

3. Проект промышленной добычи метана может быть успешно реализован при условии предварительной целевой подготовки геологической основы, а также при соответствующей юридической поддержке со стороны государства путём предоставления налоговых льгот, поскольку сложные геологические условия Донбасса ставят под сомнение реализацию самоокупаемого проекта в условиях обычного налогового режима;
4. При разработке проектов промышленной добычи метана в Донбассе необходимо предварительно выполнить районирование его территории для выделения площадей, наиболее перспективных для получения высоких и стабильных дебитов метана. Без выполнения такой работы вероятность бурения малодебитных скважин будет оставаться существенно выше, чем на действующих полигонах по добыче метана в США.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Метан угольных месторождений Украины: производственный и инвестиционный потенциал шахт Донбасса: Пер. с англ./Сост.: Д.Р. Трипплетт и др. – К.: Логос, 2000. – 132 с.
2. Газобильность каменноугольных шахт СССР. Газобильность каменноугольных шахт Северо-западной части Донецкого бассейна./ Г.Д. Лидин.- М.: Наука, 1989.- 224 с.
3. A \$ 1 bn CBM projekt in Aus. CBM Rewiew. 1999. 5, №1 p.3.
4. Вылегжанин В.Н., Мазыкин В.П., Золотых С.С. Возможности, особенности и эффективность добычи метана из угольных пластов в Кузбассе. // Уголь, Июль., 1999, с.-54-56.

УДК 543.88

Г.О. Кульчицька, Д.К. Возняк,  
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
НАН України, м. Київ

### ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНО ЗВ'ЯЗАНИХ МЕТИЛЬНИХ ГРУП І КАПСУЛЬОВАНОГО МЕТАНУ В ГІРСЬКИХ ПОРОДАХ

*Метан - постійний компонент продуктів піролізу природних мінералів. Є три джерела цього вуглеводню: флюїдні включення з молекулярним метаном, метильні групи бітумів і метильні групи, хемосорбовані на поверхні мінералів. Для розділення типів метану пропонується використати температуру їхнього максимального виділення.*

## THE GAS-CHROMATIC METHOD OF DEFINING THE CHEMICALLY BINDED METHYL GROUPS AND CAPSULED METHANE IN ROCKS

*Methane is a constant component of the pyrolysis of the minerals. There are three resources of carbohydrate: fluid inclusions with molecular methane, methyl groups of bitumen and methyl groups hemosorbed at the mineral surface. It is proposed to use temperature of their maximal emission for dividing methane into types.*

Серед елементів-домішок, що розповсюджені в мінералах, значне місце займають леткі елементи: Н, N, С, О, S, F. Під дією температури вони тим чи іншим шляхом “вириваються” з мінералу у вигляді летких сполук ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $F_2$  тощо), що дає змогу фіксувати їх відповідними аналітичними приладами. Леткі компоненти, що виділяються з мінералів, можна розбити на три групи: 1) молекулярні сполуки, що механічно утримуються в герметичних капсулах (вакуолях), так званих флюїдних включеннях в мінералах. Найпоширенішими й найвідомішими є флюїдні включення у кварці. Під дією температури включення декрепітують, звільняючи законсервовані гази. Максимум газовиділення з включень у кварці припадає на  $400-450^\circ C$ ; 2) молекулярні сполуки, що утримуються на поверхні або у відкритих порах мінералу за рахунок електричного заряду, так звані фізично сорбовані гази. Температура десорбції цих газів не перевищує  $250^\circ C$ , серед них домінує вода; 3) хемосорбовані групи й комплекси, складовою частиною яких є леткі елементи. Групи хімічними зв'язками утримуються на поверхні зерен або внутрішніх дефектів, можуть входити в структуру мінералу-господаря чи мінеральних включень у ньому. З підвищенням температури групи й комплекси дисоціюють з утворенням летких сполук, об'єм яких перебуває в прямій залежності від величини поверхні мінеральних уламків і може значно перевищувати всі інші газовиділення з мінералу.

