УДК 550.4.001.57:552.578.1.061.3:552.57

#### Рогозина Е.А.

Всероссийский нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт (ВНИГРИ), Санкт-Петербург, Россия <u>ins@vnigri.spb.su</u>

# СОСТАВ, ЗОНАЛЬНОСТЬ И МАСШТАБЫ ГЕНЕРАЦИИ ГАЗОВ ПРИ КАТАГЕНЕЗЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГУМУСОВЫХ УГЛЕЙ

Рассмотрена история создания модели генерации газов при катагенезе органического вещества гумусовых углей (диапазон градаций катагенеза торф – графит, глубина погружения отложений – до 9,0 км). Результаты теоретических балансовых расчетов масштабов и динамики генерации газов сопоставлены с закономерностями изменения структуры углей в процессе катагенеза, с газовой зональностью и современной газоносностью угольных месторождений.

Особое внимание уделено закономерностям генерации метана. Согласно расчетам, при переходе торфа в графит органическое вещество теряет 62,8% массы, из них на долю метана приходится 15,8 вес.%. Выделено пять этапов повышенной генерации метана — биохимический, перехода бурых углей в каменные, «углефикационного скачка», перехода каменных углей в полуантрациты и в дальнейшем — в антрациты. Этап повышенной генерации метана на градациях катагенеза  $MK_5$  — начало  $AK_2$  (ОС — начало  $\Pi A$ ) выделен как главная фаза газообразования (ГФГ). Созданная модель не только воспроизводит общую картину генерации газов, но и является основой при оценке прогнозных запасов газа в отложениях с, преимущественно, гумусовым органическим веществом и при оценке степени безопасности работ в угольных шахтах.

**Ключевые слова**: органическое вещество, гумусовые угли, катагенез, генерация, газы, главная фаза газообразования

### Состав и зональность газов угольных месторождений

Гумусовые угли, как объект изучения, давно привлекал внимание исследователей. Это объяснялось не только научным интересом, но и необходимостью решения многих практических задач, в том числе и вопроса безопасности работ в угольных шахтах.

К настоящему времени состав газов угольных месторождений хорошо изучен. Накоплен большой фактический материал, проведены работы обобщающего характера. Более чем столетняя история изучения газов угольных месторождений развивалась, в основном, в двух направлениях — исследование химического состава газов и определение газоемкости углей. Вопросам генезиса газов и оценке масштабов их генерации при катагенезе органического вещества углей уделялось значительно меньшее внимание.

Большое значение для геохимии газов угольных месторождений имеет открытая Г.Д. Лидиным в 30-х годах прошлого столетия в Донбассе и подтвержденная позднее на других угольных бассейнах газовая зональность [Лидин, 1964]. Согласно Г.Д. Лидину, состав газов по основным компонентам ( $CO_2$ ,  $N_2$  и  $CH_4$ ) изменяется с глубиной погружения угольных

пластов в определенном порядке, образуя четыре зоны — азотно-углекислых, азотных, азотно-метановых и метановых (рис.1, табл.1). В формировании этих зон большая роль принадлежит воздушным газам и газам верхних слоев биосферы. В связи с этим, первые три зоны были объединены Г.Д. Лидиным в зону газового выветривания.

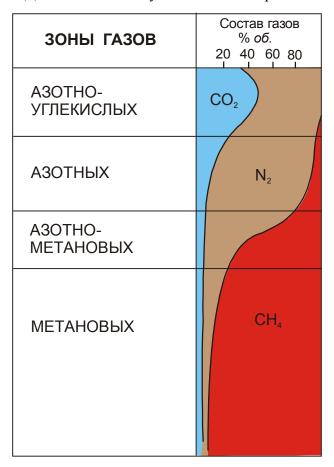


Рис. 1. Изменение состава газов угольных пластов с глубиной [Г.Д. Лидин, 1964]

Таблица 1 Пределы содержания двуокиси углерода, азота и метана в газовых зонах угольных месторождений [Г.Д. Лидин, 1968]

Zova ranon	Содержание, % об.				
Зона газов	CH <sub>4</sub>	$CO_2$	$N_2$		
азотно-углекислых	редко, не выше 10,0	20,0-80,0	20,0-80,0		
азотных	0,0-20,0	0,0-20,0	76,0 – 99,0		
азотно-метановых	20,0 - 80,0	0,0-20,0	20,0 - 80,0		
метановых	> 80,0				

Вслед за Г.Д. Лидиным многие исследователи занимались изучением газовой зональности угольных месторождений [Сивак, 1962; Ласточкин, 1964; Зимаков, 1965; Кравцов, 1968, 1971; Загибайло, 1972; Петросян и др., 1973]. Работами этих исследователей определены

основные геолого-тектонические факторы, обуславливающие газовую зональность в конкретных угольных бассейнах, приуроченность этих зон к современным глубинам залегания угольных пластов, детализировано содержание основных компонентов на границах зон, в ряде случаев предложено иное название газовым зонам. При проведении этих исследований особое внимание уделялось зоне метановых газов, как наиболее опасной при проведении горных работ. Табл. 2 дает представление о составе газов метановой зоны некоторых угольных месторождений.

Таблица 2 Состав газов метановой зоны угольных месторождений [Сивак, 1962: Кравцов, 1971]

Бассейн	Содержание, % об.					
Вассеин	CH <sub>4</sub>	$CO_2$	$N_2$	$H_2$	гомологи метана	
Донецкий	80,0-99,5	0,0-9,0	0,5-18,0	в отдельных пробах 0,0-11,0	0,0-2,5	
Кузнецкий	80,0-99,5	0,4-5,5	0,0-18,0	0,0-18,4	0,0-12,5	
Карагандинский	70,0-99,3	0,0-1,0	0,0-10,0	0,0-10,0	0,0-0,1	
Норильский	70,0-99,0	0,1-4,0	0,1-24,0	0,1-14,0	установлено присутствие	

Помимо основных компонентов ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ) в составе газов угольных месторождений установлено также присутствие гомологов метана (до гептана), водорода, сероводорода, инертных газов и окиси углерода.

В перечисленных выше работах с разной степенью детальности затрагиваются и вопросы генезиса газов. Этот вопрос достаточно сложен и однозначного решения его до сих пор нет. Не вызывает сомнения только происхождение метана, сопровождающего процесс углефикации ОВ углей. Азот, по мнению многих исследователей [Ласточкин, 1964; Лидин, 1968; А.Э. Петросян и др., 1973] имеет воздушное происхождение; небольшую долю в общей его массе может составлять азот, генерирующийся в процессе углефикации.

