

УДК 622.411.332:539.2

А. Ф. БУЛАТ, академік, доктор техн. наук, К. А. БЕЗРУЧКО, доктор геол. наук, Л. І. ПИМОНЕНКО, доктор геол. наук
О. В. БУРЧАК, канд. техн. наук, О. К. БАЛАЛАЄВ, канд. біол. наук
(ІГТМ НАН України)

Нова фізико-геологічна модель генезису вугільного метану та перспективи її застосування

Запропоновано нову феноменологічну модель генезису вугільного метану в реальних геологічних умовах, засновану на принципах термодинаміки. Розглянуто можливі шляхи і механізми розвитку структурних трансформацій у системі вугілля–флюїд–газ. Показано, що релаксація накопиченої вільної енергії в органічній речовині вугілля може призводити до виділення флюїдів, у тому числі і метану.

Ключові слова: генезис вугільного метану, система вугілля–флюїд–газ, структурні трансформації вугілля, термодинамічні умови, геологічні процеси.

Контактна інформація: gvrvg@meta.ua

Дослідження генезису вугільного метану і перетворень викопної органічної речовини вже багато років у центрі уваги наукової спільноти. Найпоширеніші дві концептуально протилежні точки зору, за якими метан, що є у вугільних пластах та вміщуючих породах, – абіогенного (глибинно-неорганічного) або біогенного (органічного) походження. Недоліком першої є відсутність доказів участі мантийних потоків у формуванні газоносності вуглепородного масиву, а для побудови завершеної теорії щодо біогенного (органічного) походження вуглеводнів не вистачає визначення доведених експериментально, енергетично обґрунтованих механізмів утворення низькомолекулярних з'єднань з твердої високомолекулярної речовини (вугілля).

Тож метою роботи є розробка моделі, що енергетично обґрунтовує механізми перебудови структури вугільної речовини в природних умовах (з урахуванням хімічного складу вугілля і продуктів його перетворень) та визначає шляхи і засоби, за допомогою яких енергія геологічних макропроцесів досягає атомно-молекулярного рівня і забезпечує проходження структурних трансформацій у вугільній речовині.

У поданій роботі автори виходять з переконання про генетичний зв'язок між вугільним метаном та вуглефікованою викопною органічною речовиною. Вважається, що існує загальна тенденція перетворень вугільної речовини. Вона має глобальний характер і підкоряється загальним термодина-

мічним принципам еволюції неживої матерії, а саме: зменшення енергії, підвищення ентропії, впорядкування структури і виділення флюїдів. Тому концептуально підхід до вирішення проблеми базується не тільки на дослідженнях фізичних процесів, умов та механізмів виділення метану, а й на вивченні геологічних (геомеханічних та геотермічних) процесів, що спонукають до виникнення у вугільній речовині нерівноважних структур, в яких у процесі релаксації накопиченого енергетичного потенціалу від макромолекул вугілля відокремлюються низькомолекулярні з'єднання [1, 2].

Кожна планета має величезну енергію, яка постійно впливає на геологічну систему, що являє собою сукупність взаємопов'язаних природних елементів земної кори, які утворюють єдине ціле, зі своїми специфічними властивостями, що змінюються у часі під дією зовнішніх чинників, головним чином термобаричних та геохімічних умов. Надходження в систему енергії – одна з головних причин нестійкої динамічної рівноваги, коли навіть незначний вплив призводить не тільки до глибоких змін складових елементів, а й до суттєвих змін системи в цілому, тобто до виникнення системи з іншими параметрами та властивостями [3].

Енергія функціонуючої геологічної системи складається з потенційної енергії системи $E_{п}$, зовнішньої $E_{з.в}$ та енергії поточних перетворень (процесів) $E_{п.п}$ і витрачається у вуглепородному масиві (рис. 1). Частина енергії передається у вугільні пласти, де накопичується на атомно-молекулярному рів-



Рис. 1. Схема розподілу енергії відповідно до фізико-геологічної моделі генезису вугільного метану.

ні (вільна енергія). Релаксація накопиченого потенціалу вільної енергії спричиняє структурні трансформації речовини з виділенням флюїдів.