Спеціально сконструйована кріоприставка до серійного хроматографа ЛХМ 8МД [3] значно розширила можливості визначення складу летких продуктів піролізу мінеральних проб. До цього, щоб охопити весь спектр сполук, що випаровуються з мінералів в процесі нагрівання, приходилося виконувати два паралельних визначення на різних сорбентах з окремих наважок. Здобуті результати характеризували лише співвідношення летких продуктів піролізу. Застосування кріоприставки дозволило діагностувати всі найпоширеніші леткі сполуки в продуктах піролізу з однієї наважки, і, таким чином, визначати вміст летких компонентів стосовно маси проби. Застосування ступінчастого нагрівання з хроматографічним визначенням складу продуктів піролізу через певні проміжки підвищення температури дало змогу, базуючись на експериментальних і власних даних, частково розшифрувати місце летких сполук в мінералах [4, 5].

Метан разом з оксидами вуглецю і водою належить до постійних компонентів піролізного газу всіх мінеральних проб, його вміст, як про це свідчить таблиця, може коливатися в значних межах.

Вважалося, що в піролізну суміш цей газ надходить або з флюїдних включень, або внаслідок дисоціації органічної речовини. Остання може утворитися вже в процесі нагрівання проби [7]. Проте деякі факти, зокрема, збільшення частки метану в дисперсній фракції [6], не узгоджувалися із жодним з цих механізмів.

Кварц з включеннями метанового розчину явище рідкісне, але не унікальне [1]. Подібні включення відомі в бариті й кальциті. Ще поширенішими в мінералах є включення CO<sub>2</sub>-флюїду з домішкою метану, хоча об'єм капсульованого метану не завжди достатній для фіксації його приладом. Ще більше метану утворюється внаслідок дисоціації включень рідких і твердих бітумів. Карбонізований бітум – волокнистий керит з камерних пегматитів Волині, склад якого відповідає формулі C<sub>491</sub>H<sub>386</sub>O<sub>87</sub>S(N) [2] - з нагріванням в інертному середовищі втрачає до 1 % маси у вигляді CH<sub>4</sub>, майже стільки ж у вигляді C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> і C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> і ще частину з важчими гомологами.

Таблиця

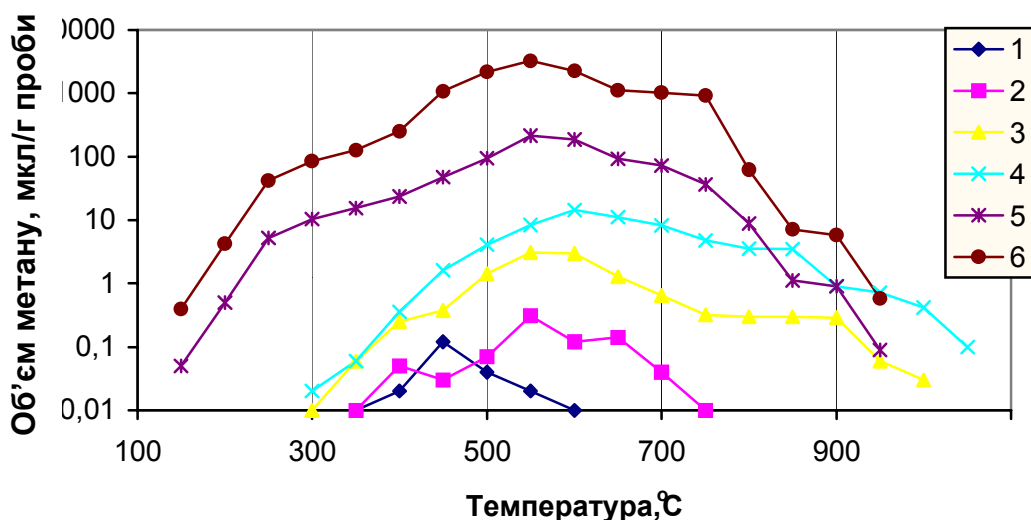
### Вміст метану в різних мінеральних пробах

