

ПОШУКОВА ГЕОХІМІЯ. ГЕОХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

УДК 553.94:550.4: 504.052

**Р.Я. БЕЛЕВЦЕВ, С.Д. СПИВАК, В.И. БЛАЖКО, Е.И. ПИТАЛЕНКО,
И.Н. БОНДАРЕНКО, Е.Е. ЛАЗАРЕНКО, Ю.Н. ДЕМИХОВ**

ТЕРМОДИНАМИКА ДИАГЕНЕЗА И КАТАГЕНЕЗА КОКСУЮЩИХСЯ УГЛЕЙ ДОНБАССА (К ПРИЧИНАМ АВАРИЙ В ГЛУБОКИХ ШАХТАХ)

На основании новых данных минералого-геохимических исследований углей и вмещающих их пород представлена термодинамическая модель диагенеза и катагенеза коксующихся углей Донбасса. Определены РТ условия минеральных равновесий в углях при диагенезе, прогрессивном и регрессивном катагенезе, оценено содержание метана и этана в газо-водных высокобарических включениях в углях. Сделан вывод о том, что причиной аварий в глубоких шахтах Донбасса является быстрое вскрытие больших масс углей при горнодобывающих работах и выделение из газо-водных включений больших объемов метана и этана, которые при слабой вентиляции образуют с воздухом горных выработок взрывоопасную газовую смесь. Рекомендованы мероприятия, снижающие опасность угледобычи коксующихся углей.

ВВЕДЕНИЕ

Углям и угленосным карбоновым толщам Донбасса, их геологии, стратиграфии, тектонике и минералогии посвящена значительная научная литература [11, 12, 16, 19]. В то же время определению физико-химических условий и термодинамике процессов углефикации не уделяется должного внимания. Мало работ посвящено термобарогеохимии углей и вмещающих пород, генетической эволюции их при диагенезе и катагенезе. Особенно важна эта информация для понимания процессов газовыделения при углефикации, т. е. при превращении торфа в бурый уголь при диагенезе, а затем в битуминозный уголь при прогрессивном катагенезе. Не менее важно исследовать газовыделение из углей при горнодобывающих работах. Эти теоретические проблемы особенно актуальны в связи с авариями в шахтах Донбасса, где добываются коксующиеся угли.

Аварии, вызванные взрывами и пожарами в глубоких шахтах Донбасса, стали угрожающе регулярными и часто сопровождаются значительными человеческими жертвами. Уже "отметились" многие шахты, но наиболее крупные аварии зафиксированы на шахте им. Засядько, где добывается коксующийся уголь с глубины 1200-1300 м. Угледобыча в этой шахте сопровождается значительными выделениями метана и даже существовала программа и технология улавливания шахтного метана как энергетического сырья. Однако экономическая потребность добычи важного для металлургии коксующегося угля марки "Ж" из мощного пласта оказалась предпочтительней.

Основная причина аварий - значительное выделение метана (выбросы) при вскрытии угля во время горнодобывающих работ. В то же время остаются невыясненными причины выделения метана. Большинство специалистов считают, что источником выбросов метана являются тектонические нарушения (сбросы), в которых скапливается глубинный газ и которые вскрывает горная лава. Эта гипотеза подтверждается некоторыми данными - неожиданными

выбросами значительных объемов метана, в которых отмечается изотопное утяжеление углерода в метане и CO₂. Например, во время одной из аварий выделилось 100 000 м³ метана за 4 ч. Хотя из угольного пласта при горных работах выделяется более 200 м³ метана в минуту, т. е. объемы, сопоставимые с аварийными. Кроме того, зоны тектонических нарушений и трещиноватости, особенно крутые сбросы, образующиеся при растягивающих напряжениях, пересекают всю угленосную толщу и должны быть скорее зонами разгрузки для газов, а не их накопления. Так обычно происходит с газами (например, с метаном и гелием) в кристаллических породах, как показали исследования по Кольской СГС [9]. Таким образом, остаются невыясненными горно-геологические и физико-химические причины значительных газовыделений на больших глубинах. Можно сделать вывод о том, что существуют две основные гипотезы бурных выделений углеводородных газов (преимущественно метана) при горных работах, что служит причиной аварий: 1 - вскрытия лавой разломов; 2 - выделение горючих газов из самих коксующихся углей.