Рис. 2. Фізико-геологічна модель закономірних процесів у вугільній речовині під стохастичним впливом зовнішніх чинників.

Встановлення механізмів структурних трансформацій речовини, а також види і джерела енергії, за рахунок якої відбуваються перетворення у вугільному пласті на всіх масштабних рівнях, дадуть змогу виявити закономірність процесу виділення газу вугіллям.

Теоретичною основою фізико-геологічної моделі були такі положення:

- загальною підставою для виділення і дослідження системи порода-вугілля-флюїд-газ є їх одночасна та закономірно пов'язана присутність в обмеженому геологічному просторі;

- головною особливістю змін у геологічному середовищі є їх нерівномірність, що спричиняє виникнення різниці енергетичних потенціалів в окремих частинах товщі та формує її загальну напруженість [4];

- геологічні об'єкти можна розглядати як такі, що перебувають у стані, близькому до рівноваги, до них застосовуються закони класичної рівноважної термодинаміки [5 – 7]. Саме існування закономірних перетворень органічної речовини в певних умовах вуглефікації свідчить про те, що цей процес термодинамічно вигідний, тобто енергетично обґрунтований [7 – 9];

- вугільні пласти флюїдонепроникні – за окремі проміжки часу їх у першому наближенні можна розглядати як закриту систему з постійним об'ємом, здатну обмінюватися з навколишнім середовищем тільки енергією;

- зовнішній енергетичний вплив сприяє оптимізації взаємного розташування атомів за рахунок конформацій молекул, наслідком чого є поширення енергії вглиб речовини. Структурні трансформації на атомно-молекулярному рівні – єдиний можливий шлях зниження енергетичного потенціалу вугільної речовини;

- структурні трансформації у вугільній речовині взаємопов'язані, зміни і перетворення відбуваються паралельно як у системі вугілля-флюїд-газ, так і в структурі вугілля, а також у складі флюїдів, що виділяються.

Суть фізико-геологічної моделі (рис. 2) – перетворення, що відбуваються у викопній органічній речовині, закономірні, мають певну спрямованість, зумовлені впливом багатьох зовнішніх чинників, підкоряються відомим фізичним законам, але дія зовнішніх чинників має стохастичний характер.

Очевидно, що кількість утвореного газу залежатиме від складної комбінації багатьох взаємозв'язаних і взаємозумовлених зовнішніх геодина-

мічних процесів і сил, параметри яких змінюються в часі й просторі. Кількість енергії, що надійшла і надходить у масив, можна визначати за її витратами. Так, сумарні витрати сейсмічної енергії дорівнюють $n \cdot 10^{19}$ Дж на рік, енергія одного середнього гірського удару [3, 10] становить $2,87 \cdot 10^9$ Дж, а на перетворення речовини і теплові ефекти витрачається в 10 разів більше.

Геологічні моделі тісно пов'язані з дослідженням перерозподілу енергії на різних рівнях геосистеми. Кожен з цих процесів має певну енергію, яку передає масиву і під дією якої відбуваються теплові, механічні, хімічні та інші процеси, що формують його фізико-механічні властивості й напружено-деформований стан.

Відповідно до першого закону термодинаміки частина енергії, що надходить ззовні, повинна накопичуватись у вільному стані. Вугілля як закрита термодинамічна система має акумулювати вільну енергію на атомно-молекулярному рівні за рахунок структурних трансформацій речовини (наприклад, у вигляді конформаційних дефектів, зміни валентних кутів та частот коливання міжатомних зв'язків).

Будь-яка термодинамічна система прагне до стану рівноваги, тому накопичений на атомно-молекулярному рівні енергетичний потенціал знижується через релаксаційні процеси в молекулярній структурі речовини із зростанням ентропії, тобто з виділенням низькомолекулярних флюїдів. Отже, саме акумульована речовиною вільна енергія має визначати характер подальших процесів і перетворень у системі. Перетворення вугільної речовини відбуваються відповідно до законів термодинаміки.

Зазначена модель є феноменологічною, але вона адекватно відображає зв'язки між масштабними рівнями у вугленосній товщі та спрямованість процесів, що відбуваються, а також наочно демонструє макрочинники, вплив яких спричиняє перетворення у вугільній речовині і, врешті-решт, призводить до виділення флюїдів і газодинамічних явищ.

