



УДК 550.42:546.02

© 2008

О. В. Ємець, І. П. Лугова, В. О. Канін, О. О. Таранік, В. С. Мороз

Генезис вугільних газів з відкладів карбону території шахти ім. А. Ф. Засядька (Донбас)

(Представлено академіком НАН України М. П. Щербаком)

The paper provides information on the investigations of carbon isotopic ratios in coal, chemical content, and carbon isotopic characteristics of carbon dioxide and methane in coalbed gases of the Carboniferous beds of the A. F. Zasyadko coal mine (Donbas). It is established that the coalbed gases originated from kerogen-3 due to its thermal degradation. Extrinsic methane and carbon dioxide in some coalbed gases were detected. Probably, they were migrated from deeper levels of the Donets coal basin and (or) an endogenic source.

Донецький регіон здавна відомий як вугленосний. Інтенсивні вуглевидобувні роботи ускладнюються раптовими викидами вугілля та газу, а також вибухами, які спричиняють загибель людей. Тому проблема безпечного проведення гірничих виробок вимагає постійного контролю над процесом вуглевидобутку, успішність якого значною мірою залежить від розуміння процесів, які ведуть до скупчення газів у вугільних пластах. На сьогодні не існує однозначного розв'язання проблеми виникнення аномальних скупчень вугільних газів, зокрема метану, який є основним компонентом у їх складі.

На підставі досліджень ізотопного складу вуглецю метану та вуглекислого газу з різних шахт Донбасу у ряді наукових праць [1–4] було зроблено висновки, що серед вугільних газів Донбасу присутні термогенні, біогенні та ендегенні гази. Однак чітких доказів генетичної належності цих газів не було викладено. Мета нашої роботи — встановити генезис вугільних газів у вугільних покладах шахти ім. А. Ф. Засядька, яка характеризується небезпечними умовами гірничих робіт.

Методика дослідження. Для виконання досліджень було відібрано проби з пластів вугілля І₁ 12-ї західної та 13-ї східної лав, І₄ 1-ї західної лави і мз 17-ї західної лави.

У ході виконання досліджень проаналізовано компонентний склад вільних вугільних газів, з них виділено метан та вуглекислий газ для визначення ізотопного складу вуглецю. Для отримання достовірних даних під час виконання ізотопних досліджень важливе значення має коректність відбору проб та підготовки їх для аналізів, що вимагало проведення ряду експериментальних робіт, на основі яких удосконалено відомі методики [1].

Проби з пластів вугілля відбирали в шахтних умовах. Потім поміщали в металеві контейнери, після чого герметично закривали та відкачували форвакуумним насосом. Основним джерелом газовиділення є вмісні породи в зонах тектонічних порушень. Для відбирання газів бурилися шпури довжиною ~ 40 см. Проби газів набиралися у скляні пляшки методом витіснення рідини. Пляшка заповнювалася газом на дві третини об'єму.

Вугілля очищали від карбонатів шляхом кип'ятіння в 10% розчині соляної кислоти, а для очистки від органічних решток обробляли сумішню азотної кислоти з перекисом водню (співвідношення 1 : 1). Далі проби промивали водою, сушили, розміщували у кварцову склянку та вводили в реактор установки спалювання в потоці кисню. Режим екстракції вуглецю з вугілля у формі CO_2 стандартний [1], тривалість реакції 40 хв.

Склад шахтних газів багатокомпонентний, ізотопно-неоднорідний, тому для відділення метану від його гомологів був використаний хроматограф ЛХМ-8МД приєднаний до системи, в якій метан накопичувався після кількох пропусків суміші вуглеводневих газів через петлю хроматографа. Відділений метан шприцом вводили в реактор попередньо вакуумованої системи спалювання газів. Режим проведення реакції такий: верхня піч — 600°C , нижня піч — 900° , тривалість спалювання 0,5 год при включеному циркуляційному насосі. Продукт реакції — CO_2 після багаторазової очистки збирали в ампули.

Для відділення вуглекислого газу використовували методику його осадження в насиченому розчині $\text{Ba}(\text{OH})_2$ у вигляді BaCO_3 [1]. Для здійснення цього процесу нами був розроблений метод барботування газу по кільцю за допомогою циркуляційного насоса. З BaCO_3 виділяли CO_2 за хлористо-свинцевим методом [5].