Проба	Кількість аналізів	Частка утвореного метану від маси проби, % x 10 <sup>-5</sup>
Жильний кварц УЩ, фракція +0,25мм	17	2-8
Те саме, фракція -0,25мм	6	10-14
Жильний кварц золоторудний	83	0,1 – 23
Польовий шпат сієнітів	5	2-13
Амфібол сієнітів	3	14-20
Біотит сієнітів	1	44
Глауконіт	14	33-157
Опал прозорий	31	0,1-63
Опал білий непрозорий	14	59-157
Опал чорний	5	241-853
Креміль чорний	5	14-20
Фосфорит	1	256
Керит	4	11400-88900

Максимальне утворення метану відбувається біля 500-600°C, важчі вуглеводні утворюються за нижчої температури відповідно до енергії дисоціації крайніх і серединних С – С зв'язків вуглеводневих ланцюжків. Синхронне виділення метану і оксидів вуглецю дає змогу оцінити ступінь окислення кериту. Шліри чорної речовини в опалах з цих пегматитів показують вміст

0,05% метану, а чорні напівпрозорі опали - на порядок менше, так що джерело вуглеводнів в продуктах піролізу чорного опалу не викликає сумнівів, хоча максимуми утворення метану для органічної речовини і чорного опалу не співпадають (рис.1).

До певної міри несподіванкою було виявлення метану і його гомологів в продуктах піролізу білих опалів, в тому числі благородних. В щільних напівпрозорих відмінах виявлені лише сліди метану, а непрозорі пористі генерували 10-15 мкл  $\text{CH}_4$  з кожного граму опалу. Включення органічної речовини в них не відмічені, сажа в процесі нагрівання не утворюється, можливість взаємодії газів у реакторі методикою аналізу зведено до мінімуму, так що метан міг утворитися лише внаслідок дисоціації вуглеводневих груп, хемосорбованих на поверхні пор в опалі [4]. Дійсно, прослідковується пряма залежність між об'ємом утвореного метану і пористістю опалу, якщо за величину останньої вважати об'єм фізично сорбованої води. Максимум утворення метану в опалах фіксується між 500 і 650 $^{\circ}\text{C}$  і залежить від розміру фракції, розміру і відкритості пор, складу елементів-домішок в опалі. Ще одна особливість опалів – здатність знову генерувати метан після зберігання. Кількість його залежить від тривалості та способу зберігання, менше впливає на утворення метану додаткове подрібнення проби.



**Рис. 1. Спектри виділення метану:**

1 – жильний кварц, фракція 1-2 мм; 2 – те саме, фракція –0,25 мм; 3 – звичайний білий опал; 4 – чорний опал; 5 – органічна речовина з опалу; 6 – волокнистий керит

Підвищений вміст метану в продуктах піролізу характерний також для слюд, особливо залізістих – від біотиту до глауконіту. Чим тонші луски утворює слюда, тим більше  $\text{CH}_4$  вона генерує при нагріванні. Взагалі, всі тонкозернисті відміни мінералів характеризуються здатністю утворювати за однакових умов майже на десятичний порядок більше  $\text{CH}_4$ , ніж відміни грубозернисті. Це свідчить, що на недосконалій поверхні мінералів

містяться центри, на яких хемосорбуються органічні групи, що поповнюють піролізну суміш вуглеводнями, найінтенсивніше близько 500-600°C, але цей процес може тривати до 1000°C. Ці ж центри є відповідальними за відновлення метильного покриття в процесі зберігання проби. Найвірогідніше, що в силікатних мінералах роль центрів виконують домішкові атоми вуглецю поблизу атомів кремнію: Si – O – CH<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>. Аналогічні центри поблизу атомів магнію чи кальцію спричинюють утворення метану за вищої температури. Очевидно, що мінерали намагаються за можливості позбавитися цих центрів, які перешкоджають зменшенню поверхневої енергії зерен і навіть незначне підвищення температури сприятиме випаровуванню вуглеводнів з поверхні мінералів.

