

В.В. Кирюков (Санкт-Петербургский  
государственный горный институт),  
О.А. Куц (Донецкий политехнический  
университет),  
В.Н. Новикова (Санкт-Петербургский  
государственный горный институт)

## НАНОСТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ - ГЕНЕРАТОРЫ И КОЛЛЕКТОРЫ МЕТАНА

Розглянуто особливості наноконпонентів і наноструктур викопного вугілля як колекторів і газогенераторів вугільного метану. Виділені основні наноконпоненти вітриніту, дана характеристика їхньої надмолекулярної структури і фрактальності. Особлива увага приділена характеристиці порового і тріщинного порожнинного простору вітринітового вугілля і їхніх змін у ряді метаморфізму.

## NANOSTRUCTURES OF FOSSIL COAL AS METHANE GENERATORS AND COLLECTORS

The paper discusses peculiarities of nanocomponents and nanostructures of fossil coal as coal methane collectors and gas-generators. The key nanocomponents of vitrinite and their permolecular structure and fractal characteristics are presented. The paper also focuses on characterization of porous and interstitial cavernous areas in vitrinite coal deposits and their changes in the metamorphism series.

**1. Постановка вопроса.** На наноуровне в составе углей и в его микроструктуре были установлены категории и явления не имеющие аналогов на микро- и макроуровнях. В настоящей статье используем новые понятия: наноконпоненты, наноструктуры, фрактальность. К гуминитовым наноконпонентам относим агрегаты макромолекул гуминитового вещества, входящие в состав витринита при переходе на наноуровень. Понятия наноструктуры отражают степень организованности, а фрактальность – склонность к воспроизводству однотипных структур и к повышению их организованности на уровне собственно нанопространства или при переходе на уровни микро- и макропространства [3-5, 8].

**2.** В методику РЭМ - исследований входят: выбор объекта наблюдений, наблюдение и получение характеристик микро- и наноконпонентов, микро- и наноструктур, микропор и микротрещин и других дефектов микро и наноструктур. [10] .Состав органоминеральных объектов исследуется методами рентгеновского и катодолюминесцентного локального спектрального микроанализа Поверхностную и приповерхностную структуру массивных тел исследуют с помощью растровых электронных микроскопов РЭМ [10].

**Исследования углей методами сканирующей (растровой) электронной микроскопии** В РЭМ наблюдаются и изучаются типы наноконпонентов и наноструктуры структуры витринита с увеличением в десятки и сотни тыс. и их показатели: поверхность фрактальных контактов, размеры наноконпонентов (надмолекулярных агрегатов); тип и параметры порового межслоевого и трещинного изотропного и анизотропного полостного пространства.

РЭМ генетических типов витринита по восстановленности проводилась по стадиям метаморфизма с целью : определения строения и топографии внутренней поверхности угля , наблюдения вещественно-структурных составляющих и их ориентации ; изучения типа и размеров надмолекулярных агрегатов и пор ; установления наноконпонентного состава, наноструктуры и фрактальности .

Наблюдения РЭМ раскрывают объективную наноструктуру углей (надмолекулярную и полостную - поровую, трещинную), как генератора и коллектора метана, и дают возможность с учётом фрактальности проследить развитие и виды последствий микрогазодинамических явлений, определять их морфометрические, структурные и энергетические параметры. [2, 5].

**3. Интерпретация наблюдений на наноуровне.** Основное внимание уделялось интерпретации наноструктуры витринита (таблица I) методами: 1) с возрастанием увеличения «шаг за шагом» без перемены «оси наблюдения». Этот метод даёт результаты при смене увеличения от сотен к десяткам тысяч . 2) При увеличениях сотни тысяч наблюдались наноструктуры витринита не объяснимые в представлениях оптической микроскопии , использовались результаты дифрактометрии. Выбор оптимальных и максимальных увеличений определялся, как возможностями интерпретации наноконпонентов, так и необходимостью изучения поровости. Таким пределом было увеличение более 60-80 тысяч, т.е. в выборе порога (шага) дискриминации трудности остаются.

**4. Вещественный состав и структура углей. Наноконпоненты углей.** Электронной микроскопией в углях установлено наличие до 35 – 40 структурных элементов (наноконпонентов и типов наноструктур и их разновидностей), различающихся по типу надмолекулярных связей и структуре поровости. Бесспорно идентифицированных наноконпонентов значительно меньше. Выявлены типы наноконпонентов (надмолекулярных образований), встречающихся в витринизированном веществе каменных углей практически всех стадий метаморфизма .