Видимо, необходимо провести комплекс геолого-петрографических, минералогических и геохимических исследований для выяснения генетической эволюции угленосной толщи от литогенеза, диагенеза, катагенеза и до процессов разрушения углей при горных работах. Возможно, они помогут выяснить причины аварий на глубоких шахтах Донбасса и наметить мероприятия для обеспечения безопасности горных работ.

ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ УГЛЕНОСНЫХ ТОЛЩ ДОНБАССА

Судя по имеющимся геолого-петрографическим данным, коксующиеся угли Донбасса в карбоне проходили в своей генетической эволюции несколько стадий [11, 12, 17, 19] (рис. 1): 1 - образование в континентальных болотах пластов торфа; 2 - погружение торфа под толщу осадочных пород и диаге-

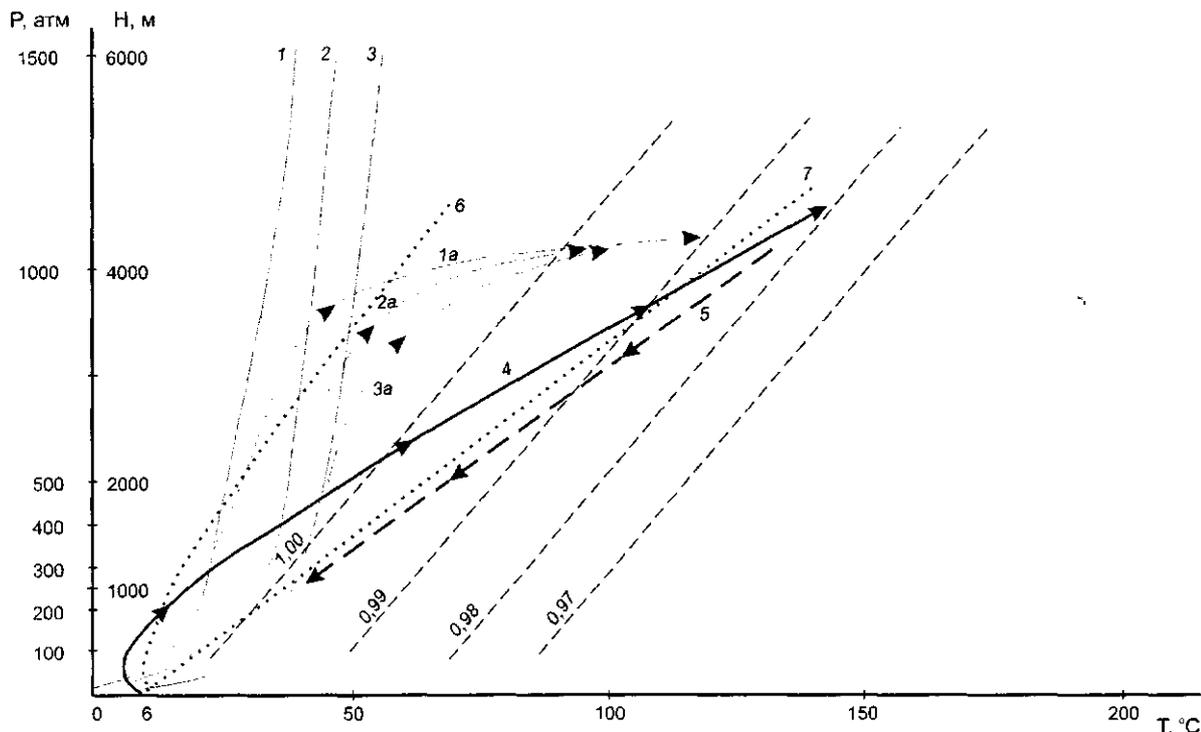


Рис. 1. Термодинамическая эволюция коксующих углей Донбасса на P - T диаграмме. P - литостатическое давление, атм.; H - мощность толщи пород угленосной толщи, м. Линии на диаграмме: 1 - равновесия метагидрата, воды и метана; 2 - равновесия этаногидрата, воды и этана; 3 - равновесия пропаногидрата, воды и пропана; 1а - изменение P - T условий в метано-водных включениях при прогрессивном катагенезе, 2а и 3а - то же для этано-водных и пропано-водных включений соответственно; 4 - предполагаемое изменение P - T условий диагенеза и прогрессивного катагенеза угленосной толщи; 5 - изменение P - T условий регрессивного катагенеза угленосной толщи; 6 - современная термограмма для докембрийского кристаллического комплекса в Кривбассе, по данным бурения КСГС [10]; 7 - современная термограмма для карбоновой угленосной толщи Донбасса [17]; 8 - кривая насыщения воды в газо-водных включениях. Характеристика линий: 1, 2 и 3 - тонкие сплошные; 1а, 2а и 3а - тонкие пунктирные со стрелками; 4 и 5 - толстые сплошные и пунктирные со стрелками; 6 и 7 - точечные; 8 - тонкая и сплошная

