

Академик НАН Украины **А. П. Шпак**,  
член-корреспондент НАН Украины **А. Д. Алексеев, Е. В. Ульянова,**  
**В. В. Трачевский, В. Н. Чистоклетов**

## Природа метаногенерации в угольных пластах

*Методами ЯГР  $^{57}\text{Fe}$ , КР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии установлена взаимосвязь между строением и реакционной способностью природных углеродных композитов. Обобщение результатов дало основание предложить модель интенсивной метаногенерации в угольных пластах – инициирование разрушения структур, сопряженное с вовлечением во взаимодействие  $=\text{CH}-$  фрагментов и  $-\text{CH}_3$ -групп.*

**Состояние вопроса.** Фиксируемые в техногенезе внезапные выбросы угля и газа сопровождаются выделением количества метана, превышающего иногда более чем на порядок природную метаноносность пластов [1–3], которая в Донецком и Карагандинском бассейнах составляет 10–25 м<sup>3</sup>/т, в то время как объем метана в момент выброса колеблется от 40 до 250 м<sup>3</sup>/т, достигая в отдельных случаях 650 и даже 860 м<sup>3</sup>/т [2]. Природа газодинамических явлений (ГДЯ) с интенсивным метановыделением до сих пор удовлетворительно не объяснена.

Результаты исследований методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [4] позволили высказать гипотезу об образовании метана в процессе выброса за счет разрушения угольной структуры, а также дали основание предположить, что в процессе эволюции угольного вещества происходит обогащение органической составляющей углей ароматическими фрагментами до достижения определенной пропорции с алифатическими составляющими.

Угли безопасных и опасных зон, по данным ИК спектроскопии [5], отличаются степенью дефектности в иерархии связей, при этом наибольшей дефектностью характеризуются угли выбросоопасных зон, что обуславливает и природную метаноносность угольных пластов, и интенсивное метановыделение во время выбросов как следствие механохимической деструкции угольных композиций.

Вследствие геодинамических процессов в угольных пластах, согласно модели [6], формируются поперечные микро- и наноразмерные трещины с элементарным углеродом на поверхности:  $\text{C}_n\text{H}_m = n\text{C}_{\text{тв.ф}} + m/2\text{H}_2$ , который участвует впоследствии в образовании метана по реакции:  $\text{C}_{\text{тв.ф}} + 4\text{H} = \text{CH}_4$ .

В данном сообщении на основании имеющихся ранее представлений и полученных результатов комплексного исследования образцов выбросоопасных пластов методами ЯМР, КР (комбинационного рассеяния), РФ (рентгенофлуоресцентного) анализа, спектроскопии ЯГР (ядерного гамма-резонанса) описана уточненная модель механизма образования метана.

**Эксперимент и обсуждение результатов.** Для выявления факторов, обуславливающих формирование выбросоопасных зон и иницирующих внезапное выделение метана, проведено исследование углей марки Ж спокойных, выбросоопасных участков и зон выбросов при отработке пласта  $h'_6$  – “Смоляниновский” шахты им. А. А. Скочинского, в котором с момента разработки зафиксированно более 5000 выбросов. Результаты РФ-анализа показали, что высокое содержание метана в пластах и появление выбросоопасных зон коррели-

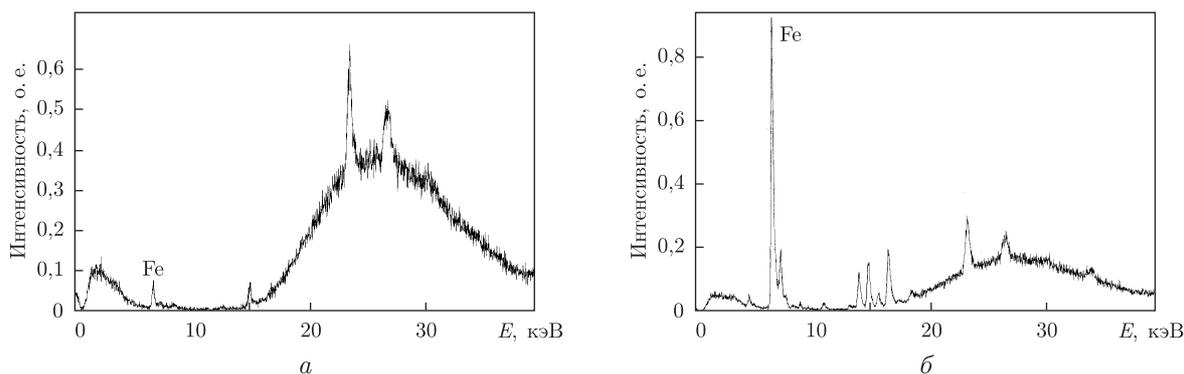


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры угольных образцов: *a* — из спокойной области; *б* — из зоны выброса