**К наноконпонентам относятся:** гомогенный нановитринит, сферотаблитчатый и овоидно-гроздьевидный нановитринит, изменяющиеся в ряду метаморфизма в ламели и фибриллы в более организованных кристаллитах антрацитов. Для наноконпонентов витринита характерно разнообразие их проявления в ряду метаморфизма и в зависимости от типа и интенсивности процесса углеобразования (таблица I).

**Наноструктура (надмолекулярная структура) витринитового вещества.** Под наноструктурой понимаем внутреннюю структуру, взаимное расположение в пространстве и характер взаимодействия структурно-вещественных наноконпонентов., образующих уголь (физическое тело). Геометрические размеры дискретных элементов НМО варьируют от десятков до десятков тысяч мкм. С ростом метаморфизма НМО углей совершенствуется.

Наноструктура (надмолекулярная структура) витринита (полимерная, мультимерная, дисперсная, коллоидная), характеризует угли в физико-химических геологических процессах. Она выражена в агрегировании и флокулировании, в турбулентной и ламинарной слоистости. По функциональному соотношению и

размерности частиц структуры могут быть однородными, разнородными, беспорядочными и ориентированными, матричными и др. С переходом на более высокие уровни влияние наноструктуры на свойства угля проявляется опосредствованно в скрытой форме. Не всегда представления и показатели разных иерархических уровней или методов исследований находят себе аналогов на других уровнях и в других методах (таблица 1).

Основные типы состава и наноструктуры витринита каменных углей на уровне от 10 до  $10^4$  мкм наблюдаемые в РЭМ: однородная, глобулярная сферолитовая (регулярная) - невосстановленных углей и глобулярная гроздьевидная - восстановленных. На стадии полуантрацитов и антрацитов наблюдаются ламеллярная (таблитчато-полосчатая) и фибриллярная наноструктуры. К структурам диспергирования и дезинтеграции относятся - супермикринитовая и супермилонитовая. Все эти типы структур не имеют аналогов на микроструктурном уровне строения.

Таблица 1 - Сопоставление структурно-вещественных категорий витринита, определяемых на различных уровнях исследования

Уровни наблюдения – исследования					
1. Макроскопический	2. Микроскопия	3. Наноскопия			4-5. Атомно-молекулярный
	Оптико-микроскопический	Электронная микроскопия-	Дифрактометрический		
			Структурно-вещественный	Структурно-кристаллитный	
Витрен индивидуальный	Гомо-; тело-; семивитринит.	Гомонановитринит Глобуло-нановитринит	Гомогелит Ламелли Фибриллы Матрица Бахрома	Эдриды-Прото- и гомокристаллиты, кристаллиты	Матрица-конденсированное ядро; радикалы с ближними и дальними связями
Основная масса макроритотипа- кларена	Гелитит – основная масса микролитотипа кларита	(регулярный) Овоидонановитринит (гроздьевидный)			

**Изменение типов наноструктур при метаморфизме.** Глобулярный тип наноструктуры содержится в широком диапазоне углей от 2Г с  $C^{daf}$  -78 % до высокометаморфизованных углей и антрацитов и характеризуется округлыми формами наиболее чёткими в зонах контакта блоков. Сферолитовая структура отличается более правильной формой элементов поверхности, представляющих собой сечения сфер размером от 1 до  $10^4$  мкм. Призматическо-таблитчатый тип наноконфигурации в углях 2Г-3Г с  $C^{daf}$  - 80 - 85 % представлен структурой, близкой к призмам с размерами до  $10^4$  мкм. В среднеметаморфизованных углях 5К-6ОС с  $C^{daf}$  - 91,8 % глобулы деформированы, удлинены по наслоению.

Для полуантрацитов 10А и антрацитов с содержанием углерода более

94,4 % характерна фибриллярная надмолекулярная организация, отражающая снижение ароматичности и увеличение размера углеродных сеток и их числа в слагаемых ими пакетах, большей величиной отношения поверхности угольного вещества к его объему.

Супермилонитовое строение характерно для высокопористых углей внутри- и межфрагментарно нарушенных, сложенных высокодисперсным уплотненным материалом. Размеры элементов наноструктуры изменяются в широких пределах от 10-200 до  $10^4$  мкм и представлены высокодисперсным уплотненным материалом.

По данным рентгеноструктурных исследований методом малоуглового пучка ( $\gamma$ -полоса дифрактограмм) малометаморфизованные угли сложены преобладающей аморфной массой включающей небольшие по размерам рассеянные структурно организованные элементы (по мнению некоторых авторов «кристаллиты»), размеры которых укрупняются в высоко метаморфизованных углях). При метаморфизме на стадии каменных углей происходит ориентировка и трансформация отдельных агрегатов макромолекул и только в антрацитах начинается интенсивная развивающаяся скачкообразно кристаллизация, появляются структурные элементы относящиеся к кристаллитам [4, 7, 8].