Нет единого мнения по вопросу происхождения двуокиси углерода. Наличие зоны выветривания, закономерное уменьшение содержания ее в составе газов по падению пластов угля, отсутствие зоны углекисло-метановых и метаново-углекислых газов – все это побудило Г.Д. Лидина и ряд других исследователей [Петросян и др., 1973] увязать происхождение двуокиси углерода с процессами газообразования, протекающими в верхних слоях биосферы. К сожалению, в этих работах не рассматривалось изменение молекулярной структуры угля в процессе углефикации и не увязывалось с ним образование двуокиси углерода. Рассмотрение же происхождения газов с позиций преобразования структуры ОВ

углей приводит к выводу об образовании двуокиси углерода в процессе углефикации [Ласточкин, 1964].

Неоднозначно решается и вопрос о происхождении гомологов метана в составе газов угольных месторождений. До определенного времени гомологи метана из-за несовершенства методов анализа в составе газов не фиксировались. После установления их в составе газов, преимущественно метановой зоны, встал вопрос о их происхождении. Решение этого вопроса было важно и в научном и в практическом отношении, поскольку присутствие гомологов метана повышает взрывоопасность газов. Их происхождение связывалось с рассеянным органическим веществом глинистых пластов в месторождении углей, с вероятностью подтока из нефтеносных областей. И только более детальное изучение закономерностей распространения и зависимости качественного состава от степени метаморфизма углей дало необходимые доказательства сингенетичности гомологов метана ОВ углей (Ласточкин, 1964; Зимаков, 1965; Косенко, Левенштейн, 1968; Лидин, 1968; Букин, Пащаева, 1971; Трофимов, 1972; Петросян и др., 1973].

Наиболее полно и детально гомологи метана исследованы в составе газов метановой зоны углей Донбасса. Как отмечалось выше, в составе газов углей установлены гомологи метана (от этана до гептана) с преобладанием этана и пропана. Более высокомолекулярные гомологи не являются характерными и обязательными компонентами (табл. 3).

Таблица 3 Компонентный состав гомологов метана в угольных газах метановой зоны (метаморфогенной группы по Б.М. Косенко, М.Л. Левенштейну, 1968)

Компонентый	Содержание, % к общему объему газа	Всего проанализировано проб	Количество проб, в которых выявлены компоненты	Частота встречаемости компонента, %
$C_2H_6$	0,10-8,52 (cp. 1,982)	114	114	100,0
$C_3H_8$	0,05-2,90 (cp. 0,576)	114	114	100,0
$C_4H_{10}$	0,0-1,40 (cp. 0,184)	114	85	74,6
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,0-0,64 (cp. 0,070)	114	58	50,9
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,0-0,43 (cp. 0,020)	114	6	5,3

Зона метановых газов распространяется на несколько градаций катагенеза углей. В связи с этим представляет интерес приуроченность гомологов метана к различным градациям катагенеза.

Из работ Л.А. Трофимова [Трофимов, 1972] следует, что с возрастанием степени преобразованности углей доля высокомолекулярных гомологов метана уменьшается и уже в

газах углей градаций  $AK_1$ - $AK_2$  (Т- $\Pi A$ ) гомологи метана представлены этаном и пропаном, на градации  $AK_{3-4}$  (A) — только этаном, редко пропаном. В газах высокометаморфизованных антрацитов (суперантрацитов) гомологи метана отсутствуют. Максимальное содержание последних (% об. на сумму газа) приурочено к газам углей градации  $MK_4$  (K). Максимальное содержание пропана, бугана и пентана (% на сумму гомологов) приурочено к градациям углей  $MK_4$  (K),  $MK_5$  (C) и  $AK_1$  (C) соответственно. Подобное распределение гомологов метана, несомненно, свидетельствует об образовании их в процессе углефикации C углей (табл. 4).

Таблица 4 Содержание гомологов метана в газах углей различных градаций катагенеза [Трофимов, 1972]

[150411105, 1572]						
Градации	% на общий	% на сумму гомологов метана			Количество	
катагенеза	объем газа	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$	анализов
МК <sub>1</sub> (Д)	1,17	87,32	9,61	3,07	-	6
$MK_4(K)$	2,20	55,22	39,56	4,35	0,87	85
MK <sub>5</sub> (OC)	0,34	76,47	17,65	5,87	0,01	26
$AK_1(T)$	0,36	86,11	8,33	2,78	2,78	60
$AK_2 (\Pi A)$	0,93	89,25	9,68	1,70	-	27
AK <sub>3-4</sub> (A)	0,18	83,33	16,67	-	-	36

Исследованию содержания, распределения и генезиса водорода, сероводорода, окиси углерода и группы инертных газов уделяется гораздо меньше внимания. Имеющийся фактический материал не позволяет детально рассмотреть эти вопросы.

### Современная газоносность углей Донбасса и динамика изменения ее с возрастанием степени катагенеза

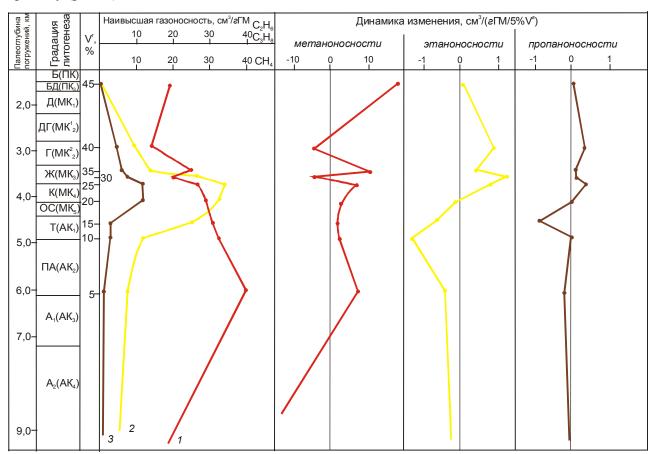
Современная газонасыщенность угольных пластов служит предметом исследования самостоятельной проблемы с обширным кругом специальных вопросов – проблемы изучения газоносности угольных месторождений.

Совершенно очевидно, что по современной газонасыщенности угольных пластов никоим образом нельзя судить о первоначальном количестве генерирующихся в процессе катагенеза ОВ углей газов. Однако по закономерностям изменения газоносности в зависимости от степени катагенеза углей можно судить о генерации газов. По существующим представлениям современная газоносность угольных пластов зависит от геологической и тектонической обстановки в бассейне, от состояния поровой системы угля,

его влажности, сорбционной способности к различным газам, от температуры и давления в угольных пластах. Очевидно, что количество и состав первоначально генерированных углями газов имели немаловажное значение в обеспечении современной газоносности.