Для вирішення проблем у межах запропонованої моделі розглянуто окремі системи, процеси та зв'язок між ними. Обґрунтовано параметри і властивості вуглепородного масиву, що сприяють вивільненню, міграції, накопиченню і збереженню скупчень метану, та розроблено **нову модель формування скупчень вільного метану** з використанням фундаментальних положень теорії тріщинувато-пористих середовищ.

Процеси у вугільній речовині можна уявити у вигляді схеми: під механічною і тепловою діями на вуглепородний масив змінюються його пружні властивості без порушення атомно-молекулярної будови. При цьому в молекулярній структурі метастабільної вугільної речовини нагромаджується вільна енергія у вигляді конформаційних дефектів і зміни електронної густини. Накопичений потенціал вільної енергії прямо пропорційний (але не тождий) концентрації дефектів структури, тобто концентрації вільних радикалів у речовині. Останнє є принципово важливим, бо вільнорадикальні реакції мають низьку енергію активації і здатні відбуватися за рахунок енергії, акумульованої вугіллям [1].

Крім того, для вуглефікованої органічної речовини притаманна висока концентрація парамагнітних центрів, частина з яких є неспареними електронами вільних радикалів. Концентрація парамагнітних центрів у вугільній речовині сягає $n \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ [11, 12]. До того ж в хімічній практиці загальновідома ініціююча роль стінок реакційних посудин [13]. Для вугільного пласта роль таких стінок можуть виконувати мінеральні вклучення і вміщуючі породи. Активність стінки зумовлена тим, що вона є джерелом радикалів і місцем їх зникнення. Енергія активації переходу радикала у вугільну речовину є малою [14].

Поява вільних радикалів у високомолекулярній органічній речовині активує ланцюгові реакції, продуктом яких завжди є низькомолекулярні сполуки. При цьому в систему вноситься слабоспрямований радикал, а утворюється активний сильноспрямований високомолекулярний радикал. Різниця в енергіях залишається в системі і є тим додатковим джерелом енергії, яке знижує термодинамічні обмеження перетворень у твердій органічній речовині [15].

Стандартний підхід у процесі дослідження кінетики хімічних процесів базується на принципі, що при заданих зовнішніх умовах тиск P , температура T , швидкість реакцій v є функцією концентрацій компонентів реакційного середовища, вона пропорційна добутку молярних концентрацій A і B реагуючих речовин: $v = K[A][B]$ (де K – константа швидкості хімічного процесу, залежна від температури).

Швидкоплинні процеси в молекулярній структурі вуглефікованої викопної органіки не описуються реакціями, характерними для хімічних процесів, а температура вугільної речовини, напри-

клад в процесі раптового викиду вугілля та газу, практично не змінюється ($\Delta t \geq 3 \text{ }^\circ\text{C}$ [16]). Отже, перетворення у вугільній речовині зводяться до відщеплення низькомолекулярних сполук від макромолекул, що містять дефекти електронної структури, тобто вільні радикали [8, 15]. Подібні процеси відбуваються за вільнорадикальним ланцюговим механізмом, теорія якого розроблена М. М. Семеновим [13, 14].

Активним елементом (комплексом) у таких реакціях є неспарений електрон вільного радикала. Концентрація активних елементів у таких процесах залишається постійною і забезпечує ланцюговий хід реакцій. У результаті подібних реакцій утворюються стійкі рухливі низькомолекулярні з'єднання, активний елемент (вільний радикал) зберігається і бере участь у подальших перетвореннях з мінімальною (5–15 кДж/моль) енергією активації реакцій [17, 18].

Зазначимо, що ланцюговий вільнорадикальний механізм структурних трансформацій не виключає проходження звичайних хімічних реакцій, проте такий шлях менш імовірний за певних умов через відносно велику енергію активації (200–300 кДж/моль) перетворень з аналогічними продуктами на виході. Під час дослідження процесів в атомно-молекулярній структурі вугільної речовини треба також враховувати різні трібо-, електричні, каталітичні й інші ефекти, які впливають на умови та кінетику процесів. Вплив чинників і фізико-хімічних ефектів, що знижують енергетичний бар'єр структурних трансформацій в атомно-молекулярній структурі органічної речовини, має бути предметом додаткових досліджень.