Структурная модель углей низких стадий метаморфизма имеет вид деформированных сетчатых надмолекулярных образований, окруженных аморфными боковыми цепями. Структура молекулярных агрегатов этих углей близка к ветвистым и циклическим молекулярным цепям углеводородов.. Основным структурным элементом для углей средних стадий метаморфизма является анизометричная глобула. Надмолекулярная организация антрацитов агрегатная кристаллитная (аналогичная для жесткоцепных полимеров- фибриллярная модель Хирла ; или же с межагрегатными связями матрицы через окружающую углеродную бахрому ); ей в полуантрацитах предшествовали аналогичные ,но более хаотичные и менее чёткие структуры (данные малоугловых дифрактограмм) [4, 5, 12, 13].

**5. Особенности развития наноструктуры углей отражают представления о фрактальности её элементов**, как определённом свойстве группировок высокодисперсных надмолекулярных агрегатов переходить от менее организованной структуры в более организованную. так и способность более организованной разделяться на молекулярные агрегаты с определённой пространственной обособленностью. Тип фрактальности наноструктуры угля характеризует межагрегатное и внутриагрегатное поровое полостное пространство, как результат литогенетического процесса.

Фрактальность надмолекулярной структуры углей наблюдается в широком диапазоне увеличений, оптимальном от 10-20 до 40 тыс. [5]. Фрактальность витринита выражена в нескольких типах структурированности (типах фрактальности ): 1) **гомогенная (однородная)** - агрегатность строения при увеличениях до 100-200 тысяч не обнаруживается, витринит сложен однородными не склонным к полимеризации веществом; 2) **таблитчатая регулярная** - с петельчато-извилистыми контактами агрегатов, характерна для витринитовых уг-

лей невосстановленных генетических типов; 3) **однородная овоидальная** - из однородных по размеру и составу макромолекулярных агрегатов с нечёткими границами, характерна для витринитовых типов восстановленных углей, вещество которых склонно к полимеризации; 4) **неоднородная рассеянно-овоидальная матричная** по характеру, свойственна первично битуминизированным витринитовым углям с повышенной долей молекулярных агрегатов с молекулами содержащими алифатические радикалы [11].

Контуры **нанокомпонентов** ( надмолекулярных агрегатов ) с увеличением метаморфизма становятся **более** чёткими. На стадиях Б-БД, отмечается расслоённая "рыхлая" фрактальная структура, на стадиях от 1Д-2Г-3Г до 4Ж-5К повышается чёткость структуры при широком диапазоне крупности. Однородность структуры наблюдается в пределах одного объекта. Для антрацитов характерна сохранность микросланцеватой текстуры. Структура витринита как дисперсно-агрегированного или коагуляционного образования возникает в первичных процессах осадконакопления; структуры уплотнения образуется в процессе литогенеза; структуры расслоения, деформирования, «оспенные» и другие при микродинамических явлениях [6].

**6.Полостное пространство и нанопространство углей.** Полостное пространство твёрдых тел-углей изучено недостаточно [8] , для углей оно характеризуется: уровнем проявления - макро-, микро- и нанопространство; видом - поровое, межслоевое, трещинное , внутриагрегатное, межмолекулярное и внутримолекулярное. а так же по виду нарушения - дробления-деформирования – деструктурирования, в т.ч. супермилонитовые.

Основные типы структур поровости: корпускулярные - исходных тканей растений-углеобразователей ; седиментационные - обломочных агрегатов - фрагментальных, атритовых, характеризующихся размерами частиц, их расположением и сортировкой; лито (диа,ката ,мета )генетические, образующиеся в процессе деформации слоёв угля при литогенезе и литодинамические, образующиеся при тонком диспергировании и деформации углей в очагах сверхкритических напряжений [1, 6, 8] ,в процессах метаморфизма углей, сопровождающихся сокращением мощности угольных слоёв.

Углефикационные процессы привели или сопровождаются образованием пористости газоотделения - особого вида поровых структур в виде «губчатых» систем (систем вычитания). Капиллярная, диффузная и свободная ёмкость и проницаемость углей по газу не полностью адекватны особенностям надмолекулярной структуры наблюдаемой в РЭМ глобулярно-губчатой (поровой) и щелевидной (трещинной ) модели полостного пространства каменных углей [3–5, 7].