Кварц не є виключенням. Як показують результати нагрівання проб, фракції 3,0 - 0,5 мм халцедону і тонкозернистого кварцу генерують завжди більше метану, ніж уламки кристалів аналогічного розміру, якщо останні не містять флюїдних включень з метаном. Кварц з капсульованим надкритичним метаном може сильніше збагачувати піролізну суміш цим компонентом. Щоб визначити джерело надходжень метану, можна використати температуру його максимального виділення. Температура декрепітації флюїдних включень, як правило, сягає максимуму біля 450 °С, що виражається відповідним піком на спектрах виділення метану (рис.). Зменшуючи розмір фракції кварцу, ми тим самим зменшуємо об'єм нерозкритих капсул і температуру їх розкриття, що графічно виразиться у зменшенні піку і зміщенні його в низькотемпературну область. Одночасно на збільшеній поверхні часток кварцу, активованій розтиранням [5], збільшується кількість центрів з вуглецем, де хемосорбуються вуглеводневі групи. Дисоціація цих груп відобразиться на спектрі виділення метану утворенням чіткого максимуму вище 500°C. На практиці для визначення джерела метану достатньо порівняти об'єм цього компонента в продуктах піролізу кварцової проби для однакових температурних інтервалів до і вище 450°C. Домінування “низькотемпературного” метану свідчатиме на користь молекулярного метану з флюїдних включень, “високотемпературного” – на користь хемосорбованих метильних груп на поверхні зерен мінеральної чи органічної речовини..

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Возняк Д.К., Лазаренко Е.К., Павлишин В.И. Новый генетический тип кварца – скелетные кристаллы с включениями углеводородов // Регионал. и генет. минералогия. – 1978. – вып. 2. – С. 15-26.
2. Гинзбург А.И. и др. Керит из пегматитов Воьлини // ДАН СССР. – 1987. – 292, №1. – С. 188-191.
3. Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Павлишин В.И. Некоторые результаты высокотемпературной пиролитической газовой хроматографии минералов пегматитов // Минерал. журн. – 1992. – 14, №6. – С. 88-98.

4. Кульчицька Г.О. та ін. Про природу сполук вуглецю в опалі // *Минерал. журн.* - 1997. – **19**, №1. – С.18-37.
5. Кульчицька Г.О., Возняк Д.К., Павлишин В.І., Галабурда Ю.А. Леткі елементи в жильному кварці України // *Минерал. журн.* – 2000. – **22**, №4. –С.19- 30.
6. Миронова О.Ф., Салазкин А.Н. Источники ошибок при деструктивном газовом анализе флюидных включений и пути их преодоления // *Геохимия.* –1993. - №5. – С. 697 – 708.
7. Пасальська Л.Ф., Калініченко А.М., Матяш І.В. Природа легких газів, які виділяються при нагріванні в інертному середовищі тонких фракцій мінералів // *Доп. АН УРСР. Сер.Б.* – 1986, №12. – с. 7-10.

**УДК 550.834:622**

А.В. Анциферов, М.Г. Тиркель,  
УкрНИМИ, г. Донецк

### **ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЕЙСМОРАЗВЕДКИ ДЛЯ ПРОГНОЗА ЗОН ОПАСНЫХ ПО ВЫДЕЛЕНИЮ МЕТАНА НА ШАХТЕ «КРАСНОЛИМАНСКАЯ»**

*Для прогнозу зон тектонічної порушеності, небезпечних по виділенню метану, пропонується використовувати геофізичні методи в комплексі з даними буровлення свердловин. На прикладі використання сейсмічної розвідки з поверхні на шахті «Краснолиманська» показана ефективність застосування методів сейсморозвідки з метою прогнозу тектонічної порушеності.*

### **THE EXPERIENCE OF USING SEISMIC PROSPECTING FOR FORECAST OF RISK ZONES OF METHANE EMISSION AT THE MINE “KRASNOLYMANSKAYA”**

*It is proposed to use geophysical methods in combination with the data on wells drilling for forecasting a zone tectonic destruction with the risk of the methane emission. On the example of the using the results of seismic prospecting on the surfaces obtained by the mine “Krasnolymanская” the effectiveness of seismic methods for forecasting the tectonic destruction is demonstrated.*

Метаноносность присуща почти всем месторождениям каменных углей. На современных глубинах разработки метаноносность углей изменяется от единиц до нескольких десятков кубических метров на тонну горючей массы, нередко метан образует крупные скопления во вмещающих породах -коллекторах и интенсивно выделяется при разрушении угольного массива. Большое количество метана скапливается в трещиноватых зонах,