нез их вместе с песками, глинами, известняками, которые отлагались на морских глубинах до 400-800 м, с учетом амплитуды консолидационных подвижек [11, 12]; 3 - углефикация торфа при прогрессивном катагенезе толщи до глубины 3500-4500 м (литологическое давление ~ 1000 атм) и температуры 100-200 °С с образованием уплотняющихся битуминозных углей марки "Ж" и "К" и вмещающих их аргиллитов, песчаников и известняков; 4 - регрессивный катагенез при верхнепалеозойском подъеме и размыве угленосной толщи с уменьшением P - T параметров, образованием зон разломов, трещиноватости и жильного комплекса. Для низкотемпературных аргиллитов угленосной толщи характерен каолинит и монтмориллонит, а при повышении температуры в слюдах увеличивается содержание мусковитового компонента [12]. В составе углей при углефикации повышается содержание углерода и уменьшается содержание водорода, кислорода и азота. Средний битуминозный уголь имеет состав, %: С - 85 (53 ат. %), Н - 5,5 (42 ат. %), О - 8 (4 ат. %), N - 1,5 % (1 ат. %) [13].

В море под слоем воды в 400-800 м, при осаднении глинистых и карбонатных осадков [11], в 200-300 м под морским дном в угленосных отложениях при температуре менее 15-20 °С образуются метаногидраты, т. е. кристаллы льда, содержащие около 15 % метана [7, 8, 18, 20]. При температуре выше на 10-20 °С и том же давлении устойчивы гидраты (клатраты) этана и пропана (рис. 1), а на умеренных

и больших глубинах температура придонной воды не превышает 8-10 °С [7, 18]. Давление способствует образованию гидратов этих и других газов (CO_2 , H_2S , H_2 , N_2 , Ar) [8, 20].

В связи со значительными и частыми колебательными движениями фундамента в нижнем и среднем карбоне угленосной толщи пласты углей залегают через каждые 10-50 м, поэтому дно карбоновых морей и с ними пласты углей в Донбассе то погружались на глубину 400-800 м, то поднимались над уровнем моря и в континентальных условиях на морских осадочных породах образовывались новые торфяные болота и новые пласты углей при трансгрессиях моря. Таким образом, образовавшиеся угли длительное время находились близ морского дна при низких значениях температуры, что способствовало образованию в них гидратов газов.

РЕЗУЛЬТАТЫ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические условия процессов диагенеза, катагенеза и углефикации в карбоновых толщах Донбасса пока оценены лишь качественно, поэтому для выяснения количественных параметров термодинамической эволюции углей Донбасса были проведены следующие минералого-геохимические исследования: минералого-петрографические наблюдения; рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) пиритов и пирроотинов; на хроматографе

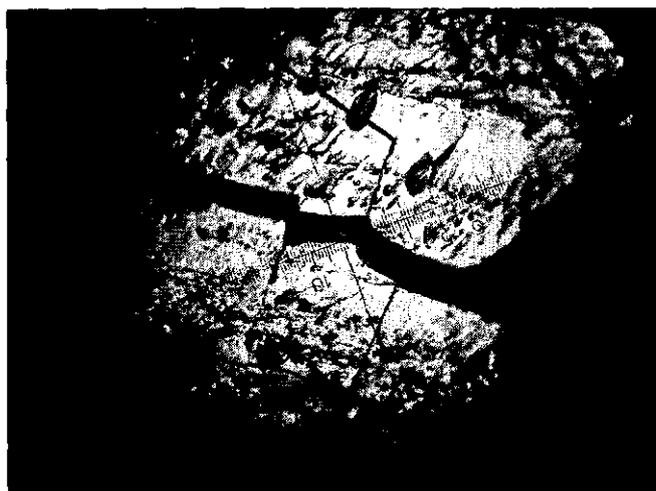


Рис. 2. Фото под бинокляром плоскости, перпендикулярной напластованию углей с гл 1250 м, шахта им. Засядько. Ув. 25 (четыре большие деления линейки равны 1 мм). В верхней части снимка в пределах светлого ("антрацитового" прослоя) расположены круглые или эллиптические сечения крупных включений (газо-водных), деформированных косыми тонкими трещинками; размер этих включений - 0,05-0,15 мм в поперечнике, площадь включений 10-20 %. В нижней части снимка расположен маломощный прослой (0,5-0,6 мм мощности), переполненный мелкими включениями (0,015-0,05 мм) округлой и неправильной формы с тонкой кливажной трещиноватостью, параллельной напластованию; включения занимают 20-30 % площади прослоя

