванный возраст вод угленосных отложений

Table 4. Radiocarbon and calibrated ages of coal-bearing sediment waters

№ пункта/Point number	30	15	20	28
Радиоуглеродный возраст, лет Radiocarbon age, years	23140	25490	15710	27400
Калиброванный возраст (календарных), лет Calibrated age (calendar), years	25469	27720	17058	29354

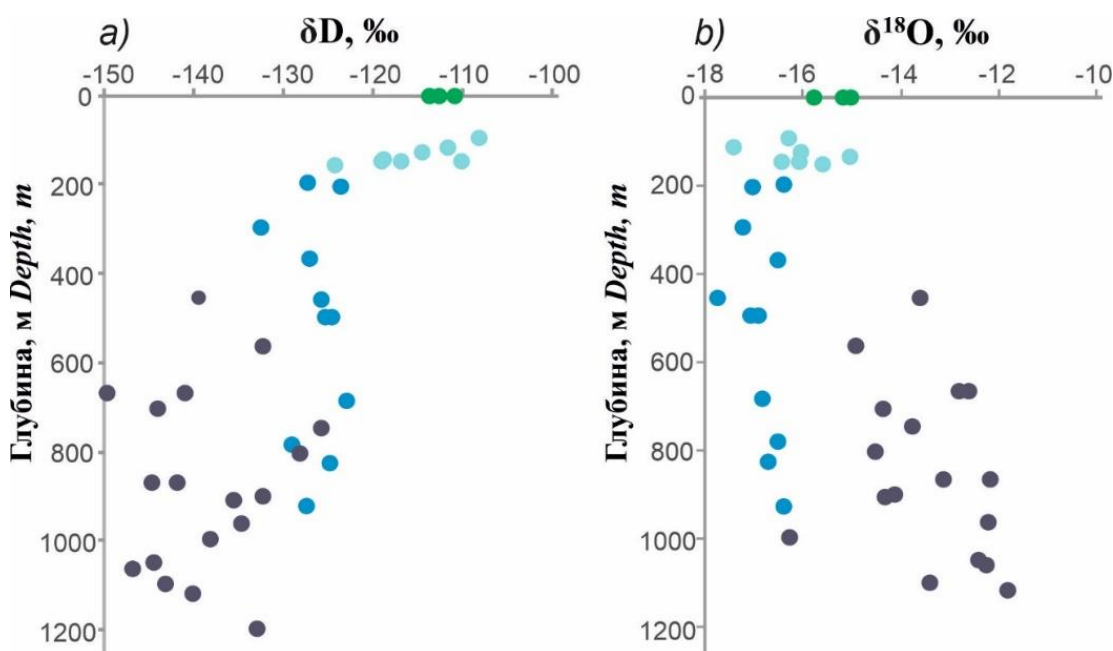


Рис. 3. Графики зависимости значений δD (a) и $\delta^{18}\text{O}$ (b) вод от глубины залегания

Fig. 3. Graphs of the dependence of δD (a) and $\delta^{18}\text{O}$ (b) values of water on the depth of occurrence

С интерпретацией данных по изотопному составу водорастворенного углерода в регионе ситуация сложнее, поскольку значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ попадают в очень широкий диапазон: от $-24,4$ до $30,9$ ‰, т. е. от отрицательных до аномально положительных. Однако можно выделить всего два возможных источника CO_2 : атмосферный и биогенный. Собственно, атмосферная углекислота присутствует только в реках ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ в интервале $-5,6 \dots -5,0$ ‰). В подземных водах присутствует только биогенный углерод в широком интервале значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, трансформации которого (утяжеление изотопного состава) связаны с процессом метанообразования в пласте. То есть условно биогенную углекислоту можно разделить на почвенную (очень легкую с $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ от -17 ‰ и легче) и угольную или биохимическую (аномально тяжелую с положительными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$). Все представленное разнообразие значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ природных вод региона связано с разной степенью участия данных CO_2 . Схематично это представлено на рис. 4 стрелками зеленого (условное влияние почвенной углекислоты) и коричневого цветов (биохимической углекислоты).

Как же образовалась такая тяжелая биохимическая углекислота? Сам уголь имеет легкий изотоп-

ный состав углерода. В единственной измеренной нами пробе он оказался равным $\delta^{13}\text{C} = -23,1$ ‰, по литературным данным от -24 до -18 ‰ [49]. В результате биогеохимических реакций в угольном пласте образуется метан, который концентрирует легкий изотоп ^{12}C . В нашем случае $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ от -67 до $-43,3$ ‰. Углекислый газ, наоборот, концентрирует ^{13}C , поэтому значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ уже положительные: от $6,7$ до $22,3$ ‰. Происходит изотопное фракционирование углерода – «легкий» в CH_4 и «тяжелый» в CO_2 [5, 38]. Условно с позиций изотопного фракционирования это можно показать так:



При этом речь идет только о доминировании легкого или тяжелого изотопа в том или ином соединении. Известна тенденция повышения содержания ^{13}C в соединениях по мере повышения степени окисления углерода: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3$ [50]. Гидрокарбонат-ион формируется еще тяжелее по изотопному составу: $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ от $14,0$ до $30,9$ ‰. Еще больше концентрирует ^{13}C осадочный из вод кальцит (табл. 5) на $1\text{--}5$ ‰ относительно HCO_3^- .