Из работ этого направления наибольший интерес для нас представляла работа Б.М. Косенко [Косенко, 1969] о содержании метана и его гомологов в каменных углях и антрацитах Донбасса. В ней рассмотрено изменение средней и максимальной газоносности углей градаций  $MK_1$ - $AK_4$  (Д-A) в зависимости от выхода летучих ( $V^{\Gamma}$ ) и современной глубины залегания угольных пластов.

Мы воспользовались данными Б.М. Косенко по максимальной газоносности углей Донбасса и рассмотрели изменение ее согласно схеме глубинной зональности метаморфизма углей М.Л. Левинштейна [Особенности преобразования..., 1970]. Это позволило выявить зоны глубин и градации катагенеза, отвечающие наивысшей газоносности по метану, этану и пропану (рис. 2).



Кривые: 1 - метаноносность; 2 - этаноносность; 3 - пропаноносность

Рис. 2. Наивысшая газоносность и динамика изменения ее в метаморфическом ряду углей Донбасса [Косенко, 1969]

Согласно выполненным построениям, максимальной метаноносностью характеризуются угли градации  $AK_2$  (ПА) в зоне палеоглубин погружения 5-6 км.

Максимальные этаноносность и пропаноносность приурочены к градациям катагенеза  $MK_3$ - $MK_4$  (Ж-K), к глубинам 3,5 –4,5 км. Б.М. Косенко более четко выделяет градации катагенеза, к которым приурочены максимальные значения этих величин –  $MK_4$  (K) – для этаноносности,  $MK_3$  (K) – для пропаноносности. В нашем варианте перенесение данных на обобщенную схему глубинной зональности, возможно, и внесло в отношении этих компонентов некоторую неопределенность. Кривые на рис. 2 фиксируют величину суммарной газоносности по каждому компоненту. Мы сочли целесообразным рассмотреть динамику изменения газоносности углей при уменьшении в них содержания летучих ( $V^{\Gamma}$ ) на 5%. Поскольку, как указывалось выше, газонасыщенность углей является функцией многих переменных, градиент изменения газоносности фиксирует итоговый результат происшедших процессов. Согласно рис. 2 содержание метана в углях резко снижается до начала градации  $MK_2$  ( $\Gamma$ , палеоглубина 3,0 км), затем становится очень неустойчивым до начала градации  $MK_4$  (K). Градиент изменения метаноносности в этой зоне неоднократно меняет свой знак. Начиная с градации катагенеза  $MK_4$  (K) метаноносность в углях возрастает, проходит через максимум на глубине около 6,0 км и затем резко снижается.

Изменение содержания этана и пропана носит иной характер, чем изменение содержания метана. До градации  $MK_5$  (ОС, палеоглубина 4,2 км) градиенты имеют положительное значение, т.е. с определенной интенсивностью в интервале этих глубин наблюдается возрастание этано- и пропаноносности углей. Максимальное значение градиента фиксируется на градации катагенеза  $MK_3$  (Ж, палеоглубина 3,6 км). На глубинах свыше 4,2 км градиенты приобретают отрицательное значение, что свидетельствует о потере углями этана и пропана. Таким образом, динамика изменения газоносности углей показала, что основные количества этана и пропана находятся в углях градаций  $MK_2$ – $MK_4$  ( $\Gamma$ –K), в интервале палеоглубин погружения 3,0 – 4,0 км. Метан приурочен к углям градаций  $AK_1$  –  $AK_3$  (T – A), к интервалу палеоглубин 4,0 – 6,0 км. На основании этого можно предположительно наметить области генерации этих газов при углефикации OB углей. Однако, о первоначально генерирующемся количестве газов на основании этих данных, как отмечено выше, говорить не приходится.

## Оценка масштабов генерации газов при углефикации органического вещества гумусовых углей

О первоначальных объемах генерированных в процессе углефикации газов можно судить лишь на основе теоретических расчетов.

Гумусовые угли, в том числе и угли Донбасса, служили прекрасным природным объектом для проведения подобного рода расчетов. Из всех существующих методик расчета [Pattesky, 1926; Mott, 1943; Веселовский, 1955; Панов, 1959; Juntgen, Karweil, 1966] наиболее логически обоснованными оказались метод расчета В.А. Успенского [Успенского, 1954] и метод В.Ф. Линецкого (1962). Первый позволяет провести балансовые расчеты количества и состава газов, генерирующихся в процессе углефикации ОВ гумусовых углей; второй – оценить суммарную потерю массы углей по снижению выхода летучих (V<sup>r</sup>) в процессе углефикации.

Нами были проведены балансовые расчеты масштабов генерации газов ОВ гумусовых углей в процессе углефикации [Рогозина, Неручев, Успенский, 1974]. Материалом для расчетов послужили данные Н.А. Летушовой (1965) по элементному составу углей Донбасса. Они были дополнены данными М.В. Богдановой по элементному составу бурых углей, наиболее близких по своему петрографическому составу и исходному материалу углям Донбасса [Богданова, 1956]. Данные по элементному составу торфа были заимствованы из работ В.А. Успенского [Успенский, 1954] и В.В. Кирюкова [Кирюков, 1976].

В общей сложности было обобщено более 200 анализов элементного состава гумусового ОВ. Обобщение фактического материала было строго увязано со шкалой глубинной зональности метаморфизма углей Донбасса [Особенности преобразования..., 1970]. Палеоглубины залегания бурых углей были восстановлены С.Г. Неручевым [Рогозина, Неручев, Успенский, 1974]. Это позволило нам проследить изменение элементного состава ОВ гумусовых углей с возрастанием глубины погружения и наметить уровни глубин, на которых содержание углерода в ОВ ( $C^{\Gamma}$ ) возрастало в среднем на 2%. В соответствии с  $C^{\Gamma}$  на этих уровнях был приведен весь элементный состав углей и значения  $V^{\Gamma}$ . Всего было выделено 17 уровней изменения элементного состава гумусового ОВ, за 18-й уровень был взят углерод ( $C^{\Gamma} = 100\%$ ). Изменение элементного состава ОВ углей было охарактеризовано в диапазоне градаций катагенеза торф –углерод, в диапазоне глубин погружения 0,0 – свыше 9,0 км.

Расчет летучих продуктов углефикации проводился по методике В.А. Успенского [Успенский, 1954]. Основным условием работы системы балансовых уравнений В.А. Успенского является автономность процесса преобразования ОВ углей. Особенности генезиса гумусовых углей определили выбор продуктов генерации при проведении балансовых расчетов. По В.А. Успенскому, потеря основных элементов (С, H, N, S, O) органической массой угля связана с образованием метана, двуокиси углерода, сероводорода,

аммиака и воды. Битумоиды в системе балансовых уравнений не учтены, поскольку их количество, генерирующееся на определенных этапах катагенеза, невелико и в силу затрудненности миграции они, в основном, остаются на месте образования. Методика анализа углей предусматривает определение их элементного состава без предварительной экстракции битумоидов, тем самым учитывается долевое участие последних в составе материнского вещества углей.