определено газосодержание в углях и получены их декриптограммы. По данным рентгеноструктурного анализа, диагностированы минералы из аргиллитов, вмещающих угли, определен изотопный состав углерода и водорода углей. Проведен термодинамический анализ равновесий метаногидратов и метано-водных включений.

Угли обычно слоисты: в них переслаиваются "светлые" (в отраженном свете) "антрацитовые" прослои с крупными, возможно, газо-водными включениями и "темные", переполненные мелкими включениями. Это характерно для углей с глубины 1250 м из шахты им. Засядько (рис. 2). Включения составляют от 5 до 30 % объема угля. Отмечается тонкая (кливажная) трещиноватость, разбивающая включения, а

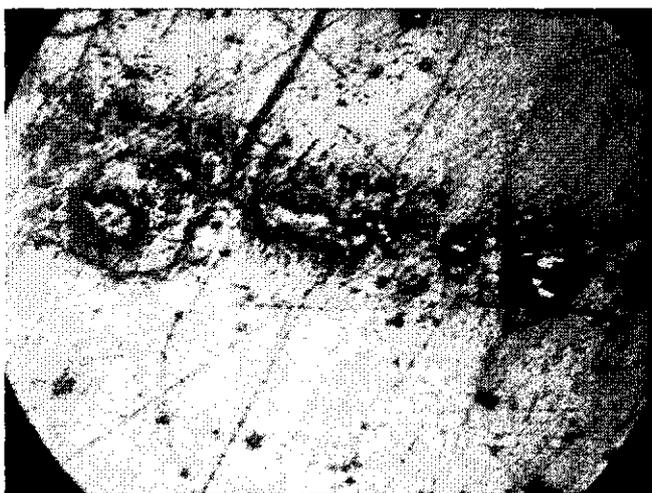


Рис. 4. Фото жилки сульфидов в угле в рудном микроскопе. Гл 1250 м, шахта им. Засядько. Ув. 50

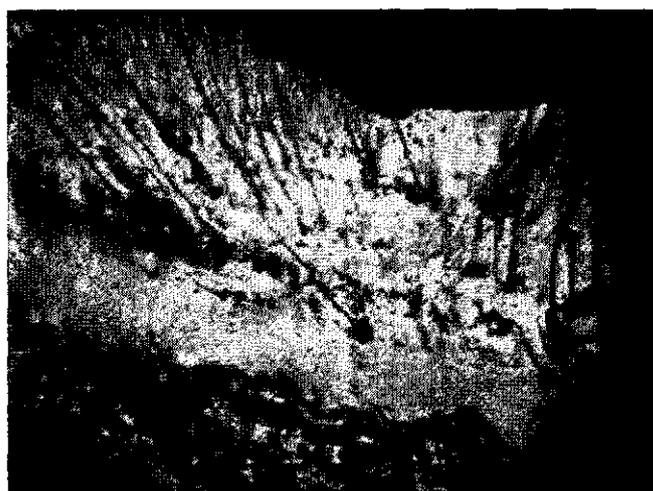


Рис. 3. Фото под рудным микроскопом плоскости, перпендикулярной напластованию углей с гл 1250 м, шахта им. Засядько. Ув. 50. От округлых включений (около 0,05 мм в поперечнике) идут изогнутые трещинки, похожие на каналы, по которым газ удалялся из включений

также неровные каналы от включений, по которым, вероятно, газ удалялся из включений (рис. 3). Уголь с глубины 1305 м из шахты им. Засядько светлый слабослоистый с редкими темными прослоями. Он близок к антрациту. Деформация газо-водных включений (рис. 2, 3) свидетельствует о значительных газовыделениях из них, прежде всего метана.