Ізотопні аналізи вуглецю виконані на мас-спектрометрі МІ-1201 В з системою напуску газу СПВП-8. Робочим стандартом був CO_2 , виділений з кальциту. Похибка ізотопних визначень $\pm 0,5\%$.

У результаті проведення аналізів нами визначено ізотопний склад вуглецю вугілля шахти ім. А. Ф. Засядька:

номер проби: 1-1-06; 2-1-06; 1-1; 2-1; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7,

індекс пласта: m_3 ; m_3 ; l_1 ; l_1 ; l_4 ; l_4 ; l_4 ; l_4 ; l_4 ; l_4 ,

$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB): $-24,73$; $-23,63$; $-26,80$; $-26,50$; $-26,85$; $-25,15$; $-25,30$; $-26,80$; $-24,00$; $-27,15$; $-27,20$.

Проаналізовані проби вугілля належать до марки Ж, характеризуються близькими значеннями $\delta^{13}\text{C}$ від $-27,2$ до $-23,63\%$. Такі величини відображають гумусовий склад вихідного органічного матеріалу, а середні значення $\delta^{13}\text{C}$ $-25,83$ є дещо нижчим від притаманних для вугілля вугільних басейнів Європи ($\delta^{13}\text{C} = -23 \dots -24\%$).

У складі досліджених вугільних газів переважає метан (64,4–95,5%), що вкладається в інтервал вмісту метану, характерний для вугільних газів взагалі — 60–98% (табл. 1). Вміст етану змінюється від 0,03 до 7,67, а пропану — від 0 до 2,6. Коефіцієнт сухості газу ($C_{\text{НС}} = V_{\text{CH}_4} / (V_{\text{C}_2\text{H}_6} + V_{\text{C}_3\text{H}_8})$, де V — об'єм газу, %) змінюється від 10,2 до 3196,7. Ізотопний склад вуглецю метану $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ змінюється в діапазоні від $-20,4$ до $-42,5\%$, середні значення $-30,04\%$, що є типовим для метану термогенного походження, однак також може бути результатом змішування генетично різних газів. Згідно з даними попередніх праць [2–4], ізотопний склад вуглецю метану з вугільних газів Донбасу був оцінений в діапазоні від -65 до -29% , що характеризує присутність як термогенних, так і біогенних ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} < -50 \dots -60\%$) вуглеводневих газів у вугіллі. Відзначено зростання вмісту ізотопу ^{13}C у метані з глибиною та інтенсифікацією метаморфізації вугілля.

На класифікаційній діаграмі залежності $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ від коефіцієнта сухості газу [6] (рис. 1, *a*) майже всі проаналізовані проби потрапляють в поле метану, виділеного з керогену 3-го типу за реакцією декарбонізації вугілля. Такий кероген формується з решток вищих рослин, які складають більшість вугільних покладів Донбасу [2]. Він є збідненим на ліпіди та смолисті речовини. Кероген-3 формується з целюлози, яка має жорстку структуру наземних рослин, лігніну, з некарбогідратних полімерів, утворюючих феніл-пропанові комірочки, що зв'язують стрічки целюлози сумісно, терпенів і фенольних сполук рослинної речовини. Більшість біомаси, що генерує вуглеводні, породжується бактеріями та простими організмами, які перетворюють первинно відкладену органічну речовину. Однак лігнін керогену-3 руйнує фенольні сполуки, які є токсичними стосовно цих організмів. Тому цей тип керогену здатен продукувати лише газ та вугілля при термокаталітичних реакціях. Слабке перетворення органічної речовини організмами зумовлює те, що вуглеводневий газ з керогену-3 виділяється за нижчих температур, ніж з керогенів 1-го і 2-го типів, які походять з морської біомаси. З керогену 3-го типу генерується метан з найважчим ізотопним складом вуглецю [6].