В результате проведенных расчетов было установлено, что на пути перехода торфа в графит гумусовое ОВ теряет 62,8% своей массы, при этом на долю двуокиси углерода приходится 31,2%, метана -15,8%, воды -9,2%.

Для решения вопросов о зональности процесса газообразования и выявления интервалов глубин с наиболее интенсивной генерацией, в первую очередь, углеводородных газов (в данном случае — метана) анализ и интерпретация полученных данных проводились в соответствии с глубинной шкалой погружения отложений. В соответствии с ней были приведены шкала катагенеза OB и шкала изменения значений  $C^{\Gamma}$ .

Вначале динамика генерации продуктов преобразования ОВ углей была рассмотрена при погружении отложении на 0,5-километровый интервал (рис. 3).

Такая интерпретация результатов расчета позволила получить достаточно четкое представление и неравномерности процесса газообразования и выделить интервалы глубин с различной интенсивностью генерации продуктов преобразования. Однако, было обращено внимание на изменение значения  $C^{\Gamma}$  с глубиной погружения отложений: на начальных стадиях и в интервале глубин 2–4 км происходит интенсивное обуглероживание ОВ и на интервал 0,5 км приходится несколько градаций значения  $C^{\Gamma}$ . В связи с этим мы сочли целесообразным рассмотреть динамику газообразования при возрастании глубины погружения отложений на 0,1 км (рис. 4).

Принципиально картина не изменилась, однако более четко выявились интервалы глубин с различной интенсивностью генерации газов и воды.

Проведенные расчеты дали большой фактический материал, позволивший подойти к решению ряда вопросов геохимии газов угольных месторождений. Так, на каждом уровне глубины было определено соотношение между генерированными компонентами и на основе этого составлено представление о теоретической глубинной зональности газов. Для этого весовые проценты были переведены в объемные единицы генерированных в расчете на ОВ газов, затем рассчитан в объемных процентах их состав. Последующая привязка поученных данных к глубинной шкале и дала возможность обосновать и проследить схему

вертикальной зональности газов, образующихся в процессе углефикации ОВ гумусовых углей (рис. 5). Нарастание в составе газов метана приводит к смене с глубиной погружения зоны углекислых газов на зону метановых. Резкая смена происходит на градации катагенеза МК<sub>4</sub> (К, палеоглубина погружения 3,8 км), содержание двуокиси углерода в составе газов снижается до 3,6 об.% и в дальнейшем не превышает 5,7 об.%.

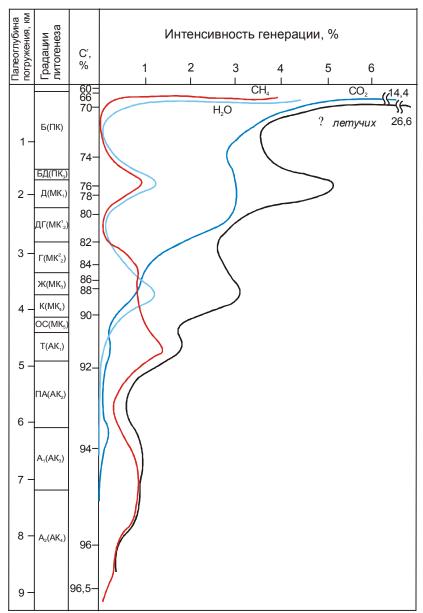


Рис. 3. Интенсивность генерации летучих продуктов OB гумусовых углей в процессе катагенеза (% на OB с Cr =58,87% при возрастании глубины погружения отложений на 0,5 км)

На последующих за  $MK_4$  градациях катагенеза начинается зона метановых газов, содержание метана в ней колеблется в пределах 75,0 -92,0 об.%. Только при переходе к чистому углероду ( $C^{\Gamma} = 100\%$ ) по теоретическим расчетам содержание метана в составе газов

снижается до 67,1 об.% за счет образования значительных объемов аммиака (азота) и сероводорода.

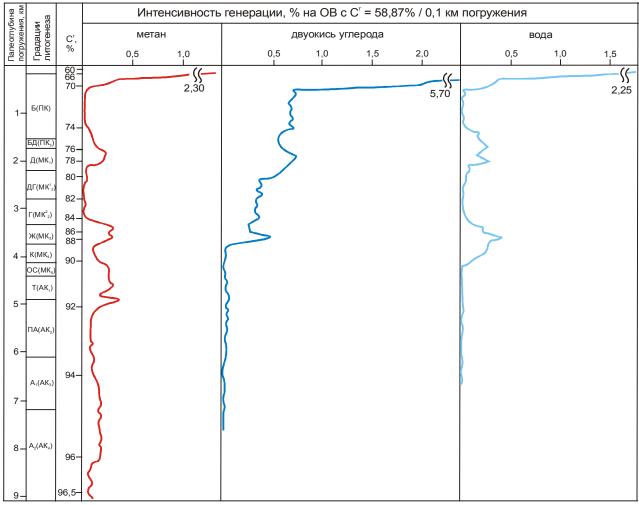


Рис. 4. Интенсивность генерации метана, двуокиси углерода и воды ОВ гумусовых углей в процессе катагенеза (% вес. на исходное ОВ с Сг=58,87% при возрастании глубины погружения отложений на 0,1 км)

Содержание азота (в форме аммиака) изменяется в пределах 0,0 –26,3 об.% и определенной закономерности в распределении его по глубине не наблюдается. Максимальное содержание приурочено к диагенетическому этапу преобразования ОВ (до глубины 0,2 км), к градациям мезокатагенеза МК<sub>3</sub>-МК<sub>4</sub> (Ж – К, палеоглубина 3,6 –4,0 км) и к глубоким зонам апокатагенеза. В остальных же случаях содержание аммиака не превышает 11,3 об.%. В расчете на азот это составляет 9,3 об.%, в максимальном варианте – 21,7 об.%.

Расчеты показали, что пренебрегать «безаргоновым» азотом, как продуктом катагенетического преобразования гумусового ОВ, не следует, поскольку на определенных этапах катагенеза доля его в составе генерирующихся газов значительна.

Для сероводорода также характерна неравномерная генерация по глубине погружения отложений.