Швидкість вільнорадикальних реакцій залежить від константи швидкості процесу K та концентрації активних комплексів N у речовині. Вираз для швидкості вільнорадикальних реакцій має вигляд $v = KN$. Константа швидкості вільнорадикальної реакції насамперед залежить від температури t і потенціалу вільної енергії ΔF [19, 20]:

$$K = \lambda(kT/h)e^{-\Delta F/kt},$$

де λ – трансмісійний коефіцієнт [21] (значення λ пов'язане з числом можливих переходів від однієї конфігурації до іншої і становить $\lambda \approx 0,5 \dots 1$);
 k – постійна Больцмана;
 T – абсолютна температура середовища, К;
 h – постійна Планка;
 ΔF – накопичений потенціал вільної енергії;
 t – поточне значення температури системи ($t = T \pm \Delta t$, де $\Delta t \rightarrow 0$).

Зменшення F в квазістатичному ізотермічному процесі дорівнює роботі, яку система виконує над зовнішніми тілами. І навпаки, збільшення потенціалу дорівнює роботі зовнішніх сил над системою. Це класичне визначення дає змогу встановити шляхи накопичення та витрат вільної енергії в речовині на атомно-молекулярному рівні, зокрема для вугілля, що пропонується вперше. Саме вільна енергія, накопичена речовиною на атомно-молекулярному рівні, визначає кінетику проходження структурних трансформацій у речовині та процесів у вугіллі.

Дослідження структури вугілля та процесів, що в ньому відбуваються, сучасними фізичними методами дали змогу оцінити стан і властивості органічної речовини. В ІГТМ НАН України експериментально, методами електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та інфрачервоної спектроскопії (ІЧС) доведена можливість акумуляції в атомно-молекулярній структурі вугілля у вигляді конформаційних деформацій, потенціалу вільної енергії, достатнього для активації радикально-ланцюгових реакцій.

Методом ІЧС отримано експериментальні докази накопичення внутрішньої енергії за рахунок зміни частот коливань міжатомних зв'язків. Показано, що зсув смуг поглинання зумовлено механічною деформацією валентних зв'язків у молекулах вугілля [22]. Запропоновано гіпотезу щодо перерозподілу атомів водню по СН-групах під час вільнорадикальних реакцій внаслідок релаксації речовиною пружної енергії. Виявлений ефект перерозподілу водню до кінцевих груп аліфатичних ланцюжків демонструє, що ізомеризація вільних радикалів може бути одним із механізмів генерації метану (CH_4) вугіллям під силовим навантаженням [22].

За зміною параметрів спектра ЕПР вугілля доведено фізичний характер поглинання слабких потоків теплової енергії елементами молекулярної структури вугільної речовини, що свідчить про фізичну сутність процесів, які в ній відбуваються та супроводжуються змінами параметрів спектрів ЕПР вугілля.

Проведені експерименти свідчать, що вугільна речовина, яка перебуває у метастабільному стані, здатна накопичувати вільну енергію у вигляді конформаційних дефектів, зміни частот коливання міжатомарних зв'язків. Ця акумульована речовиною енергія впливає на хід подальших перетворень, умови початку реакцій та інтенсивність процесів. Структурні трансформації вугільної речовини, на-

слідком яких може бути виділення газів, не зумовлені безпосередньо дією зовнішніх чинників, а відбуваються внаслідок релаксації накопиченої в структурі вільної енергії. Зовнішня енергія у будь-якому вигляді лише створює умови для перетворень, тобто забезпечує спрямованість процесу структурних трансформацій [1].

У процесі досліджень запропоновано також **новий підхід до оцінки енергетичного стану вугілля** через виміри магнітної сприйнятливості вуглефікованої органіки. Визначення магнітної сприйнятливості вугільної речовини дає змогу частково оцінити накопичений енергетичний потенціал. Експеримент довів можливість оцінки енергетичного стану вуглефікованої органічної речовини [23].