Таблиця 1. Результати хроматографічних та ізотопних аналізів і розраховані коефіцієнти CDMI та C_{HC} вугільних газів шахти ім. А. Ф. Засядька

Номер проби	Індекс пласта	CH_4 , % (об.)	C_2H_6 , % (об.)	C_3H_8 , % (об.)	CO_2 , % (об.)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, ‰ (PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, ‰ (PDB)	CDMI, %	C_{HC}
2-1-06	mз	93,40	5,20	Не визн.	2,20	-24,36	-18,55	2,301	-
3-1-06	Те саме	95,50	Не визн.	Те саме	3,80	-30,30	-21,90	3,827	-
4-1-06	"	Не визн.	Те саме	"	Не визн.	-31,20	Не визн.	-	-
1-2-06	"	95,90	0,03	0,00	4,10	-42,50	Те саме	4,100	3196,7
2-2-06	"	93,80	5,20	Не визн.	0,60	-25,50	-13,74	0,636	-
2-3-06	"	97,80	1,70	Те саме	0,50	-35,13	Не визн.	0,509	-
4-2-06	"	Не визн.	Не визн.	"	Не визн.	-20,40	-21,35	-	-
5-1-06	l ₁	73,10	2,62	0,16	3,80	-31,48	Не визн.	4,941	26,3
6-1-06	Те саме	73,10	4,60	2,60	3,10	-30,30	-24,88	4,068	10,2
7-1-06	"	85,00	5,70	1,50	0,10	-29,80	-18,65	0,118	11,8
8-1-06	"	87,30	5,40	1,50	< 0,01	-30,77	Не визн.	0,001	12,7
9-1-06	"	82,90	4,88	1,19	0,30	-30,85	-17,18	0,361	13,7
10-1-06	"	92,50	6,70	0,21	< 0,01	-30,15	Не визн.	0,001	13,4
11-1-06	"	90,57	7,67	0,24	< 0,01	-30,38	Те саме	0,001	11,5
12-1-06	"	68,97	2,78	0,04	0,03	-31,35	-23,37	0,043	24,5
5-2-06	"	Не визн.	Не визн.	Не визн.	Не визн.	-22,72	-14,84	-	-
8-2-06	"	64,40	2,35	0,04	< 0,01	-30,23	Не визн.	0,001	26,9
9-2-06	"	96,20	0,07	0,05	< 0,01	-29,80	Те саме	0,001	801,7
10-2-06	"	92,50	6,74	0,21	< 0,01	-30,60	"	0,001	13,3
11-2-06	"	91,61	6,15	0,18	< 0,01	-30,75	"	0,001	14,5
1-1-07	"	Не визн.	Не визн.	Не визн.	Не визн.	-30,26	-18,56	-	-
2-1-07	"	78,80	4,17	0,11	< 0,01	-30,26	Не визн.	0,001	18,4
3-1-07	"	88,00	6,51	1,71	0,10	-29,89	-17,35	0,114	10,7
4-1-07	"	89,17	3,78	0,05	< 0,01	Не визн.	Не визн.	0,001	23,3
5-1-07	"	88,28	4,25	0,04	< 0,01	-31,42	-17,77	0,001	20,6
6-1-07	"	92,92	4,70	0,12	0,23	-29,65	-20,21	0,247	19,3
1-2-07	"	Не визн.	Не визн.	Не визн.	Не визн.	-31,21	-20,70	-	-
2-2-07	"	88,67	4,70	0,12	< 0,01	-29,90	-17,33	0,001	18,4
3-2-07	"	74,50	4,95	1,33	0,10	-29,93	-20,80	0,134	11,9
4-2-07	"	79,08	4,85	0,11	< 0,01	-30,10	-17,98	0,001	15,9
5-2-07	"	71,43	4,42	0,07	0,99	-29,23	-17,15	1,367	15,9
6-2-07	"	75,00	3,35	0,16	1,42	-30,68	-19,73	1,858	21,4