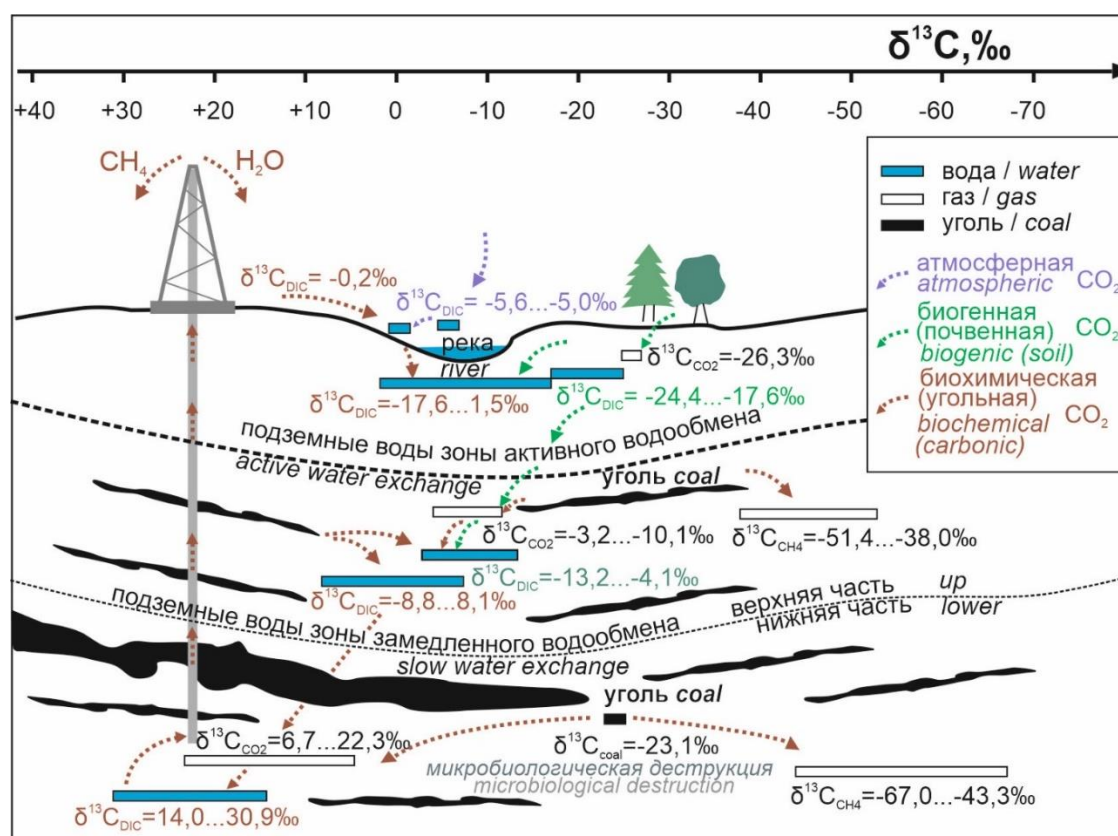


Рис. 4. Схема распределения значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ и водорастворенных газов (CO_2 , CH_4) в регионе. Шкала сверху идет в обратную сторону, как это принято в литературе [38]

Fig. 4. Scheme of distribution of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and water-dissolved gases (CO_2 , CH_4) in the region. The scale at the top goes in the opposite direction as is customary in literature [38]

Таблица 5. Изотопный состав кислорода и углерода высадившегося из вод кальцита

Table 5. Isotopic composition of oxygen and carbon in calcite precipitated from the waters

№/No.	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}-\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$
Верхняя часть зоны замедленного водообмена Upper part of the slow water exchange zone				
12	6,8	13,2	5,3	29,6
33	-6,7	13,4	1,3	30,5
Нижняя часть зоны замедленного водообмена Lower part of the slow water exchange zone				
19	27,8	18,9	-0,7	31,1
22	31,6	20,8	2,8	33,4
32	35,6	18,6	5,8	32,4

Изотопы кислорода в системе исходная порода [51] – вода, добываемые совместно с МУП, – вторичный карбонат меняются следующим образом. Вмещающие породы утяжелены ^{18}O примерно на 10–15 ‰ относительно вод, а вторичные карбонаты еще больше концентрируют ^{18}O на 30 и более ‰ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) (табл. 5).

Ускоряет процесс формирования тяжелой CO_2 в угольном пласте микробиальная редукция биогенного вещества [52–55], т. е. метаногенные бактерии. Начата работа по изучению микробиологической активности в угольных пластах Кузнецкого бассейна [56]. Косвенно об этом также могут говорить изотопные данные по растворенной сере (табл. 6). По сравнению с зоной активного водооб-

мена в водах угольных пластов значения $\delta^{34}\text{S}$ увеличиваются на 6–12 ‰, что доказывает активность процессов бактериальной сульфатредукции [57]. Чем больше время взаимодействия вод с угольными отложениями, тем больше потребляется сульфатов, что приводит к их изотопному утяжелению. Ожидаемо, самые тяжелые значения у вод ликвидированной шахты (№ 33), $\delta^{34}\text{S}=22,2$ ‰, но здесь иной «неприродный» механизм фракционирования.

Таблица 6. Изотопный состав водорастворенной серы

Table 6. Isotopic composition of water-dissolved sulfur

№ пункта/Point number	3	12Т	33	19	32
$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$, ‰	7,4	5,4	22,2	11,8	17,4

Непонятным остается вопрос о поступлении тяжелого углерода из зоны замедленного водообмена в вышезалегающие воды. Такая тенденция существует на территории добычи МУП и угольных разрезов (рис. 5). В реке Талде установлен содовый состав воды с превышением значений минерализации в 6 раз и утяжелением $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ на 5 ‰ по сравнению с другими реками. Очевидно, сюда стекает минерализованная вода с угольного разреза. Поступление тяжелого гидрокарбонат-иона в зону активного водообмена вызывает много вопросов. Имеет это природную или техногенную причину необходимо выяснять далее.