В углях нередко отмечаются тонкие прерывистые жилки сульфидов мощностью около 0,1-0,2 мм (рис. 4). Чаще всего это пириты, реже встречаются пирротины. Состав пиритов и пирротинов из углей был определен методом РСМА, аналитик И.Н. Бондаренко. Если предположить, что проанализированные сульфиды равновесны, то температура их равновесия по распределению никеля - 300 °С, а кобальта - 150 (табл. 1). Температура 150 °С - наиболее вероятная максимальная температура прогрессивного катагенеза коксующихся углей.

По данным декриптограмм угля (шахта им. Засядько, гл. 1250 м), уменьшение его веса оставило ~ 60 % до температуры 150 °С - всего около 0,01 г/г фракции более 5 мм, причем не менее половины за счет воды (рис. 5). Это свидетельствует о преобла-

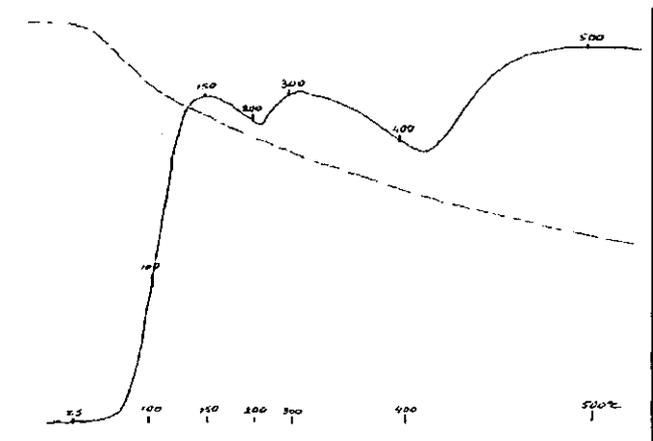


Рис. 5. Декриптограмма угля с гл 1250 м, шахта им. Засядько. Фракция - > 5 мм. Начальный вес пробы - 0,040 г, конечный после отжига (до 900 °С - 0,024 г. Потеря веса по температурным интервалам: 25-150 °С - 60 %, 200-300 °С - 4 %, 400-500 °С - 36 %

Таблиця 1. REE мінерали в ендегенних утвореннях УЩ

Мінеральний вид	Утворення	Місце знаходження	Джерело
Окси́ди			
α -ферросоніт	YNbO ₄	Лужні сієніти	Яструбецький шток
β -ферросоніт	YNbO ₄	Метасоматити	Південно-Кальчицький масив Яструбецький шток
	CeNbO ₄	Лужні сієніти	
Самарскіт	YFe ²⁺ -Nb-O...	Карбонатити	черніпівський комплекс
		Рілікієнометалеї	Зау. Приазов'я

Таблиця 2. Порівняльна характеристика промислових родовищ Zr-REE типу, генетично пов'язаних з лужними породами [19, 26]

Родовище	Місце знаходження	ZrO ₂ , %	Y ₂ O ₃ , %	Головні мінерали-концентратори REE
Азовське	Приазов'я, Україна	1,5	0,13	Бастнезит, бритоліт, аланіт
Брокмен	Австралія	1,9	0,14	Евксеніт
Пахарита	Нью Мехіко, США	1,2	0,18	Евдіаліт
Стренджлейк	Канада	3,0	0,5	Гадолініт, бастнезит, кайнозит

Таблиця 3. Изотопный состав водорода и углерода углей из шахты им. Засядько

Глубина, м	Содержание водорода, %	Среднее значение		
		изотопного состава относительно SMOW, ‰	абсолютного содержания дейтерия, ат. % или ppm	изотопного состава углерода относительно PDB $\delta^{13}\text{C}$, ‰
1250	5,04	-112	138,4	-26,9
1305	4,66	-117	137,6	-26,1

Таблиця 4. Термодинамические параметры веществ, участвующих в реакции образования метаногидратов (вода жидкая, лед, метан (газ) [15])

Формула вещества (название)	$\Delta V_k, \text{ см}^3 / \text{моль}$	ΔG_{298}	ΔG_{253}	ΔG_{273}	ΔH_{298}	$\Delta S_{298}, \text{ Дж}/(\text{град. моль})$
		кДж/моль				
H ₂ Ож (вода жидкая)	18,0	-237,18	-244,53	-241,26	-285,83	-163,26
H ₂ Ол (лед); M = 18	19,63	-236,63	-244,96	-241,26	-291,82	-185,26
Реакция(1): H ₂ Ож = H ₂ Ол; M=18	-1,63	-0,55	0,43	0	6,01	22,0
CH ₄ (метан); M = 16		-50,8	-54,34	-52,81	-74,9	-80,9

даючих потерях газов углями при їх нагріванні до температури 100-150 °С при нормальному тиску.