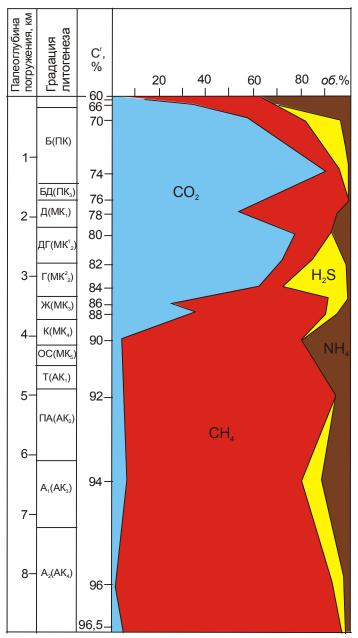


Рис. 5 Глубинная зональность генерации газов OB гумусовых углей в процессе катагенеза (по данным теоретических балансовых расчетов)

Теоретически рассчитанная вертикальная зональность хорошо согласуется с установленной экспериментально для подавляющего большинства угольных месторождений глубинной газовой зональностью. Для последней, как отмечалось выше, выделена зона выветривания, включающая три газовых зоны — углекисло-азотных, азотных и азотнометановых газов. Следует также заметить, что фактическая газовая зональность, как правило, к глубинам погружения не привязана, иногда указываются современные границы начала зоны метановых газов.

Установленная теоретически вертикальная зональность по метану находит, в определенной мере, свое отражение и в закономерностях распределения современной

газоносности углей (рис. 2). При этом нельзя забывать, что современная газонасыщенность углей является результирующим итогом двух основных процессов — генерации и миграции газов.

Первый максимум в содержании метана в углях отмечен Б.М. Косенко при  $V^r = 35\%$  (градация катагенеза  $MK_3$ ). В пределах этой же градации катагенеза по нашим расчетным данным отмечено увеличение метана в составе генерирующихся газов. Начало зоны генерации метановых газов, согласно нашим данным, установлено на градации катагенеза  $MK_4$ . Современная метанонасыщенность углей вновь начинает нарастать при  $V^r = 25\%$  (градация катагенеза  $MK_4$ ) и становится максимальной при  $V^r = 5\%$  (граница градаций  $AK_2 - AK_3$ ), в зоне метановых газов. Миграционный эффект, несомненно, сказывается на некотором смещении положения максимума современной метаноносности.

Проведенные расчеты масштабов генерации газов не позволили дифференцировать углеводородную составляющую и в связи с этим проследить в теоретической вертикальной зональности газов распределение гомологов метана. Можно только отметить, что максимум этано- и пропаноносности (рис. 2) приурочен к первому теоретически рассчитанному возрастанию содержания метана (об.%) в составе генерирующихся газов (градация катагенеза МК<sub>2</sub> –МК<sub>3</sub>, глубина погружения 3,2 –3,5 км). Незначительный интервал глубин (0,3 км), к которому приурочены этано- и пропаноносность, и низкое содержание этана (до 2%), пропана (до 0,6%) и последующих гомологов метана (до 0,3%) в составе угольных газов свидетельствует о том, что гомологи метана, как и битумоиды, не являются значимыми компонентами при катагенезе гумусового ОВ. Катагенетическое преобразование его сопровождается метаном.

В свое время [Рогозина, Неручев, Успенский, 1974] мы достаточно подробно рассмотрели количественную сторону генерации метана и двуокиси углерода в зависимости от глубины погружения отложений. Была установлена неравномерность протекания этого процесса, были выделены этапы повышенной интенсивности генерации метана на фоне затухающей интенсивности генерации двуокиси углерода. Было установлено, что в зоне катагенеза максимальная интенсивность генерации метана наблюдается на градациях катагенеза МК<sub>4</sub> –АК<sub>1</sub> в интервале глубин 3,6 –5,0 км и, что это обусловлено проявлением главной фазы газообразования (ГФГ). В табл. 5 представлены общая потеря массы и количество генерированного метана органическим веществом гумусовых углей в процессе катагенеза.

Как следует из табл. 5, ОВ гумусовых углей в процессе катагенеза (от начала ПК<sub>3</sub> до начала АК<sub>4</sub>) теряет 42,87% своей массы, из них 11,09% в форме СН<sub>4</sub>. При переходе к объему генерированного метана это соответствует 15,53 литра (при нормальных условиях давления и температуры).

Таблица 5 Общая потеря массы и масштабы генерации метана при катагенезе ОВ гумусовых углей

От начала катагенеза	Вес на ОВ нача.	Объем СН4,		
(ПК) до начала градации:	общая потеря массы	CH <sub>4</sub>	л/100 г ОВ начала катагенеза	
БД (ПК <sub>1</sub> )	11,78	0,43	0,60	
Д (МК <sub>1</sub> )	13,87	0,83	1,16	
ДГ (MK <sub>2</sub> )	20,54	1,76	2,46	
$\Gamma(MK_2^2)$	24,54	1,90	2,66	
Ж (МК <sub>3</sub> )	28,06	2,28	3,19	
K (MK <sub>4</sub> )	32,59	3,68	5,15	
OC (MK <sub>5</sub> )	34,61	4,35	6,09	
$T(AK_1)$	36,05	5,15	7,21	
$\Pi A (AK_2)$	38,18	6,95	9,73	
A <sub>1</sub> (AK <sub>3</sub> )	40,96	8,88	12,43	
$A_2 (AK_4)$	42,87	11,09	15,53	

Кроме представления об общей картине образования метана, эти данные являются основой при оценке прогнозных запасов газов в отложениях, содержащих, преимущественно, гумусовое органическое вещество, и при оценке степени безопасности работ в угольных шахтах.

### Связь характера газообразования с изменением основных структурных параметров органического вещества гумусовых углей

Проведенные теоретические расчеты показали, насколько неравномерно происходит генерация газов при катагенезе ОВ гумусовых углей. Достаточно отчетливо выделяются этапы повышенной генерации метана на фоне затухающей интенсивности генерации двуокиси углерода. Неравномерно происходит и генерация аммиака, сероводорода и воды. Установленные закономерности генерации газов и воды были рассмотрены на фоне изменения основных структурных параметров ОВ углей.

К ним, в первую очередь, относится элементный состав. Именно изменение его в процессе катагенеза позволило оценить количество и состав генерирующихся продуктов. Был проведен расчет абсолютной потери углеобразующих элементов в грамм-атомах на каждом расчетном уровне относительно ОВ с С<sup>г</sup> = 58,87%. Первая попытка увязать эти явления показала, что наиболее резко и крайне неравномерно на усиление факторов катагенеза реагирует в составе ОВ водород. Этапы наибольшей убыли его совпадают с максимальной потерей углерода. Достаточно информативными оказались атомные отношения Н/С и О/С. С глубиной погружения отложений, начиная с градации катагенеза МК3, величина отношения О/С(ат) уменьшается, а величина отношения Н/С(ат), наоборот, – возрастает.