Отримані експериментальні результати відповідають фізико-геологічній моделі генезису вугільного метану. Запропонована модель виникнення та розвитку закономірних процесів у вугільній речовині під стохастичним впливом зовнішніх чинників не дає змоги робити висновки про механізми перетворень і умови їх проходження, але ця модель може бути підґрунтям подальших досліджень: розробки низки моделей окремих процесів; вивчення умов і механізмів перетворень; розширеного комплексного дослідження процесів на масштабних рівнях від макро до нано.

Зокрема, фізичної моделі структурних трансформацій вугільної речовини з урахуванням здатності системи вугілля – флюїд – газ до зміни стану на молекулярному рівні. Таку модель можна формалізувати функціональною залежністю типу $y = f(w, x) + \varepsilon$, яка в загальному вигляді являє собою параметричне сімейство функцій, де w – простір параметрів моделі, x – простір вільних ендеогенних (склад вугілля) і екзогенних (чинників метаморфізму) змінних, y – простір залежних (властивості системи вугілля–флюїд–газ) змінних, ε – адитивна випадкова величина.

Використання сучасних багатовимірних проєкційних методів аналізу репрезентативного масиву множини експериментальних даних щодо фізико-хімічних властивостей вугільної речовини дає змогу побудувати адекватні емпіричні й напівемпіричні моделі, достовірні на прийнятному рівні значущості. Такий підхід у перспективі надасть можливість не тільки зрозуміти принципи функціонування молекулярної системи вугілля – флюїд – газ, оцінити її динаміку і стійкість до зовнішніх чинників, а й обчислити вірогідність прогнозу різних ре-

акцій, подій або явищ, пов'язаних з комплексною розробкою вуглегазових родовищ.

Рішення подібних завдань неможливе без системного підходу, що базується на використанні комплексу сучасних фізичних методів дослідження структури речовини та її поверхні, які сприяють вивченню властивості речовини (ІЧ-, ЯМР-, ЕПР-, Раман-спектроскопія, електронна та оптична мікроскопія).

Важливо усвідомлювати, що зразки вугільної речовини, відібрані для проведення лабораторних досліджень, за своїми властивостями суттєво відрізняються від вугілля в гірському масиві. Відповідно вугілля як об'єкт вивчення має розглядатися обов'язково в контексті умов, що існували в масиві, та процесів, які відбувалися у геологічному середовищі протягом тривалого часу. Умови формуються впливом гірського масиву і (або) техногенним. Це можна подати у вигляді рівняння

$$E_a = \Delta F + E_b + E_m,$$

де E_a – енергія активації процесів у речовині;

E_b – енергія техногенного впливу;

E_m – енергія, з якою вміщуючі породи гірського масиву впливають на викопну органіку незалежно від стану (розсіяний чи концентрований), в якому та перебуває.

Енергію масиву можна визначити за геологічними даними і геофізичними дослідженнями, математично змодельовавши тектонічні умови, в яких перебуває органічна складова у вуглепородному масиві.

Висновки. Вперше запропоновано фізичну модель структурних трансформацій вугільної речовини з урахуванням здатності системи вугілля – флюїд – газ до зміни стану на молекулярному рівні. Ключовим параметром, що характеризує стан молекулярної системи вугільної речовини, є значення потенціалу накопиченої вільної енергії, що визначає кінетику природних і техногенних процесів. Релаксація накопиченої вільної енергії викликає структурні трансформації речовини, пов'язані з виділенням газів.