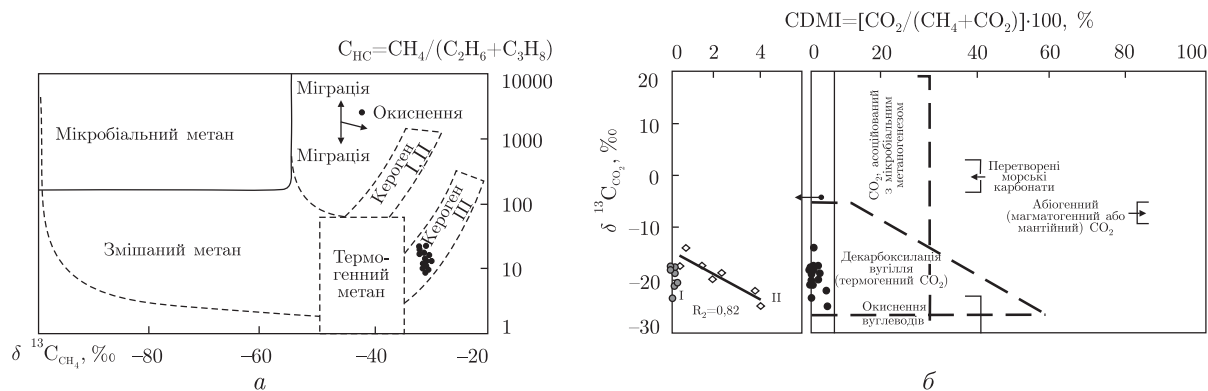


Рис. 1. Положення фігуративних точок досліджених проб на класифікаційній діаграмі генезису вугільного газу в таких координатах:
 а — $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} - \text{C}_{\text{NC}}$ [6]; б — $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \text{CDMI}$ [7]

Виключення становили лише дві проби — 1-2-06, яка характеризується найлегшим ізотопним складом вуглецю $-42,5\text{‰}$, та 9-2-06. Вони потрапляють в поле, що відповідає газу міграції, а отже, є сумішшю газів різних генетичних типів. Обидві проби схарактеризовані майже сухим газом, відзначаючись низьким вмістом важких гомологів метану, що характерно для мігрованого газу, оскільки міграційна здатність вуглеводнів знижується із зростанням їхньої молекулярної маси.

Вміст вуглекислого газу у досліджуваних пробах загалом низький, змінюється від $< 0,005$ до $4,1\%$. Для порівняння, в деяких місцях видобутку суперантрацитів в Донбасі виділення вуглекислого газу досягає 25 м^3 на тонну видобутого вугілля і навіть більше, а, крім того, в місцях розвитку тектонічних порушень були визначені вмісти вуглекислого газу до $80\text{--}90\%$ [2]. Ізотопний склад вуглецю вуглекислого газу $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ характеризується значеннями від $-13,74$ до $-21,9\text{‰}$, середнє $-19,05\text{‰}$. Вуглекислотний коефіцієнт (CDMI), який показує об'ємну частку вуглекислого газу (V_{CO_2}) у загальній суміші вуглекислого газу та метану ($V_{\text{CH}_4} + V_{\text{CO}_2}$) ($\text{CDMI} = V_{\text{CO}_2} / (V_{\text{CH}_4} + V_{\text{CO}_2}) \cdot 100$), змінюється від $0,001$ до $4,941\%$.

В процесі піролітичного розкладу вугілля встановлено таку закономірність між $\delta^{13}\text{C}$ виділених компонентів: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} < \delta^{13}\text{C}_{\text{HC}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{вуг.}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{древ.вуг.}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$. У більшості з досліджених проб різниця ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) змінюється в інтервалі значень від $9,13$ до $13,67\text{‰}$, що цілком прийнятно для фракціонування ізотопів вуглецю між метаном і вуглекислим газом при каталітичному розкладі органічної речовини. Однак в кількох пробах спостерігаються й нижчі значення, а в пробі 4-2-06 (див. табл. 1) — дорівнює $-0,95\text{‰}$, тобто $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$. Такі значення свідчать про присутність генетично різних (чужорідних) метану та вуглекислого газу у вугільних пластах.

Для з'ясування генезису CO_2 використовували відомий зв'язок між величиною $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ та коефіцієнтом CDMI [7] (рис. 1, б). Відносно полів генетичної належності вуглекислого газу всі отримані фігуративні точки потрапляють в поле термогенного газу, згенерованого з вугілля при реакції декарбоксилації карбонових кислот. За характером співвідношення на діаграмі визначаються дві групи точок.