руют содержание в угольном веществе соединений железа [7–9], в отличие от образцов из спокойных областей, концентрация соединений железа в которых невелика. Как видно из рис. 1, кроме более высокого содержания Fe, для выбросоопасных зон и зон выбросов характерно наличие Ti, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Y, Cu, Br [10]. С помощью мессбауэровского спектрометра фирмы WISSEL определена степень окисления железа [7]: установлено увеличение общего содержания Fe в пробах в сравнении с фоном и преобладание среди обнаруженных в выбросоопасных образцах (табл. 1) [10] форм Fe(II) (>60%).

Диагностика углеводородных составляющих углей проведена с помощью спектрометра ЯМР AVANCE-400 (“Bruker”, Германия). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записаны при использовании методик ЯМР MAS и CP MAS  $^{13}\text{C}$ , позволяющих оценивать также содержание атомов углерода в составе водородсодержащих фрагментов. Сопоставление параметров ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов угля из невыбросоопасных, выбросоопасных зон или выброшенных при ГДЯ углей показало значительные изменения не только в распределении атомов углерода между состояниями с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизацией, но и в соотношении метиленовых  $=\text{CH}_2$ - и метильных  $-\text{CH}_3$ -групп соответственно. Образцы углей выбросоопасных зон отличаются повышенным содержанием атомов углерода в составе  $-\text{CH}_3$ -групп (кривая 1 на рис. 2), в выброшенных углях (кривая 2) происходит уменьшение интенсивности этого сигнала до уровня, характеристического для спокойных зон. В выброшенных углях обнаружено уменьшение соотношения интегральных интенсивностей линий метильных и метиленовых групп в сравнении с образцами спокойных зон в среднем в 1,5 раза (1,45 — выбросоопасная зона; 0,95 — выброс; 0,96 — спокойная зона). ЯМР-исследования углей марки Г из

Таблица 1. Параметры сверхтонкой структуры спектров ЯГР  $^{57}\text{Fe}$

Марка угля	Метан, $\text{м}^3/\text{т}$	Участок угля	Компонента спектра	Химический сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	Отн. интенсивность, %
Ж	12–30	НВ*	$\text{Fe}^{+3}\text{S}_2$ (1)	0,3094	0,6270	91,73
			$\text{Fe}^{+3}\text{S}_2$ (2)	0,2887	0,4986	8,27
ОС	19–20	В**	$\text{Fe}^{+2}$ (1)	1,1394	2,6194	34,55
			$\text{Fe}^{+2}$ (2)	1,2545	1,8249	8,55
			$\text{Fe}^{+3}\text{S}_2$	0,3133	0,6139	56,90
А	30–35	В**	$\text{Fe}^{+2}$	1,2350	1,7858	100,00

\*НВ — невыбросоопасный; \*\*В — выбросоопасный.

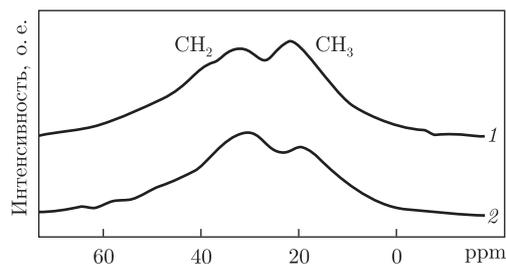


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS образцов углей выбросоопасной зоны (1) и углей, выброшенных в результате ГДЯ (2)

выбросоопасной области пласта  $h_5$  шахты “Краснолиманская” также показали повышенное содержание структурных фрагментов  $-\text{CH}_3$  в сравнении с образцами, взятыми из зоны выброса и невыбросоопасного пласта  $m_3$  шахты им. Е. Т. Абакумова, марки Г. При сопоставлении характеристик интенсивностей:  $I_{sp^2}$ ,  $I_{\text{CH}_2}$ ,  $I_{\text{CH}_3}$  спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , измеренных с применением методик как MAS, так и CP MAS, позволяющих наблюдать увеличение интегральной интенсивности сигнала в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  за счет вовлечения ядер атомов водорода в составе соответствующих фрагментов в явление кросс-поляризации, на фоне сигнала, обусловленного фрагментами с кратными связями углерод–углерод, установлено увеличение содержания групп  $=\text{CH}-$  (атомы углерода в составе ароматических фрагментов и сопряженных цепочек в состоянии  $sp^2$ -гибридизации) в углях выбросоопасной зоны в сравнении с невыбросоопасным пластом  $m_3$ .