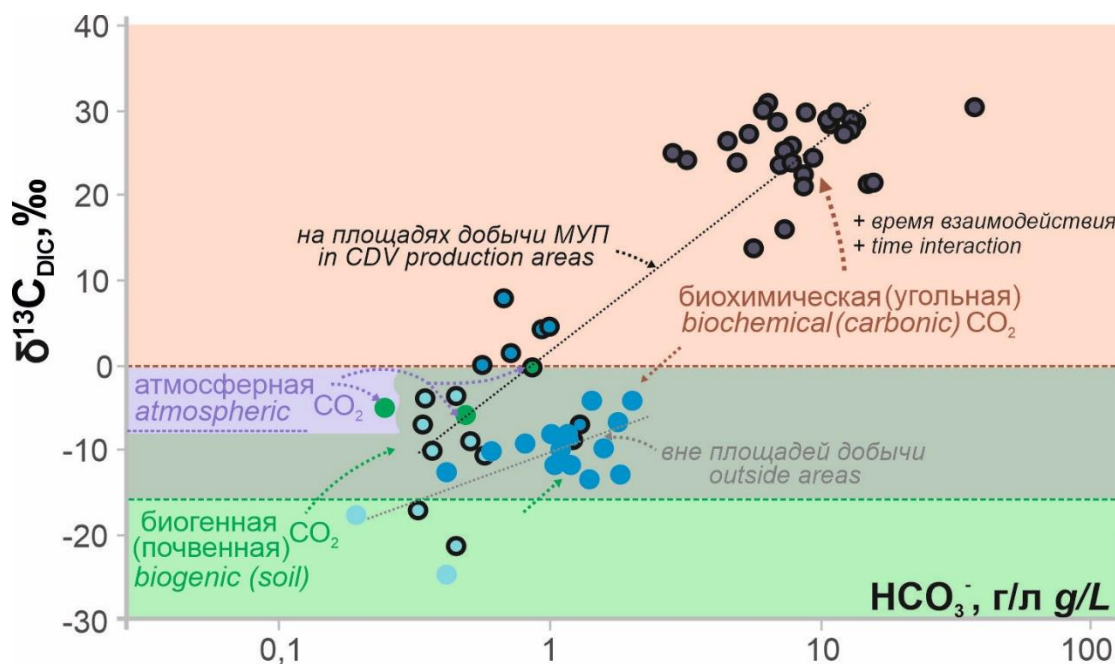


Рис. 5. Зависимости значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ региона от концентрации гидрокарбонат иона. Жирным обведены точки с пробам на площадях добычи МУП

Fig. 5. Dependence of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values in the region on hydrocarbonate ion concentration. The points with samples in the areas of extracting methane from coal layers are circled in bold

Выводы

Анализируя результаты проведенных за последние 20 лет исследований по изотопному составу природных вод Кузбасса, в том числе и на площадях добычи МУП, можно сделать следующие выводы.

1. Все рассматриваемые воды региона, согласно изотопному составу воды, являются инфильтрационными. С глубиной, судя по значениям δD , изотопный состав вод облегчается, что говорит о более холодных климатических условиях их питания. Изотоп ^{18}O , наоборот, утяжеляется, он подвержен изменениям со временем, поскольку меняется с «тяжелым» изотопом кислорода вмещающих алюмосиликатных пород.
2. Составлена схема эволюции изотопного состава водорастворенного углерода в регионе. Несмотря на широкий диапазон значений $\delta^{13}C_{DIC}$, в подземных водах присутствует только биогенная углекислота, а точнее легкая почвенная (от –17 ‰ и легче) и тяжелая биохимическая (положительные значения $\delta^{13}C$), связанная с процессом метанообразования в угольном пласте. Все многообразие $\delta^{13}C_{DIC}$ связано с разной степенью участия данных CO_2 . В целом с глубиной $\delta^{13}C_{DIC}$ утяжеляется. В речных водах преобладает атмосферный источник CO_2 .
3. Длительное взаимодействие вод, добываемых с МУП, с вмещающими породами, углем и метаном привело к высоким значениям минерализации, утяжелению кислорода (кислородный сдвиг), углерода (масштабное фракционирование изотопов углерода угля) и серы (бактериальная сульфат-редукция). Чем больше содержание угольного метана в пласте, тем больше легкого изотопа ^{12}C он «забирает» из угля, и тем тяжелее гидрокарбонат-ион ($\delta^{13}C_{DIC}$), который концентрирует по остатку ^{13}C . Высаживающийся из вод карбонат еще более тяжелый по изотопному составу углерода ($\delta^{13}C_{CaCO_3}$), а также кислорода ($\delta^{18}O_{CaCO_3}$).
4. Время взаимодействия вода–порода–уголь–метан в нижней части зоны замедленного водообмена определено радиоуглеродным методом в 17–30 тыс. лет, что косвенно подтвердилось расчетными данными по исходному изотопному составу воды. Примерно столько необходимо для формирования содовых вод соленостью 5–27 г/л со значениями $\delta^{13}C_{DIC}$ порядка 20–30 ‰ и кислородным сдвигом 2,2–7,2 ‰. Для сравнения: возраст подземных вод активного водообмена был определен тритиевым методом в 6–7 лет.