По наблюдениям РЭМ витринита с возрастанием масштаба увеличения установлено несколько иерархических уровней развития порового пространства углей. Различаются поры отличающиеся по размерам и форме, с чёткими и нечёткими границами, с окаймляющей зоной, с обрамляющим валиком, раскрытые или закрытые, с резкими плавными или зубчатыми краями, корродированные и др.

## 7. Наблюдаемые по данным РЭМ геологические явления.

**Метаноносность и метановыделение.** Представления о нахождении газовой фазы в углях в виде твердого раствора [11], независимо от общих положений и различий теорий молекулярного строения углей, не объясняют наличие в углях третьей (не свободной и не сорбированной) формы газа [5, 14].

**Поровое пространство и метаноносность углей.** Свободный метан находится в полостях пор, трещин и наслоения, Адсорбированный метан физически связанный с поверхностями агрегатов молекул и межагрегатный, а так же абсорбированный внутриагрегатный составляют преобладающую долю метана в углях. Химически не связанный клатратный и молекулярно связанный угольный метан ещё недостаточно изучены (таблица 2).

Таблица 2 - Предварительная оценка распределения форм метана в донецких углях основных групп метаморфизма, по [5] с изменениями, в %

Форма нахождения метана в углях	Группы стадий метаморфизма		
	2Г-3Г	4Ж,5К,6ОС	7Т-10А
Свободный	20-30	5-10	5-15
Адсорбированный	15-25	25-45	15-30
Абсорбированный	10-20	48-15	10-20
Клатратный	30-20	10-20	5-10
Молекулярно-связанный	5-15	15-30	20-40

Формы миграции метановых газов представлены собственно молекулярной диффузией и надмолекулярным диффузным и свободным движением фольмеровского, кнудсеновского и пуазейлевского типа [5, 6].

Свободный метан характерен для полостных ёмкостей (поровая ёмкость) в однородном витрините основной массы угля, линз и полос витринита, размещается в межслоевых и межфрагментарных первичных и вторичных полостях, возникших за счёт разгрузки и при других тектонических процессах. Сорбированный метан менее характерен для углей с перечисленными типами полостного пространства, но больше связан с надмолекулярными ёмкостями межагрегатной (первичной и разгрузки), внутриагрегатной (нормальной и нарушенного строения). Клатратная и химически (молекулярно) связанная формы нахождения метана характерны для молекулярной и внутримолекулярной форм ёмкостей.

**7.1. Углеобразование и метаногенерация.** В.И. Ермаковым, Г.Д. Лидиным, И.Л. Эттингером и др. было доказано, что преобладающая часть метана в углях находится в сорбированной форме [3, 5]. В последнее время А.Т. Айруни, А.Д. Алексеев и др. предположили, что большая часть метана находится в виде твёрдых растворов в угле [5, 7, 10]. Однако, более вероятно участие метана в составе метастабильно изменяющегося угля в виде сорбированной и молекулярно-связанной форм.

Диффузия газов витринитовых углей активизируется на средних стадиях метаморфизма 4Ж-5К-6ОС с преобладанием в углях трещинной ёмкости. Тип процесса газообразования начиная с этого этапа резко изменяется. Преобразо-

вания сферообразных пор витринита стадии 3Г в веретенообразные стадии 5К и последующая их перегруппировка и расчленение с образованием крупных сложных пор на начальных стадиях антрацитов 9А-10А являются следствием агрегирования угольных макромолекул в надмолекулярные домены с обрамлением их углеродной матрицы (конденсированного ядра) периферийной более сложной молекулярной бахромой. Преобразование молекулы угля и отрыв метанообразующих радикалов при их переходе на уровни с дальними менее жёсткими связями требует затрат энергии и в значительной мере зависит от термобарических условий и характера надмолекулярной структуры углей, особенностей его фрактальной межагрегатной, поровой и трещинно-поровой поверхностей. Одним из ключевых вопросов прогноза является анализ связи тонкой (надмолекулярной) структуры с газогенерацией и миграцией газа.

Прогноз газоносности предложено проводить с учётом особенностей угля как саморегулирующейся системы, надмолекулярное строение которой изменяется в процессе газообразования и сорбирования вновь образовавшегося метана угольным веществом.