Таким образом, по изменению элементного состава углей в процессе катагенеза в самом общем виде была представлена суть происходящих процессов [Этапы газообразования..., 1977].

Детализировать эту картину удалось при исследовании поведения в процессе катагенеза отдельных структурных элементов материнского вещества углей, в частности функциональных групп.

О.А. Радченко [Радченко, Рогозина, 1975] был обобщен обширный литературный материал по содержанию кислородосодержащих функциональных групп в гелитолитовых По разностях углей разных градациях катагенеза. изменению функциональных групп учитывалась убыль элементов в ОВ. Потеря массы контролировалась также по изменению элементного состава углей. В работе отмечалось, что в ряде случаев учтенная по функциональным группам потеря элементов была значительно ниже, чем потеря массы, контролируемая элементным составом угля. Дальнейшее сопоставление динамики убыли кислорода и его форм в процессе катагенеза с динамикой генерации газов и воды позволило нам совместно с О.А. Радченко высказать ряд положений, освещающих в какой-то мере механизм газообразования и изменения структуры ОВ углей [Радченко, Рогозина, 1975; Газообразование при катагенезе..., 1983] При этом были использованы обширные публикации по вопросу изменения структуры углей в процессе углефикации [Van Krevelen, 1960; Радченко, 1969; Гаврилова, 1962; Mazudar, 1972;. Барышев, 1974; Силина, Сарбеева, 1978 и др.].

В результате проведенных исследований установлено, что повышенная интенсивность генерации газов и воды приурочена в этапам коренной перестройки молекулярной структуры ОВ углей. Выделено пять этапов повышенной интенсивности генерации метана —

биохимический этап преобразования OB, этап перехода бурых в каменные, этап «углефикационного скачка» и последующие два этапа, знаменующие переход каменных углей в полуантрациты и в дальнейшем – в антрациты.

Между этими этапами интенсивность генерации метана снижается до минимальных значений. Каждый из этапов повышенной генерации метана обусловлен определенными термобарическими условиями и определенным, действующим в этих условиях, механизмом протекания процессов преобразования ОВ углей.

Этап повышенной генерации метана на градациях катагенеза  $MK_5$  – начало  $AK_2$  (ОС – начало  $\Pi A$ ) выделен как главная фаза газообразования [Рогозина, Неручев, Успенский, 1974]. Из всех катагенетических этапов этот этап характеризуется максимальной генерацией матана (0,25 –0,38% вес. от OB с  $C^r$  = 58,87 при изменении глубины погружения отложений на 0,1 км). На этом этапе метан составляет от общей потери массы 76,9 вес.%, а в расчете на объем газа – 90 об.%. Такой ход процесса газообразования обеспечен потерей OB водорода, вследствие отщепления  $CH_3$ -групп и дегидрирования ароматических структур. Таким образом,  $\Gamma \Phi \Gamma$  подготовлена всем ходом катагенетической истории преобразования OB и является неизбежным и логическим развитием этого процесса.

В заключение к вышеизложенному можно добавить следующее. Сопоставление результатов теоретических балансовых расчетов с составом газов и газоносностью угольных месторождений, с одной стороны, и закономерностями изменения структуры углей, с другой стороны, позволило создать детальную и логически непротиворечивую модель генерации газов при катагенезе гумусового органического вещества. Она была апробирована при решении вопросов геохимии ОВ, газов, при прогнозной оценке нефтегазоносности отложений с преимущественно гумусовым ОВ. Рассчитанные масштабы генерации метана при катагенезе ОВ углей могут служить основой при оценке степени безопасности работ в угольных шахтах.

Согласно проведенным расчетам, начало зоны метановых газов приурочено к градациям катагенеза конец  $MK_2$  — начало  $MK_3$  (конец  $\Gamma$  — начало  $\mathcal{K}$ ). Максимальная интенсивность генерации метана в этой зоне установлена на градациях катагенеза  $MK_4$ - $AK_1$  ( $\mathcal{K}$  —  $\mathcal{T}$ ). Разработка угольных пластов, находящихся в метановой зоне, как известно, связана с повышенной взрывоопасностью. Но особое внимание необходимо уделять разработке угольных пластов с жирными и коксовыми углями. Именно к этим маркам углей, согласно исследованиям Б.М. Косенко, приурочена максимальная пропаноносность ( $\mathcal{K}$ ) и

этаноносность (К). Содержание водорода в составе газов метановой зоны изменяется в пределах 0,0 –(10,0-18.4) об.%.

По современным представлениям, как указывалось выше, современная газоносность угольных пластов зависит от геологической и тектонической обстановки в бассейне, от состояния поровой системы угля, его влажности, сорбционной способности к различным газам, от давления и температуры угольных пластов. Из изложенного выше следует, что необходим комплексный подход к оценке степени безопасности работ в угольных шахтах.

### Литература

*Барышев В.И.* Изменение элементного состава гумолитов в процессе углефикации // Химия твердого топлива, 1974. - № 5. - С. 47 – 52.

*Богданова М.В.* Химические особенности и генезис бурых углей Казахстана. М. –Л.: Недра, 1956. - 164 с.

*Букин И.В., Пащаева М.А.* Условия образования и распределения тяжелых углеводородных газов в угольных пластах // Геология и геофизика, 1971. - № 12. - С. 125 - 130.

Bеселовский B.C. Химическая природа горючих ископаемых // Известия АН СССР, 1955. - 424 с.

*Гаврилова О.И.* Химическая характеристика изменения витренов и фюзенов метаморфического ряда углей Донбасса // Труды лаборатории геологии угля АН СССР. Изд. АН СССР, вып. 16, 1962. - С. 173 – 196.

Газообразование при катагенезе органического вещества осадочных пород /Ред. С.Г. Неручев. - Л.: Недра, 1983. - 164 с.

Загибайло В.Е., Широков А.З. Проблемы геологии газов угольных месторождений (на примере западных и юго-западных районов Донецкого бассейна). - Киев: Наукова Думка, 1972. - 172 с.

Зимаков Б.М. Газоносность Печорского бассейна // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 3. - М.: Наука, 1965. - С. 210-230.

Зимаков Б.М. О влиянии степени метаморфизма углей на природную газоносность угольных пластов Печорского бассейна // Материалы по геологии и полезным ископаемым северо-востока Европейской части СССР. Вып. IV. - М.: Недра, 1965. - С. 55 – 61.