5. В районе добычи МУП, где также сосредоточены и угольные разрезы, все природные воды имеют более тяжелые значения $\delta^{13}C_{DIC}$. В причинах этого необходимо разбираться. В случае речных вод выявлено загрязнение водами с угольного разреза. Таким образом, применение изотопов в качестве трассеров может помочь при решении различных экологических задач региона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исламов Д. Добыча угольного метана: опыт Кузбасса // Нефтегазовая вертикаль. – 2022. – Т. 12. URL: https://ngv.ru/articles/dobycha-ugolnogo-metana-opyt-kuzbassa-/?sphrase_id=4547987 (дата обращения 10.07.2024).
2. Кудинов Е.В. Промысловая добыча метана угольных пластов в Кузбассе как метод снижения угроз экосистеме // Актуальные проблемы нефти и газа. – 2018. – Вып. 4 (23). DOI: 10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art84.
3. Основные направления стратегии развития ОАО «Газпром» промышленной добычи метана из угольных пластов / А.М. Карасевич, Н.М. Сторонский, В.Т. Хрюкин, Е.В. Швачко // Спецвыпуск журнала «Газовая промышленность» – Метан угольных пластов. – 2012. – № 672. – С. 125–137.
4. Brinck E.L., Drever J.I., Frost C.D. The geochemical evolution of water coproduced with coalbed natural gas in the Powder River Basin, Wyoming // Environmental Geosciences. – 2008. – Vol. 15. – № 4. – P. 153–171. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60463-9.
5. Influence of groundwater flowpaths, residence times and nutrients on the extent of microbial methanogenesis in coal beds: Powder River Basin, USA / B.L. Bates, J.C. McIntosh, K.A. Lohse, P.D. Brooks // Chem. Geol. – 2011. – Vol. 284. – P. 45–61. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.02.004.
6. Relationships between water and gas chemistry in mature coalbed methane reservoirs of the Black Warrior Basin / J.C. Pashin, M.R. McIntyre-Redden, S.D. Mann, D.C. Kopaska-Merkel, M. Varonka, W. Orem // Int J Coal Geol. – 2014. – Vol. 126. – P. 92–105. DOI: 10.1016/j.coal.2013.10.002.
7. Stable isotope and water quality analysis of coal bed methane production waters and gases from the Bowen Basin, Australia / E. Kinnon, S.D. Golding, C.J. Boreham, K.A. Baublys, J.S. Esterle // Int. J Coal Geol. – 2010. – Vol. 82. – P. 219–231. DOI: 10.1016/j.coal.2009.10.014.
8. Hydrogeochemical disparities and constraints of water produced from various coal seams in the Baode Block, Ordos Basin, China / Y. Bao, Y. Hao, Z. Guo, Y. Hu, J. Li, J. Meng, F. Wang // ACS Omega. – 2024. – Vol. 17. – № 9(4). – P. 4905–4919. DOI: 10.1021/acsomega.3c08525. PMID: 38313488; PMCID: PMC10831859.
9. Geochemical characteristics and development significances of constant and trace elements from coalbed methane co-produced water: a case study of the Shizhuangnan Block, the Southern Qinshui Basin // Li Yang, T. Shuheng, J. Chen, S. Zhang, Z. Xi // Journal of Earth Science. – 2024. – Vol. 35 (1). – P. 51–61. DOI: 10.1007/s12583-022-1628-y.
10. Identification of interwell interference based on hydrogeochemical characteristics of produced water from coalbed methane wells: a case study in the Southern Qinshui Basin, China / M. Tu, W. Xiaoming, S. Hou, W. Chen, Z. Dang // SPE Journal. – 2024. DOI: 10.2118/219759-PA.