Група I складається з проб, значення CDMI яких нижчі за $0,3\%$. Група II характеризує CDMI понад $0,3\%$ і формує тренд зворотної залежності при високій достовірності (коефіцієнт Пірсона $R^2 = 0,8$), який відображає полегшення ізотопного складу вуглецю впродовж зростання частки CO_2 у суміші газів. У цю групу входять проби від найлегшого ізотопного

складу вуглецю ($-24,88\%$) до найважчого ($-13,74\%$), таким чином характеризуючи більш широке розсіювання значень $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ у порівнянні з групою I, яка, очевидно, характеризує фонові значення $\delta^{13}\text{C}$ термогенного CO_2 у вугільному пласті. Отже, друга група проб характеризує надходження чужорідного газу, який, як видно з направленості тренду, складений сумішшю ізотопно важкого та легшого CO_2 у порівнянні з газом пласта. Вірогідно, цей газ є гетерогенним, сформованим в процесі змішування вуглекислого газу глибинного (можливо, мантійного) походження та термогенного CO_2 з глибокозалягаючих вугільних пластів Донецького басейну, що характеризуються вищим ступенем метаморфізму органічної речовини.

З метою порівняння варто навести результати досліджень шахтного газу вугільного басейну Нижньої Сілезії, що викладені у праці [8]. Встановлено, що на більшій частині басейну вугільні гази є термогенними, однак на деяких тектонічно ускладнених ділянках виявлено гази, які характеризуються значеннями CDMI від 83,0 до 99,9% при $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ від $-10,5$ до $-5,7\%$. Згідно висновків цієї праці, такі величини вказують на ендегенний CO_2 , який мігрував з глибини вздовж тектонічних порушень Внутрішньосудетського глибинного розлому.

Таким чином, на підставі виконаних досліджень встановлено, що для метану вугільного газу з покладів вугілля шахти ім. А.Ф. Засядька характерні значення $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ у діапазоні від $-20,4$ до $-42,5\%$, а $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ — від $-13,74$ до $-24,88\%$. $\delta^{13}\text{C}$ вугілля змінюється від $-23,63$ до $-24,73\%$.

Виявлено, що гази переважно мають термогенний генезис, і в основному були утворені внаслідок термokatалітичного розкладу керогену 3-го типу, сформованого з решток вищих рослин впродовж метаморфізму органічної речовини вищих рослин з формуванням вугілля “in situ”. Однак в деяких місцях метан і вуглекислий газ мають різний генезис, зумовлений міграцією газів з глибоких горизонтів Донецького басейну, а, можливо, й з більш глибокого, ендегенного джерела.

1. Алексеев Ф. А., Войтов Г. И., Лебедев В. С. Метан. – Москва: Недра, 1987. – 310 с.
2. Анциферов А. В., Туркель М. Г., Хохлов М. Т., Привалов В. А., Голубев А. А., Майборода А. А., Анциферов В. А. Газоносность угольных месторождений Донбасса. – Киев: Наук. думка, 2004. – 232 с.
3. Войтов Г. И. Об изотопном составе угля, углекислоты и метана в Донбассе // Геол. журн. – 1988. – 1. – С. 30–42.
4. Гаврилов Е. Я., Ермаков В. И., Теплинский Г. И. и др. Об изотопном составе углерода метана угольных газов Донбасса // Докл. АН СССР. – 1986. – 4. – С. 964–967.
5. Борщевский Ю. А., Борисова С. Л., Попова Н. К. Новый метод выделения кислорода и углерода из карбонатов и карбонатно-силикатных пород для изотопного анализа // Тез. докл. V Всесоюз. симп. по геохимии стабильн. изотопов. – Москва, 1974. – С. 207–209.
6. Whiticar M. J. A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane // Organ. Geochem. – 1990. – 16. – P. 531–547.
7. Kotarba M. J., Rice D. D. Composition and origin of coalbed gases in the Lower Silesian basin, southwest Poland // Appl. Geochem. – 2001. – 16. – P. 895–910.

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М. П. Семененка НАН України, Київ
Український державний науково-дослідний
і проектно-конструкторський інститут
гірничої геології, геомеханіки і маркшейдерської
справи НАН України, Донецьк*

Надійшло до редакції 20.08.2007