Значения относительных интегральных интенсивностей компонент спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  углей шахт “Краснолиманская” (выбросоопасная зона,  $V^{\text{daf}} = 35,8\%$ , пл.  $h_5$ ), им. Е. Т. Абакумова (невыбросоопасная зона,  $V^{\text{daf}} = 35,6\%$ , пл.  $m_3$ ) и выброшенных при ГДЯ  $I_{sp^2}$ ;  $I_{\text{CH}_2}$ ;  $I_{sp^2}/I_{\text{CH}_2}$ ;  $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{CH}_2}$  составили: 4,7; 3,4; 1,42; 0,52 и 6,4; 2,1; 3,05; 0,85, а также 5,5; 2,9; 1,96; 0,72 соответственно.

Для повышения корректности представлений, развиваемых при использовании данных ЯМР спектроскопии, выбранные образцы углей исследованы также на КР-спектрометре с лазером мощностью 17 мВт (производитель EuroLase) и длиной волны 473 нм. Каждый спектр регистрировался в течение 1 мин. Обработка данных с нормировкой на максимум интенсивности  $G$ -полосы показала, что в КР-спектрах образцов из выбросоопасных зон (б на рис. 3) в сравнении с образцами из спокойных участков (см. а на рис. 3) в области  $D$ -полосы появляются дополнительные полосы со значением частотного сдвига  $\sim 1190$  и  $\sim 1436 \text{ см}^{-1}$ . КР-спектры выбросоопасных углей раскладываются на шесть составляющих (см. б на рис. 3), тогда как КР-спектры углей спокойных участков не только пласта  $h_6$ , но и остальных марок от Д до ОС — максимально только на 5-й линии [11]. Полоса КР-спектра выбросоопасного угля в области частотного сдвига  $1160\text{--}1190 \text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями  $\text{C}-\text{C}$  связей в группах  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ . Интенсивность полосы со значением частотного сдвига  $1436 \text{ см}^{-1}$  сопряжена с увеличением количества групп  $\text{CH}_3-$ . После выброса КР-спектры упрощаются и описываются двумя лоренцианами (см. в на рис. 3), а максимум  $G$ -полосы смещается в сторону меньшего значения частотного сдвига (от  $1612 \text{ см}^{-1}$  к  $1589 \text{ см}^{-1}$ ), что может быть связано с уменьшением содержания  $\text{CH}$ -групп в составе сопряженно-цепочечных фрагментов. Максимальное значение частотного сдвига  $G$ -полосы КР-спектра образца спокойной области составляет  $1602 \text{ см}^{-1}$ . Различие в характере КР-спектров выбросоопасного и выброшенного углей подтверждает вывод об увеличении