11. Coalbed methane-produced water quality and its management options in Raniganj Basin, West Bengal, India / V.A. Mendhe, S. Mishra, A.K. Varma et al. // *Appl Water Sci.* – 2017. – Vol. 7. – P. 1359–1367. DOI: 10.1007/s13201-015-0326-7.
12. Van W.A. Geochemical signature of formation waters associated with coalbed methane // *AAPG Bulletin.* – 2003. – Vol. 87. – № 4. – P. 667–676. DOI: 10.1306/10300201079.
13. Hydrogeochemistry signatures of produced waters associated with coalbed methane production in the Southern Junggar Basin, NW China / Z. Zhang, D. Yan, X. Zhuang et al. // *Environ Sci. Pollut. Res.* – 2019. – Vol. 26. – P. 31956–31980. DOI: 10.1007/s11356-019-06350-0.
14. Golding S.D., Boreham C.J., Esterle J.S. Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters: a review // *Int. J. Coal Geol.* – 2013. – Vol. 120. – P. 24–40. DOI: 10.1016/j.coal.2013.09.001.
15. Stable isotopic composition of coal bed gas and associated formation water samples from Raniganj Basin, West Bengal, India / S. Ghosh, S.D. Golding, A.K. Varma, K.A. Baublys // *Int. J. Coal Geol.* – 2018. – Vol. 191. – P. 1–6.
16. Isotopic and hydrogeochemical evidence for biogenic gas in Cuervos Formation coal beds, Cesar Rancheria Basin, Colombia / V.M. Sepulveda-Castaneda, J.S. Esterle, S.D. Golding, S. Gonzalez // *International Journal of Coal Geology.* – 2022. – Vol. 249 (4). – P. 103882. DOI: 10.1016/j.coal.2021.103882.
17. Tracing the origin and formation mechanisms of coalbed gas from the Fuxin Basin in China using geochemical and isotopic signatures of the gas and coproduced water / X. Chen, Y. Wang, M. Tao, Z. Zhou, Z. He, K. Song // *International journal of coal geology.* – 2023. – Vol. 267. – P. 104185. DOI: 10.1016/j.coal.2023.104185.
18. Chemical and stable isotopic evidence for water/rock interaction and biogenic origin of coalbed methane, Fort Union Formation, Powder River Basin, Wyoming and Montana U.S.A. / C.A. Rice, R.M. Flores, G.D. Stricker, M.S. Ellis // *Int. J. Coal Geol.* – 2018. – Vol. 76. – P. 76–85. DOI: 10.1016/j.coal.2008.05.002.
19. Biogeochemistry and water-rock interactions of coalbed methane co-produced water in the Shizhuangnan Block of the Southern Qinshui Basin, China / Y. Li, S.H. Tang, S.H. Zhang et al. // *Water.* – 2020. – Vol. 12 (1). – P. 130–148. DOI: 10.3390/w12010130.
20. Аномальный состав изотопов углерода в подземных щелочных водах Кузбасса / С.Л. Шварцев, О.Е. Лепокурова, Е.В. Домрочева, В.А. Пономарчук, Д.А. Сизиков // *Доклады академии наук.* – 2016. – Т. 469. – № 6. – С. 724–728.
21. Лепокурова О.Е., Пыряев А.Н., Шварцев С.Л. Стабильные изотопы углерода водорастворенных газов угленосных отложений Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) // *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы Второй Всероссийской конф. с междун. участием.* – Владивосток: Изд-во «Дальнаука», 2015. – С. 393–396.
22. Лепокурова О.Е. Содовые подземные воды юга Кузбасса: изотопно-химические особенности и условия формирования // *Геохимия.* – 2018. – № 9. – С. 904–919.
23. Покровский Д.С. К вопросу режима подземных вод Ерунаковского района Кузбасса // *Известия Томского политехнического института.* – 1967. – Т. 167. – С. 32–35.
24. Гидрогеология СССР. Т. XVII. Кемеровская область и Алтайский край / под ред. М.А. Кузнецова, О.В. Постникова. – М.: Недра, 1972. – 398 с.
25. Рогов Г.М. Гидрогеология и геоэкология Кузнецкого угольного бассейна. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2000. – 166 с.
26. Гидрогеология Ерунаковского района Кузбасса в связи с проблемой образования ресурсов и добычи угольного метана / С.Л. Шварцев, В.Т. Хрюкин, Е.В. Домрочева, К.И. Кузеванов, Н.М. Рассказов, Т.С. Попова, О.Е. Лепокурова, Е.В. Швачко // *Геология и геофизика.* – 2006. – Вып. 47. – № 7. – С. 878–889.
27. Домрочева Е.В., Лепокурова О.Е., Сизиков Д.А. Геохимическая характеристика подземных вод Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) // *Известия Томского политехнического университета.* – 2014. – Т. 325. – № 2. – С. 94–101.
28. Гидрогеологические условия Нарыкско-Осташкинской площади Ерунаковского района Кузбасса / Е.В. Домрочева, К.И. Кузеванов, А.Г. Гридасов, Д.А. Сизиков // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2018. – Т. 329. – № 9. – С. 134–142.
29. Лепокурова О.Е., Домрочева Е.В. Гуминовые вещества в природных водах Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2020. – Т. 331. – № 3. – С. 197–206.
30. Лепокурова О.Е., Домрочева Е.В. Элементный состав природных вод и вмещающих отложений Кузбасса с оценкой водной миграции (на примере Нарыкско-Осташкинской площади) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2021. – Т. 332. – № 2. – С. 200–213.
31. Лепокурова О.Е., Трифонов Н.С., Домрочева Е.В. Миграционные формы основных ионов подземных вод угленосных отложений Кузбасса с акцентом на соединения с гумусовыми кислотами (по результатам моделирования) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2022. – Т. 333. – № 3. – С. 76–89.
32. Домрочева Е.В. Геохимия и формирование химического состава природных вод на территории Тутуянской площади (Кемеровская область) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2022. – Т. 333. – № 8. – С. 46–59.
33. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // *Science.* – 1961. – Vol. 133. – P. 1702–1703.
34. Изотопные исследования подземных вод на полигоне «Томский» / В.А. Поляков, В.Т. Дубинчук, Е.В. Голубкова, В.А. Лыгин, Ю.В. Макушин, К.М. Макарова // *Разведка и охрана недр.* – 2008. – Т. 11. – С. 47–52.
35. Hoefs J. Stable isotope geochemistry. – Berlin: Springer, 2004. – 244 p.
36. Clark I. Groundwater Geochemistry and Isotopes. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. – 456 p.
37. Hiscok K. Hydrogeology. Principles and Practice. – Malden, Oxford, Carlton: Blackwell Publishing, 2005. – 389 p.
38. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода / под ред. А.П. Виноградова. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
39. Романов В.В., Соيفер В.Н. Применение природного трития в гидрогеологических исследованиях // *Труды ВНИИГГ.* – 1968. – Вып. 4. – С. 289–304.