Кирюков В.В. Буроугольная стадия углеобразования. - Л.: изд. ЛГУ, 1976. - 182 с.

Косенко Б.М. Изменение содержания метана и высших углеводородов в каменных углях и антрацитах Донбасса // Геология угольных месторождений. Материалы III Всесоюзного совещания по твердым горючим ископаемым. Т. 1. - М.: Наука, 1969. - С. 129 – 135.

Косенко Б.М., Левенштейн Л.М. О возможности образования промышленных месторождений за счет метаморфогенных газов угленосных толщ (на примере Восточно-Украинского нефтегазоносного бассейна) // Материалы по геологии Донецкого бассейна. Первая геологическая конференция памяти Л.И. Латугина (июль 1964). - М.: Недра, 1968. - С. 100-107.

*Кравцов А.И.* О геохимии природных газов // Труды МГРИ. Т. XXXIII, 1958. - С. 101-106.

*Кравцов А.И.* Геология и геохимия природных газов угольных месторождений // Осадконакопление и генезис углей карбона СССР. - М.: Наука, 1971. - С. 276.

*Ласточкин В.А.* Газовая зональность Челябинского угольного бассейна // Труды Свердловского института, вып. 45, 1964. - С. 113 - 120.

*Лидин Г.Д.* Зональное рапределение природных газов в Донбассе // Известия АН СССР ОТН, № 6, 1964. - С. 337 -345.

Лидин Г.Д. Учение о газах угольных месторождений СССР. - М., 1968. - 30 с.

 $\mathit{Лидин}\ \Gamma.\mathcal{A}$ . К вопросу изучения газоносности Донбасса // Проблемы глубинной геологии Донецкого бассейна. - К., 1976. - С. 101-108.

Особенности преобразования органического вещества на поздних стадиях литогенеза (катагенез, метагенез) / М.Л. Левенштейн, М.В. Голицин, Э.М. Пах, Н.В. Иванов // Тез. докладов IV угольного совещания «Угольные формации и их генезис». - М., 1970. - С. 81 – 87.

Панов Н.И. Характеристика процесса преобразования материнского вещества в современные горючие ископаемые и связь этих характеристик с основными свойствами горючих ископаемых // Генезис твердых горючих ископаемых. - М.: Изд. АН СССР, 1959. - С. 268 –294.

*Петросян А.Э., Лидин Г.Д., Дмитриев А.М., Куликова Н.Н.* Закономерности распределения метана в угольных месторождениях - М.: Наука, 1973. - 148 с.

Радченко О.А. Закономерности изменениия экстракционной характеристики каменных углей в процессе метаморфизма // Известия АН СССР ОТН металлургия и топливо, № 4, 1960. - C. 160 - 169.

Радченко О.А. Об особенностях химического преобразования ископаемого ОВ различного генетического типа в процессе углефикации (в связи с проблемой генезиса нефти) // Химия твердого топлива, № 1, 1969. - С. 65 - 71.

Радченко О.А., Рогозина Е.А. О соотношениях в изменении функциональных групп и летучих продуктов углефикации гумусовых углей // Химия твердого топлива. № 3, 1975. - С. 3-14.

Рогозина Е.А., Неручев С.Г., Успенский В.А. О месте и условиях проявления главной фазы газообразования в процессе погружения осадков //Известия АН СССР, сер. геол., № 9, 1974. - С. 124 - 132.

Сивак А.С. Газоносность угленосных отложений Норильского района // Труды НИИГА, вып. 121, 1962. - С. 96 – 102.

Cилина  $H.\Pi$ ., Cарбеева J.U. Роль диагенетических условий в формировании битумоидов гумусовых углей //Рассеянное органическое вещество на разных этапах литогенеза осадков и процессы нефтегазообразования. - J., 1978. - J. - J.

 $Трофимов \ Л.А.$  О тяжелых углеводородах в угольных газах восточной части Донбасса // Геологическое строение Ростовской и сопредельных областей. - Ростов: Изд. Ростовского унта, 1972. - С. 71 – 77.

*Успенский В.А.* Опыт материального баланса процессов, происходящих при метаморфизме угольных пластов // Известия АН СССР, сер. геол., № 6, 1954. - С. 94 -101.

Этапы газообразования и их влияние на распределение нефти и газа /Е.А.Рогозина, В.Д. Наливкин, С.Г. Неручев, О.А. Радченко, В.А. Успенский // Генезис углеводородных газов и формирование месторождений. - М.: Наука, 1977. - С. 36 –43.

*Juntgen H., Karweil J.* Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflozen // Erdol und Kohle I. - v. 19, N 4. - s. 251 – 258. II, 1966. - v.19, N 5. - s. 339 – 344.

*Mazumdar B.K.* Hydrogen in coal: Part 1. Genetic and structural development //Fuel, 1972. - v. 51. - P. 284 – 289.

Mott R.A. The origin and composition of coals // Fuel, 1943. - v. XXII, N 1. - P. 20-26.

Pattesky K. Die Geologie der in Kohlengebirge anstretenden Gase // Gluckauf, 1926. - N 49. - s. 1609 – 1621.

Van Krevelen D. W. Earth // Sciences, 1963. - v. 16. - P.6.

Рецензент: Якуцени Вера Прокофьевна, доктор геолого-минералогических наук, профессор

#### Rogozina E.A.

All Russia Petroleum Research Exploration Institute (VNIGRI), St. Petersburg, Russia ins@vnigri.spb.su

### COMPOSITION, ZONING AND SCALES OF GAS GENERATION DURING THE KATAGENESIS OF ORGANIC MATTER OF HUMIC COALS

The history of developing the model of gas generation during the katagenesis of organic matter of humic coals (the diapason of katagenesis gradations: peat – graphite; the depth of subsidence of deposits – to 9.0 km) is considered. The results of theoretical balance calculations of the scales and dynamics of gas generation have been correlated with the regularities of changing the structure of coals during katagenesis, with gas zoning and with the present gas potential of coal fields.

Particular attention has been given to the regularities of methane generation. In accordance with the calculations, in transforming peat to graphite organic matter loses 62.8% of its mass, of them a share of methane comprises 15.8 wt. %. Five stages of increased generation of methane are established – biochemical, transformation of brown coals to hard coals, "carbonification leap", transformation of hard coals to semi-anthracites and then - to anthracites. The developed model doesn't only reconstruct the general picture of gas generation but also forms the basis in estimating the forecast reserves of gas in deposits mainly with humic organic matter and in estimating the degree of work safety in coal mines.