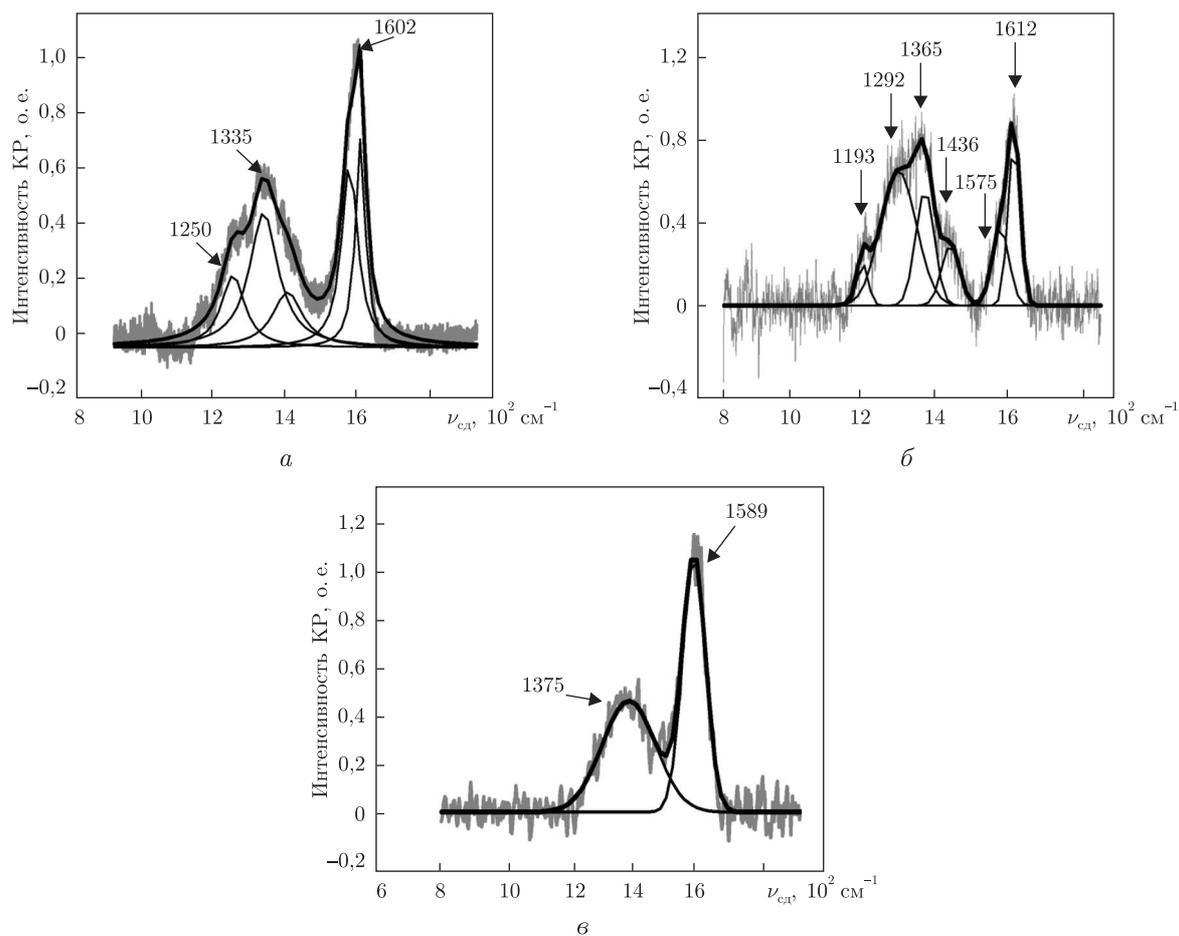


Рис. 3. КР-спектры углей марки Ж шахты им. А. А. Скочинского: *a* — спокойная область; *б* — выбросоопасная область; *в* — результат ГДЯ. Стрелками показаны положения максимумов компонент, на которые разложены исходные спектры (гауссовы (*a*, *б*) и лоренцевые (*в*) кривые)

содержания углеводородных групп в составе углей выбросоопасных зон и о последующем разрушении угольного вещества во время выброса с вовлечением во взаимодействие групп  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$  и  $-\text{CH}_3$ .

Данные ЯМР и КР спектроскопии дают основание считать, что в процессе выброса за счет участия фрагментов  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{H}$  происходит дополнительное образование метана, согласно схеме:



Выявленное соотношение фрагментов  $\equiv\text{CH}$  и  $-\text{CH}_3$  (4 : 1) в составе угольной матрицы является определяющим условием эффективного протекания указанной реакции.

Важной, в связи с возможностью abiогенного происхождения ископаемых углеводородов, в том числе нефти и метана [12], является проверка гипотезы о синтезе насыщенных углеводородов алифатического ряда в присутствии соединений двухвалентного железа как катализаторов. Одним из наиболее убедительных аргументов в пользу этой гипотезы являются реакции Фишера–Тропша (ФТ-синтез), Сабатье и др., в которых смеси углеводо-

родов образуются из оксида углерода и водорода в присутствии железосодержащих катализаторов. Эти реакции идут с выделением тепла и сопровождаются образованием метана, согласно схеме:



Проведенные эксперименты [13] обнаружили образование водорода и метана в образцах дегазированных углей в присутствии катализаторов (соединений двухвалентного железа) даже при незначительном увеличении температуры ( $\sim 50\text{--}60^\circ\text{C}$ ), т. е. в угольном пласте при локальном возрастании температуры, инициированном одной из возможных причин, повышается вероятность реализации реакции ФТ-синтеза. Действительно, в работе [14] зафиксировано повышение температуры в выбросоопасной области угольного пласта на  $15\text{--}20^\circ$ . Образование тяжелых углеводородов при относительно низких ( $\sim 70\text{--}150^\circ\text{C}$ ) температурах обуславливает, как показали ЯМР- и КР-исследования, изменения структурно-функциональных характеристик угля, приводя в местах прохождения реакций к увеличению содержания алифатических компонент. Сформированные в пластах зоны, обогащенные такими составляющими и насыщенные метаном, стабильны лишь при определенном критическом внешнем давлении. При снятии давления такие метастабильные участки способствуют развитию выброса, во время которого происходит дополнительное образование метана за счет выявленного и описываемого уравнением (1) преобразования углеводородной части угля.