40. First radiocarbon measurements at binn AMS / S.A. Rastigeev, A.R. Frolov, A.D. Goncharov, V.F. Klyuev, S.G. Konstantinov, E.S. Konstantinov, L.A. Kutnykova, V.V. Parkhomchuk, M.V. Petrichenkov, A.V. Petrozhitskii // *Proceedings of RuPAC*. – 2010. – P. 1068–1072.
41. Исследование подземных вод в отдельных районах Карелии изотопно-геохимическими методами / И.В. Токарев, Г.С. Бородулина, Е.П. Каюкова, В.А. Поляков, Ю.В. Варнакова, С.В. Жданов, Т.В. Маркова // *Вестник Санкт-Петербургского университета*. – 2008. – Сер. 7. – Вып. 2. – С. 25–36.
42. Using stable isotopes to assess surface water source dynamics and hydrological connectivity in a high-latitude wetland and permafrost influenced landscape / P. Ala-Aho, C. Soulsby, O.S. Pokrovsky, S.N. Kirpotin, J. Karlsson, S. Serikova, S.N. Vorobyev, R.M. Manasypov, S. Loiko, D. Tetzlaff // *Journal of Hydrology*. – 2018. – Vol. 556. – P. 279–293.
43. Распределение стабильных изотопов Н, О и С в природных водах района Тазовского нефтегазоконденсатного месторождения (Ямало-Ненецкий автономный округ) / О.Е. Лепокурова, И.С. Иванова, А.Н. Пырьев, О.А. Исмагулов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2024. – Т. 335. – № 2. – С. 157–169.
44. Transit time estimation of drying springs in Uttarakhand region using environmental tritium concentration / S. Chatterjee, V. Khatri, A.J. Kumar, V.M. Nemant, U.S. Kumar, J.P. Harish // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2023. – Vol. 11. – P. 266–267.
45. Тритий–гелий метод и его применение для датирования подземных вод (на примере Кировского горнопромышленного района, Мурманская область) / А.В. Гудков, И.Л. Каменский, Г.С. Мелихова, В.И. Скиба, И.В. Токарев, И.Н. Толстихин // *Геохимия*. – 2014. – № 7. – С. 646–653.
46. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation // *Tellus XVI*. – 1964. – Vol. 16. – № 4. – P. 436–468.
47. An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years / T. Westerhold, N. Marwan, A.J. Drury, D. Liebrand, C. Agnini, E. Anagnostou, J.S. Barnet, S.M. Bohaty, D. De Vleeschouwer, F. Florindo, T. Frederichs, D.A. Hodell, A.E. Holbourn, D. Kroon, V. Lauretano, K. Littler, L.J. Lourens, M. Lyle, H. Pälike, U. Röhl, J. Tian, R.H. Wilkens, P.A. Wilson, J.C. Zachos // *Science*. – 2020. – Vol. 369 (6509). – P. 1383–1387. DOI: 10.1126/science.aba6853.
48. Волкова В.С., Михайлова И.В. Природная обстановка и климат в эпоху последнего (Сартанского) оледенения Западной Сибири (по палинологическим данным) // *Геология и геофизика*. – 2001. – Вып. 4. – Т. 42. – С. 678–689.
49. Тимошина И.Д., Фомин А.Н., Конторович А.Э. Геохимия органического вещества бурых углей Барзасского месторождения Кузбасса // *Геология нефти и газа*. – 2024. – № 2. – С. 73–86.
50. Craig H. The geochemistry of the stable carbon isotopes // *Geochim. et cosmochim. Acta*. – 1953. – Vol. 3. – № 1. – P. 53–92.
51. Блохин М.Г., Арбузов С.И., Чекрызов И.Ю. Исследование изотопных отношений кислорода и водорода как показателей природных условий формирования каолинита тонштейнов, кор выветривания и аргиллизита // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 12. – С. 46–60.
52. Carothers W.W., Kharaka Y.K. Stable carbon isotopes of HCO_3^- in oil-field waters – implications for the origin of CO_2 // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1980. – Vol. 44. – № 2. – P. 323–332.
53. Methoxyl stable isotopic constraints on the origins and limits of coal-bed methane / M.K. Lloyd, E. Trembath-Reichert, K.S. Dawson, J. Feakins, M. Mastalerz, V.J. Orphan, L. Sessions, J.M. Eiler // *Science*. – 2021. – Vol. 374. – Iss. 6569. – № 11. – P. 894–897. DOI: 10.1126/science.abg0241.
54. Biogeochemical controls on methane generation: a review on Indian coal resources / T. Adsul, S. Ghosh, S. Kumar, B. Tiwari, S. Dutta, A.K. Varma // *Minerals*. – 2023. – Vol. 13. – P. 695–703. DOI: 10.3390/min13050695.
55. Geological control on carbon isotope equilibrium and kinetic fractionation of $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-HCO}_3^-$ in microbial coalbed and shale gas systems / X. Chen, M. Tao, Z. Zhou, G. Holland, Y. Wang // *Chemical Geology*. – 2023. – Vol. 635. – 121609. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2023.121609.
56. Coexistence of psychrophilic, mesophilic, and thermophilic sulfate-reducing bacteria in a deep subsurface aquifer associated with coal-bed methane production / O.V. Karnachuk, I.A. Panova, I.I. Rusanov, L. Schetinina, O.Y. Lepokurova, E.V. Domrocheva, V.V. Kadnikov, M.R. Avakyan, A.P. Lukina, L.B. Glukhova, N.V. Pimenov, N.V. Ravin // *Microbial Ecology*. – 2023. – Vol. 86. – № 3. – P. 1–13. DOI: 10.1007/s00248-023-02196-9.
57. Ivanov M.V., Lein A.Yu. Fractionation of stable isotopes of carbon and sulfur during biological processes in the Black Sea // *Past and present water column anoxia*. Amsterdam: Springer. – 2006. – Vol. 64. – P. 373–417.