**Key words:** organic matter, humic coals, katagenesis, generation, gases, main phase of gas generation.

#### References

*Baryshev V.I.* Changes of element composition of liptobiolitics during a carbonification process //Chemistry of hard fuel, №5, 1974. - P. 47-52.

Bogdanova M.V. Chemical peculiarities and genesis of brown coals, Kazakhstan. - M.-L.: Nedra, 1956. - 164 p.

Bukin I.V., Paschaeva M.A. Conditions of generation and distribution of heavy hydrocarbon gases in coaly beds // Geology and geophysics, №12, 1971. - P. 125-130.

Veselovsky V.S. Chemical nature of fuel minerals // Proceedings of AN USSR, 1955. - 424 p.

*Gavrilova O.I.* Chemical characteristic of changing the vitrains and fusains of coal metamorphic series, Donbas // Transactions of laboratory of coal geology AN USSR. Publishing house of AN USSR, issue 16, 1962. - P. 173-196.

Gas generation in katagenesis of organic matter of sedimentary rocks /Ed. S.G. Neruchev. - L.: Nedra, 1983. - 164 p.

Zagibailo V.E., Shirokov A.Z. Problems of gas geology of coal fields (Donets basin western and southwestern districts as an example). - Kiev: Naukova Dumka, 1972. - 172 p.

Regularities of methane distribution in coal fields / A.E. Petrosyan, G.D. Lidin, A.M. Dmitriev, N.N. Kulikova. - M.: Nauka, 1973. - 148 p.

Zimakov B.M. Gas potential of the Pechora basin // Geology of fields of coal and combustible shales, USSR. Vol. 3. - M.: Nauka, 1965. - P. 210-230.

Zimakov B.M. Concerning the influence of metamorphism degree of coals on natural gas potential of coal beds, Pechora basin // Materials on geology and useful minerals of the north-east of the USSR European part. Issue IV. - M.: Nedra, 1965. - P. 55-61.

Kiryukov V.V. Brown-coal stage of coal formation. - L.: Publishing house of LGU, 1976. - 182 p.

*Kosenko B.M.* Change of content of methane and high hydrocarbons in hard coals and anthracites, Donbas // Geology of coal fields. Materials of III All Union meeting on hard combustible minerals. Vol. 1. - M.: Nauka, 1969. - P. 129-135.

Kosenko B.M., Levenshtein L.M. Concerning the possibility of forming commercial fields at the expense of metamorphogenetic gases of coal-bearing strata (East-Ukraina oil-gas basin as an example) // Materials on Donets basin geology. The first geological conference of L.I. Latugin memory (July 1964). - M.: Nedra, 1968. - P. 100-107.

*Kravtsov A.I.* On geochemistry of natural gases // Transactions of MGRI. - Vol. XXXIII, 1958. - P. 101-106.

*Kravtsov A.I.* Geology and geochemistry of natural gases of coal fields //Sedimentation and genesis of Carboniferous coals, USSR. - M.: Nauka, 1971. - P. 276.

Lastochkin V.A. Gas zoning of the Chelyabinsk coal basin // Transactions of Sverdlov's institute, issue 45, 1964. - P. 113-120.

*Lidin G.D.* Zonal distribution of natural gases in Donbas // Proceedings of AN USSR OTN, №6, 1964. - P. 387-

Lidin G.D. Studies on gases of coal fields, USSR. - M., 1968. - 30 p.

*Lidin G.D.* To question of studying the gas potential of Donbas // Problems of deep geology of the Donets basin. - K., 1976. - P. 101-108.

Peculiarities of transforming organic matter at the late stages of lithogenesis (katagenesis, metagenesis) / M.L. Levenshtein, M.V. Golitsin, E.M. Pakh, N.V. Ivanov // Theses of reports of IV coal meeting "Coal formations and their genesis". - M., 1970. - P. 81-87.

*Panov N.I.* Characteristic of process of transforming source rock organic matter into modern combustible minerals and connection of these characteristics with the main properties of combustible minerals // Genesis of hard combustible minerals. - M.: publishing house of AN USSR, 1959. - P. 268-294.

*Radchenko O.A.* Regularities of changing the extraction characteristic of hard coals during metamorphism // Proceedings of AN USSR OTN metallurgy and fuel, №4, 1960. - P. 160-169.

*Radchenko O.A.* On peculiarities of chemical transforming the fossil OM of a different genetic type during carbonification process (in connection with the problem of oil genesis) // Chemistry of hard fuel,  $N_{2}1$ , 1969. - P. 65-71.

*Radchenko O.A., Rogozina E.A.* On relationships in the change of functional groups and volatile products of carbonification of humic coals // Chemistry of hard fuel, №3, 1975. - P. 3-14.

Rogozina E.A., Neruchev S.G., Uspensky V.A. On the place and conditions of manifesting the main phase of gas generation during the process of sediment subsidence // Proceedings of AN USSR, ser. geol.,  $N_{2}$ , 1974. - P. 124-132.

Sivak A.S. Gas potential of coal deposits, Norilsk district // Transactions of NIIGA, issue 121, 1962. - P. 96-102.

Silina N.P., Sarbeeva L.I. Role of diagenetic conditions in forming the bituminoids of humic coals // Dispersed organic matter at different stages of lithogenesis of sediments and the process of oil-gas generation. - L., 1978. - P. 52-64.

Trofimov L.A. On heavy hydrocarbons in coal gases of the Donbas eastern part // Geological structure of the Rostov and adjoining oblasts. - Rostov: publishing house of the Rostov University, 1972. - P. 71-77.

Uspensky V.A. Experiment of material balance of processes occurring during the metamorphism of coal beds // Proceedings of AN USSR, ser. geol., №6, 1954. - P. 94-101.

Stages of gas generation and their influence on the distribution of oil and gas / E.A. Rogozina, V.D. Nalivkin, S.G. Neruchev, O.A. Radchenko, V.A. Uspensky // Genesis of hydrocarbon gases and forming fields. - M.: Nauka, 1977. - P. 36-43.

*Juntgen H., Karweil J.* Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflozen // Erdol und Kohle I. - v. 19, N 4. - s. 251 - 258. II, 1966. - v.19, N 5. - s. 339 - 344.

*Mazumdar B.K.* Hydrogen in coal: Part 1. Genetic and structural development //Fuel, 1972. - v. 51. - P. 284 - 289.

Mott R.A. The origin and composition of coals // Fuel, 1943. - v. XXII, N 1. - P. 20-26.

Pattesky K. Die Geologie der in Kohlengebirge anftretenden Gase // Gluckauf, 1926. - N 49. - s. 1609 – 1621.

Van Krevelen D. W. Earth // Sciences, 1963. - v. 16. - P.6.