1. Мальшев Ю. Н., Трубецкой К. Н., Айруни А. Т. Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов. – Москва: Изд-во Акад. горн. наук, 2000. – 519 с.
2. Карагодин Л. Н., Томиллин П. И. Исследование метановыделения при внезапных выбросах угля и газа // Уголь. – 1986. – № 8. – С. 55–58.
3. Малинникова О. Н. Оценка количества метана, дополнительно образующегося в пласте, при подготовке очага внезапного выброса // Горн. информ.-аналит. бюл. Отд. вып. Метан. – 2008. – № 4. – С. 203–209.
4. Алексеев А. Д., Сереброва Н. Н., Ульянова Е. В. и др. Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР высокого разрешения ископаемых углей // Докл. АН УССР. – 1987. – № 3. – С. 3–5.
5. Фролков Г. Д., Фролков А. Г. Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов // Уголь. – 2005. – № 2. – С. 18–22.
6. Лужин В. В., Гончаренко В. А., Суворов Д. А. О механизме генерации метана угольным пластом в процессе горных работ: Межвід. зб. наук. праць Ін-ту геотехн. механіки ім. М. С. Полякова НАН України // Геотехн. механіка. – 2004. – Вип. 50. – С. 264–269.
7. Ульянова Е. В., Разумов О. Н., Скоблик А. П. Железо и его связь с накоплением метана в углях // Физ.-техн. пробл. горн. произ-ства. – 2006. – Вып. 9. – С. 20–31.
8. Ульянова Е. В. О корреляции между вероятностью ГДЯ и наличием минеральных включений в углях // Там же. – 2009. – Вып. 12. – С. 15–24.
9. Алексеев А. Д., Ульянова Е. В., Васильковский В. А. и др. Особенности структуры угля выбросоопасных зон // Горн. информ.-аналит. бюл. – 2010. – № 8. – С. 164–179.
10. Пат. № 93618. – Украина, МПК Е 21 F 5/00. Спосіб прогнозу викиднебезпечних зон у вугільному пласті / А. Д. Алексеев, Е. В. Ульянова, О. Н. Разумов. Заявл. и патент. Ин-т физики горн. процессов НАН Украины. – № a200909302; Заявл. 10.09.2009; Опубл. 25.02.2011; Бюл. № 4.
11. Алексеев А. Д., Ульянова Е. В., Тривеский В. В. и др. Применение ЯМР и КР спектроскопии для исследования генезиса структуры углеродных наноматериалов природного происхождения // Физика и техника выс. давлений. – 2010. – 20. – № 3. – С. 126–139.
12. Glasby G. P. Abiogenic origin of hydrocarbons: An historical overview // Res. Geol. – 2006. – 56. – P. 85–98.
13. Iron in coals of Donetsk pool / Ed by O. N. Razumov // Mössbauer spectroscopy and its applications (XI ICMSA): Abstr. Intern. Conf. Ekaterinburg, June 1–6, 2009. – Ekaterinburg, 2009. – P. 156.

14. Рыженко И. А., Еремин И. Я. Прогноз выбросоопасности призабойной части пластов по температурному режиму // Уголь Украины. – 1988. – № 3. – С. 36–37.

Институт металлофизики  
им. В. Г. Курдюмова НАН Украины, Киев  
Институт физики горных процессов  
НАН Украины, Донецк  
Госгорпромнадзор Украины, Луганская область

Поступило в редакцию 29.09.2011

Академік НАН України **А. П. Шпак**,  
член-кореспондент НАН України **А. Д. Алексеев, К. В. Ульянова,**  
**В. В. Трачевський, В. М. Чистоклетов**

### Природа метаногенерації у вугільних пластах

*Методами ЯГР  $^{57}\text{Fe}$ , КР й ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопії встановлено взаємозв'язок між будовою та реакційною здатністю природних вуглецевих композитів. Узагальнення результатів дало підставу запропонувати модель інтенсивної метаногенерації у вугільних пластах – ініціювання руйнування структур, яке спряжене із залученням до взаємодії  $=\text{CH}-$  фрагментів і  $-\text{CH}_3$ -груп.*

Academician of the NAS of Ukraine **A. P. Shpak**,  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. D. Alexeev, E. V. Ulyanova,**  
**V. V. Trachevsky, V. N. Chistokletov**

### Nature of methane generation in coal beds

*The capabilities of Mössbauer, Raman, and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy in revealing the relations between the structure and the reactivity of natural carbon materials are demonstrated. A model of methane generation in coal beds is proposed embracing the case of sharpening mode generation. The conclusion is derived from the obtained results that outbursts in coal beds are accompanied by involving of  $=\text{CH}-$  fragments and  $-\text{CH}_3$ -groups into the interaction.*