Информация об авторах

Олеся Евгеньевна Лепокурова, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0252-197X>

Евгения Витальевна Домрочева, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию: 16.07.2024

Поступила после рецензирования: 06.09.2024

Принята к публикации: 10.09.2024

REFERENCES

1. Islamov D. Coalbed methane production: Kuzbass experience. *Neftegazovaya vertikal*, 2022, vol. 12. (In Russ.) Available at: https://ngv.ru/articles/dobycha-ugolnogo-metana-opyt-kuzbassa-/?sphrase_id=4547987 (accessed 10 July 2024).
2. Kudinov E.V. Commercial extraction of coalbed methane in Kuzbass as a method of reducing threats to the ecosystem. *Current problems of oil and gas*, 2018, vol. 4 (23). (In Russ.) DOI: 10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art84.
3. Karasevich A.M., Storonskii N.M., Khryukin V.T., Shvachko E.V. The main directions of the development strategy of OJSC Gazprom for the industrial production of methane from coal seams. *Spetsvyпуск zhurnala «Gazovaya promyshlennost» – Metan ugolnykh plastov*, 2012, no. 672, pp. 125–137. (In Russ.)
4. Brinck E.L., Drever J.I., Frost C.D. The geochemical evolution of water coproduced with coalbed natural gas in the Powder River Basin, Wyoming. *Environmental Geosciences*, 2008, vol. 15, no. 4, pp. 153–171. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60463-9.
5. Bates B.L., McIntosh J.C., Lohse K.A., Brooks P.D. Influence of groundwater flowpaths, residence times and nutrients on the extent of microbial methanogenesis in coal beds: Powder River Basin, USA. *Chem. Geol.*, 2011, vol. 284, pp. 45–61. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.02.004.
6. Pashin J.C., McIntyre-Redden M.R., Mann S.D., Kopaska-Merkel D.C., Varonka M., Orem W. Relationships between water and gas chemistry in mature coalbed methane reservoirs of the Black Warrior Basin. *Int J Coal Geol*, 2014, vol. 126, pp. 92–105. DOI: 10.1016/j.coal.2013.10.002.
7. Kinnon E., Golding S.D., Boreham C.J., Baublys K.A., Esterle J.S. Stable isotope and water quality analysis of coal bed methane production waters and gases from the Bowen Basin, Australia. *Int. J Coal Geol*, 2010, vol. 82, pp. 219–231. DOI: 10.1016/j.coal.2009.10.014.
8. Bao Y., Hao Y., Guo Z., Hu Y., Li J., Meng J., Wang F. Hydrogeochemical disparities and constraints of water produced from various coal seams in the Baode Block, Ordos Basin, China. *ACS Omega*, 2024, vol. 17, no. 9 (4), pp. 4905–4919. DOI: 10.1021/acsomega.3c08525. PMID: 38313488; PMCID: PMC10831859.
9. Yang L., Shuheng T., Chen J., Zhang S., Xi Z. Geochemical characteristics and development significances of constant and trace elements from coalbed methane co-produced water: a case study of the Shizhuangnan Block, the Southern Qinshui Basin. *Journal of Earth Science*, 2024, vol. 35 (1), pp. 51–61. DOI: 10.1007/s12583-022-1628-y.
10. Tu M., Xiaoming W., Hou S., Chen W., Dang Z. Identification of interwell interference based on hydrogeochemical characteristics of produced water from coalbed methane wells: a case study in the Southern Qinshui Basin, China. *SPE Journal*, 2024. DOI: 10.2118/219759-PA.
11. Mendhe V.A., Mishra S., Varma A.K. Coalbed methane-produced water quality and its management options in Raniganj Basin, West Bengal, India. *Appl. Water Sci.*, 2017, vol. 7, pp. 1359–1367. DOI: 10.1007/s13201-015-0326-7.
12. Van W.A. Geochemical signature of formation waters associated with coalbed methane. *AAPG Bulletin*, 2003, vol. 87, no. 4, pp. 667–676. DOI: 10.1306/10300201079.
13. Zhang Z., Yan D., Zhuang X. Hydrogeochemistry signatures of produced waters associated with coalbed methane production in the Southern Junggar Basin, NW China. *Environ Sci. Pollut. Res.*, 2019, vol. 26, pp. 31956–31980. DOI: 10.1007/s11356-019-06350-0.
14. Golding S.D., Boreham C.J., Esterle J.S. Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters: a review. *International Journal of Coal Geology*, 2013, vol. 120, pp. 24–40. DOI: 10.1016/j.coal.2013.09.001.
15. Ghosh S., Golding S.D., Varma A.K., Baublys K.A. Stable isotopic composition of coal bed gas and associated formation water samples from Raniganj Basin, West Bengal, India. *International Journal of Coal Geology*, 2018, vol. 191, pp. 1–6.
16. Sepulveda-Castaneda V.M., Esterle J.S., Golding S.D., Gonzalez S. Isotopic and hydrogeochemical evidence for biogenic gas in Cuervos Formation coal beds, Cesar Rancheria Basin, Colombia. *International Journal of Coal Geology*, 2022, vol. 249 (4), pp. 103882. DOI: 10.1016/j.coal.2021.103882.
17. Chen X., Wang Y., Tao M., Zhou Z., He Z., Song K. Tracing the origin and formation mechanisms of coalbed gas from the Fuxin Basin in China using geochemical and isotopic signatures of the gas and coproduced water. *International journal of coal geology*, 2023, vol. 267, pp. 104185. DOI: 10.1016/j.coal.2023.104185.
18. Rice C.A., Flores R.M., Stricker G.D., Ellis M.S. Chemical and stable isotopic evidence for water/rock interaction and biogenic origin of coalbed methane, Fort Union Formation, Powder River Basin, Wyoming and Montana U.S.A. *International Journal of Coal Geology*, 2018, vol. 76, pp. 76–85. DOI: 10.1016/j.coal.2008.05.002.
19. Li Y., Tang S.H., Zhang S.H. Biogeochemistry and water-rock interactions of coalbed methane co-produced water in the Shizhuangnan Block of the Southern Qinshui Basin, China. *Water*, 2020, vol. 12 (1), pp. 130–148. DOI: 10.3390/w12010130.
20. Shvartsev S.L., Lepokurova O.E., Domrocheva E.V., Ponomarchuk V.A., Sizikov D.A. Anomalous composition of carbon isotopes in underground alkaline waters of Kuzbass. *Reports of the Academy of Sciences*, 2016, vol. 469, no. 6, pp. 724–728. (In Russ.)
21. Lepokurova O.E., Pyryaev A.N., Shvartsev S.L. Stable carbon isotopes of water-dissolved gases of coal-bearing deposits of the Narynsko-Ostashkinskaya area (Kuzbass). *Geological evolution of the interaction of water with rocks: Materials of the Second All-Russian Conference with international participation*. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2015. pp. 393–396. (In Russ.)
22. Lepokurova O.E. Soda groundwater in the south of Kuzbass: isotope-chemical features and formation conditions. *Geochemistry*, 2018, no. 9, pp. 904–919. (In Russ.)
23. Pokrovskii D.S. On the issue of groundwater regime in the Yerunakovsky district of Kuzbass. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic Institute*, 1967, vol. 167, pp. 32–35. (In Russ.)
24. Postnikova O.V. *Hydrogeology of the USSR. Vol. XVII. Kemerovo region and Altai region*. Moscow, Nedra Publ., 1972. 398 p. (In Russ.)
25. Rogov G.M. *Hydrogeology and geoecology of the Kuznetsk coal basin*. Tomsk, TGASU Publ., 2000. 166 p. (In Russ.)
26. Shvartsev S.L., Khryukin V.T., Domrocheva E.V., Kuzevanov K.I., Rasskazov N.M., Popova T.S., Lepokurova O.E., Shvachko E.V. Hydrogeology and geoecology of the Kuznetsk coal basin. *Geology and Geophysics*, 2006, vol. 47, no. 7, pp. 878–889. (In Russ.)