**7.2. Газодинамические явления (внезапные выбросы).** Макронаблюдения газодинамических явлений в горных выработках дополняются природными микромоделями изучаемыми в растровом электронном микроскопе. Признаки склонности углей к внезапным выбросам: наличие «рыхлых» (расслоённых) микрослоев со сложным контуром индивидуализации, разрушение блоков микро- и нановитринита с проявлением плоскостной фрагментарности и дифференцированности; наличие сложной микропористой «оспенной» структуры, и пор с уплотненными оболочками, с явлениями выворачивания по бортам, зазубренный остроуголоватый излом внутренней образующей поры, наличие графического рисунка (штриховатости) по внутренним поверхностям поры; следы микровзрывов в виде «воронок», обратных конусов, грибовидных конусообразных форм отдельных обломков угля, «бешеной муки» из зоны выброса или из тектонически деформированной угольной массы [1, 6, 8].

Метод РЭМ позволяет наблюдать строение надмолекулярных агрегатов углей как микромоделей последствий газодинамических явлений, происходящих в зерне витринита при его подготовке к изучению. При изучении проявляющихся признаков склонности угля к выбросам по данным микромоделирования исходим из нескольких посылок: преобладание в угольном пласте витринита одного типа по восстановленности; достаточной представительности изучаемой пробы витринита; сопоставимости показателей надмолекулярной структуры, наблюдаемой при различных масштабах увеличения; разноразмерности ориентировки зерна витринита по протяженности слоя. Особенности проявления газодинамических явлений на уровне надмолекулярной структуры углей в определенной мере обуславливают макропроявления выбросов газа и угля при вскрытии угольного пласта горными выработками.

**Прогнозы склонности к выбросам** по качественным показателям надмолекулярной структуры витринита имеют региональный характер и ориентируются на площадь района (месторождения). Насколько изменчив этот показа-

тель, можно судить по данным исследования на ограниченной площади (полигоне). Например, в пределах лавы 10 шахты Глубокая, ПО Донецкуголь на площади 280 м X 420 м за период отработки июль 1992 г. – август 1993 г. зарегистрировано более 50 выбросов массой от 5 до 100 т. Здесь для исследования РЭМ отобрано 48 проб и только в 36 пробах отмечены признаки склонности к выбросам. На других объектах – шахтах им. А. Скочинского, Заперевальная №2, Суходольская Восточная – признаки склонности к выбросам наблюдались на расстояниях от единиц до 2 – 3 десятков метров от очага выброса.

#### **8. Заключение.**

Исследование наноконструктур, наноструктур ископаемых углей находится на начальных стадиях. Предполагаются использование результатов для интенсификации извлечения угольного метана и разработки механохимических методов получения суспензионного топлива.

Растровая электронная микроскопия витринита угольных пластов является перспективным дополнительным методом прогноза выбросоопасности и контроля противовыбросных профилактических мероприятий. До включения в нормативные документы обеспечения безопасности горных работ необходимая широкая апробация метода РЭМ в производственных условиях.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Айруни А. Т. и др. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах. – М.: Наука, 1987. – 310 с.
2. Аронский В. П. Структура микрокомпонентов ископаемых углей по данным физических методов исследования. Автореф. дисс. канд. г. м. н. сп. 04.00.16. – М.: МГРИ. 1978. – 19 с.
3. Бобин В. А. Сорбционные процессы в природном угле и его структура. – М.: ИПКОН АН СССР, 1987. – 135 с.
4. Касаточкин В. И.; Ларина Н. К.. Строение и свойства природных углей. – М.: Наука, 1975. – 158 с.
5. Кирюков В. В., Куц О. А. Молекулярная и надмолекулярная структура углей и метаногенерация. // Геология угольных месторождений. – Вып. 12. – Ек.: Изд. УГГГА. 1999. – С. 257-267..
6. Кирюков В. В., Брижанев А. М., Очкур Н. П. Электронно-микроскопические исследования витринита донецких углей с целью прогноза внезапных выбросов угля и газа. // Уголь, -1994, - №5, - С. 44-47.
7. Ван-Кревелен Д. В., Шуер Ж. Наука об угле. – М. ГНТИ, Гостоптехизд. 1960. – 303 с.
8. Малышев Ю. Н., Трубецкой К. Н., Айруни А. Т. Фундаментально-прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов. – М.: Изд. АГН, 2000. – 519 с.
9. Плаченов Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия. – Л.: Химия, 1988. – 176 с.
10. Распад газозольных твердых растворов / А. Д. Алексеев, А. Т. Айруни, И. В. Зверев и др. // Сб. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск, 1994. № 3. – С. 65-70.
11. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Т. 1. – М.: Мир. – 1984. – 303 с.
12. Руссьянова Н. Д. Химия углей. – М.: Наука, 2000. – 316 с.
13. Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. – Киев: : Наукова думка, 1988. — 192 с.
14. Эттингер И. Л. Физическая химия газоносного угольного пласта. – М. Наука, 1988, – 104 с.