Наукове значення отриманих результатів полягає в тому, що вони будуть теоретичною основою для створення практичних методів пошуку скупчень вільного метану і прогнозу оцінки газонасичених зон у вуглепородному масиві, спрямованих на виявлення перспективних ділянок вуглегазових родовищ, сприятливих для промислового видобутку метану і створення нових технологій видобування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Булат А. Ф. Геологические основы и методы прогноза выбросоопасности угля, пород и газа / [А. Ф. Булат, В. В. Лукинов, Л. И. Пимоненко и др.]: монография. – Днепропетровск: Монолит, 2012. – 360 с.
2. Безручко К. А. Тектоногеохимическая природа формирования выбросоопасных зон в угольных пластах / К. А. Безручко, А. В. Бурчак, Л. И. Пимоненко // Уголь Украины. – 2013. – № 4. – С. 51–54.
3. Чиков Б. М. Об энергетическом потенциале планеты Земля / Б. М. Чиков // Фундаментальные проблемы геотектоники. – М.: ГЕОС, 2007. – Т. 2. – С. 346–348.
4. Пономарев В. С. Энергонасыщенность геологической среды / В. С. Пономарев // Области активного тектоногенеза в современной и древней истории Земли: материалы 40-го тектонического совещ. – М.: ГЕОС, 2007. – Т. 2. – С. 114–116.
5. Еременко Н. А. Геология нефти и газа на рубеже веков / Н. А. Еременко, Г. В. Чилингар. – М.: Наука, 1996. – 176 с.
6. Сташук М. Ф. Термодинамика и ее применение в литологии / М. Ф. Сташук. – М.: Наука, 1985. – 221 с.
7. Калинин В. А. Геодинамические эффекты физико-химических превращений в твердой среде / В. А. Калинин, М. В. Родькин, И. С. Томашевская. – М.: Наука, 1989. – 157 с.
8. Артемьев В. Б. Условия образования и характерные признаки динамики активных углей / В. Б. Артемьев, И. В. Еремин, А. В. Лисуренко, С. Г. Гагарин. – М.: Недра коммюникейшнс ЛТД, 1999. – 496 с.
9. Мюллер Р. Л. О метанообразовании в углях в связи с внезапными выбросами угля и газа в шахтах / Р. Л. Мюллер, В. С. Попов // Тр. ИГД СО АН СССР. – М.: Госгортехиздат, 1960. – Вып. 3. – С. 204–224.
10. Адушкин В. В. Перераспределение энергии во внутренних и внешних геосферах при высокоэнергетических воздействиях (геофизика сильных возмущений). Динамические процессы в геосферах / В. В. Адушкин, Ю. И. Зецер. – М.: Наука, 1994. – 335 с.
11. Гюльмалиев А. М. Теоретические основы химии угля / А. М. Гюльмалиев, Г. С. Головин, Т. Г. Гладун. – М.: МГУ, 2003. – 556 с.
12. Ван-Кревелен Д. В. Наука об угле / Д. В. Ван-Кревелен, Ж. Шуер. – М.: Госгортехиздат, 1960. – 303 с.
13. Семенов Н. Н. Цепные реакции / Н. Н. Семенов. – М.: Наука, 1986. – 535 с.
14. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н. Н. Семенов. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 686 с.
15. Галимов Э. М. О новой химической модели процесса нефтеобразования / Э. М. Галимов // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. – М.: Наука, 1973. – С. 207–227.
16. Фейт Г. Н. Тектоно-физический эффект зональной генерации метана в угольных пластах / Г. Н. Фейт, О. Н. Малинникова // Підземні катастрофи: моделі, прогноз, запобігання: матеріали 2-ї міжнарод. конф., 18–20 трав. 2011 р. – Дніпропетровськ: НГУ, 2011. – С. 59–68.
17. Прайер У. Свободные радикалы / У. Прайер. – М.: Атомиздат, 1970. – 336 с.
18. Нонхибел Д. Радикалы / Д. Нонхибел, Дж. Теддер, Дж. Уолтон. – М.: Мир, 1982. – 266 с.
19. Мюнстер А. Химическая термодинамика / А. Мюнстер. – М.: Мир, 1970. – 295 с.
20. Соколов В. И. Введение в теоретическую стереохимию / В. И. Соколов. – М.: Наука, 1979. – 237 с.
21. Бартон Д. Принципы конформационного анализа / Д. Бартон, Р. Куксон. – М.: Изд-во ИЛ, 1950. – 311 с.
22. Бурчак А. В. Эффект изменения параметров ИК-спектров углей в ряду метаморфизма при механическом давлении / А. В. Бурчак, А. К. Балалаев // Геотехнічна механіка. – 2010. – Вип. 87. – С. 190–198.
23. Булат А. Ф. Дослідження магнітної сприйнятливості вугільної речовини як показника енергетичного стану вугілля / [А. Ф. Булат, І. Д. Войтович, О. В. Бурчак та ін.] // Доповіді НАН України. – 2013. – № 6. – С. 99 – 104.