27. Domrocheva E.V., Lepokurova O.E., Sizikov D.A. Geochemical characteristics of groundwater in the Naryksko-Ostashkinskaya area (Kuzbass). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 325, no. 2, pp. 94–101. (In Russ.)
28. Domrocheva E.V., Kuzevanov K.I., Gridasov A.G., Sizikov D.A. Hydrogeological conditions of the Naryksko-Ostashkinskaya area of the Yerunakovsky district of Kuzbass. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 9, pp. 134–142. (In Russ.)
29. Lepokurova O.E., Domrocheva E.V. Humic substances in natural waters of the Naryksko-Ostashkinskaya area (Kuzbass). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 3, pp. 197–206. (In Russ.)
30. Lepokurova O.E., Domrocheva E.V. Elemental composition of natural waters and host deposits of Kuzbass with assessment of water migration (on the example of Naryksko-Ostashkinskaya square). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 2, pp. 200–213. (In Russ.)
31. Lepokurova O.E., Trifonov N.S., Domrocheva E.V. Migration forms of the main ions of groundwater in coal-bearing sediments of Kuzbass with an emphasis on compounds with humic acids (based on modeling results). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 3, pp. 76–89. (In Russ.)
32. Domrocheva E.V. Geochemistry and formation of the chemical composition of natural waters on the territory of the Tutuyasskaya area (Kemerovo region). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 8, pp. 46–59. (In Russ.)
33. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 1961, vol. 133, pp. 1702–1703.
34. Polyakov V.A., Dubinchuk V.T., Golubkova E.V., Lgotin V.A., Makushin Yu.V., Makarova K.M. Isotope studies of groundwater at the Tomsky test site. *Razvedka i okhrana nedr*, 2008, vol. 11, pp. 47–52. (In Russ.)
35. Hoefs J. *Stable isotope geochemistry*. Berlin, Springer, 2004. 244 p.
36. Clark I. *Groundwater geochemistry and isotopes*. Boca Raton, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. 456 p.
37. Hiscock K. *Hydrogeology. Principles and practice*. Malden, Oxford, Carlton, Blackwell Publishing, 2005. 389 p.
38. Galimov E.M. *Geochemistry of stable carbon isotopes*. Moscow, Nedra Publ., 1968. 226 p. (In Russ.)
39. Romanov V.V., Soifer V.N. Application of natural tritium in hydrogeological research. *VNIYaGG*, 1968, vol. 4, pp. 289–304. (In Russ.)
40. Rastigeev S.A., Frolov A.R., Goncharov A.D., Klyuev V.F., Konstantinov S.G., Konstantinov E.S., Kutnykova L.A., Parkhomchuk V.V., Petrichenkov M.V., Petrozhitskii A.V. First radiocarbon measurements at BINP AMS. *Proceedings of RuPAC*, 2010. pp. 1068–1072. (In Russ.)
41. Tokarev I.V., Borodulina G.S., Kayukova E.P., Polyakov V.A., Varnakova Yu.V., Zhdanov S.V., Markova T.V. Study of groundwater in certain areas of Karelia using isotope-geochemical methods. *Bulletin of St. Petersburg University*, 2008, vol. 7, no. 2, pp. 25–36. (In Russ.)
42. Ala-Aho P., Soulsby C., Pokrovsky O.S., Kirpotin S.N., Karlsson J., Serikova S., Vorobyev S.N., Manasypov R.M., Loiko S., Tetzlaff D. Using stable isotopes to assess surface water source dynamics and hydrological connectivity in a high-latitude wetland and permafrost influenced landscape. *Journal of Hydrology*, 2018, vol. 556, pp. 279–293.
43. Lepokurova O.E., Ivanova I.S., Pyryaev A.N., Ismagulov O.A. Distribution of stable isotopes H, O and C in natural waters of the Tazovskoe oil and gas condensate field (Yamalo-Nenets Autonomous Okrug). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 2, pp. 157–169. (In Russ.)
44. Chatterjee S., Khati V., Kumar J.A., Hemant V.M., Kumar U.S., Harish J.P. Transit time estimation of drying springs in Uttarakhand region using environmental tritium concentration. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2023, vol. 11, pp. 266–267.
45. Gudkov A.V., Kamenskii I.L., Melikhova G.S., Skiba V.I., Tokarev I.V., Tolstikhin I.N. Tritium–helium method and its application for dating groundwater (on the example of the Kirov mining region, Murmansk region). *Geochemistry*, 2014, no. 7, pp. 646–653. (In Russ.)
46. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus XVI*, 1964, vol. 16, no. 4, pp. 436–468.
47. Westerhold T., Marwan N., Drury A.J., Liebrand D., Agnini C., Anagnostou E., Barnett J.S., Bohaty S.M., De Vleeschouwer D., Florindo F., Fredericks T., Hodell D.A., Holbourn A.E., Kroon D., Lauretano V., Littler K., Lourens L.J., Lyle M., Pälike H., Röhl U., Tian J., Wilkens R.H., Wilson P.A., Zachos J.C. An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years. *Science*, 2020, vol. 369 (6509), pp. 1383–1387. DOI: 10.1126/science.aba6853.
48. Volkova V.S., Mikhailova I.V. Natural situation and climate during the era of the last (Sartan) glaciation of Western Siberia (according to palynological data). *Geology and Geophysics*, 2001, vol. 4, no. 42, pp. 678–689. (In Russ.)
49. Timoshina I.D., Fomin A.N., Kontorovich A.E. Geochemistry of organic matter of brown coals of the Barzas deposit of Kuzbass. *Geology of oil and gas*, 2024, no. 2, pp. 73–86. (In Russ.)
50. Craig H. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. et cosmochim. Acta*, 1953, vol. 3, no. 1, pp. 53–92.
51. Blokhin M.G., Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Yu. Study of isotope ratios of oxygen and hydrogen as indicators of the natural conditions for the formation of kaolinite, tonsteins, weathering crusts and argillite. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 12, pp. 46–60. (In Russ.)
52. Carothers W.W., Kharaka Y.K. Stable carbon isotopes of HCO_3^- in oil-field waters –implications for the origin of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, vol. 44, no. 2, pp. 323–332.
53. Lloyd M.K., Trembath-Reichert E., Dawson K.S., Feakins J., Mastalerz M., Orphan V.J., Sessions L., Eiler J.M. Methoxyl stable isotopic constraints on the origins and limits of coal-bed methane. *Science*, 2021, vol. 374, Iss. 6569, no. 11, pp. 894–897. DOI: 10.1126/science.abg0241.
54. Adsul T., Ghosh S., Kumar S., Tiwari B., Dutta S., Varma A.K. Biogeochemical controls on methane generation: a review on Indian coal resources. *Minerals*, 2023, vol. 13, pp. 695–703. DOI:10.3390/min13050695.
55. Chen X., Tao M., Zhou Z., Holland G., Wang Y. Geological control on carbon isotope equilibrium and kinetic fractionation of $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-HCO}_3^-$ in microbial coalbed and shale gas systems. *Chemical Geology*, 2023, vol. 635. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2023.121609.

56. Karnachuk O.V., Panova I.A., Rusanov I.I., Schetinina L., Lepokurova O.Y., Domrocheva E.V., Kadnikov V.V., Avakyan M.R., Lukina A.P., Glukhova L.B., Pimenov N.V., Ravin N.V. Coexistence of psychrophilic, mesophilic, and thermophilic sulfate-reducing bacteria in a deep subsurface aquifer associated with coal-bed methane production. *Microbial Ecology*, 2023, vol. 86, no. 3, pp. 1–13. DOI: 10.1007/s00248-023-02196-9.
57. Ivanov M.V., Lein A.Yu. Fractionation of stable isotopes of carbon and sulfur during biological processes in the Black Sea. *Past and present water column anoxia*, 2006, vol. 64, pp. 373–417.

Information about the authors

Olesya E. Lepokurova, Dr. Sc., Leading Researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS, 4, Academichesky avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0252-197X>

Evgeniya V. Domrocheva, Cand. Sc., Senior Researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS, 4, Academichesky avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation Tomsk, Russian Federation; DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

Received: 16.07.2024

Revised: 06.09.2024

Accepted: 10.09.2024