Содержание газов в углях определено при их нагревании в гелии (табл. 2). Главным газовым компонентом углей является вода, составляющая более половины потери веса углей при их нагревании. Довольно высокое содержание азота, CO₂ и этана, причем этана меньше в более мелкой фракции, что свидетельствует о его потере в зависимости от степени измельчения породы. Содержание метана низкое за счет его полного удаления из углей. В угле с глубины 1305 м (более антрацитовом) газовых компонентов, примерно, в два раза меньше, чем в более битуминозном угле с глубины 1250 м. Судя по этим данным, сорбция газов, особенно метана, углями была незначительной, учитывая повышенные температуры в шахтах на значительных глубинах, поскольку сорбция уменьшается с увеличением температуры.

Ю.Н. Демиховым определен изотопный состав водорода и углерода в углях шахты им. Засядько

(табл. 3). Надо отметить - обеднение более антрацитового угля с глубины 1305 м, по сравнению с битуминозным углем с глубины 1250 м, водородом, дейтерием, но обогащение изотопом ¹³C, видимо, за счет более значительных выделений метана, этана и воды с глубины 1305 м. Это происходит как при катагенезе, так и при угледобыче.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАВНОВЕСИЙ С ГАЗОГИДРАТОВ проведен на примере метаногидратов. Газогидраты представляют собой кристаллический лед, в состав которого входят газы (метан, азот, аргон, CO₂, H₂S, H₂ и др.). Например, метаногидраты имеют постоянный состав: 8[CH₄].46[H₂O] или [CH₄].5,75[H₂O], т. е. содержат 14,8 мол. % или 13,4 мас. % метана [8]. По данным экспериментов [20], температура кристаллизации метаногидратов из воды (жидкость или лед) и метана (газ) увеличивается при росте газового давления (Рфл).

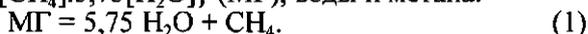
Для оценки физико-химических условий образо-

Таблица 5. Термодинамические параметры реакции метаногидрат (МГ) = вода (лед — $H_2O_{л}$ или жидкая вода — $H_2O_{ж}$) + метан (г):
 $MГ_{к} = 5,75H_2O_{(к, ж)} + CH_4(г)$ по экспериментальным [20] и расчетным данным. $\Delta S_T(2) = 344$ Дж/(град. моль);
 $\Delta H_T(2) = 87,310$ кДж/моль; $\Delta S_T MГ = -1362,8$ Дж/(град. моль); $\Delta H_T MГ = -1805,50$ кДж/моль

$T, ^\circ C$	TK	$P, атм$	$lg P_{CH_4}$ ($lg a_{CH_4}$; $\gamma_{CH_4} = 1$)	$RT \ln P_{CH_4}$, Дж/моль; ($RT \ln a_{CH_4}$; кДж/моль)	ΔV_k , Дж/ (атм. моль), ($V_{H_2O_{ж}}$, см ³ /моль)	$\Delta V_k, P$	$\Delta G_T MГ$	γ_{CH_4} ($RT \ln \gamma$ кДж/моль)	$\Delta G_T(1)$	ΔG_s	$P_{мин}$, ($H_2O_{ж} +$ $+ CH_4$), атм
-20	253	1	0	0	0	0	-1462,86	1	0	0	1
0	273	18	1,26	6,600	-2,9 (17,984)	-0,050	-1433,455	1	-6,600	0	17
4	277	31	1,50	7,940	-2,9	-0,090	-1428,00	1	-7,980	0	29
8	281	54	1,73	9,370	-2,8	-0,150	-1422,55	1	-9,350	0	50
19	292	200	2,3	13,140	-2,7 (17,874)	-0,540	-1407,56	1	-13,140	0	170
25	298	450	2,65	15,200	-2,6 (17,71)	-1,200	-1399,385	1	-15,200	0	280
33	306	1000	3,0 (3,05; $\gamma = 1$) (3,16; $\gamma = 1,3$)	17,670 (18,340; $\gamma = 1$) (18,610; $\gamma = 1,3$)	-2,7 (17,39)	-2,700	-1388,48	1,3 (0,670)	-17,950	0,66	450
40	313	2000	3,3 (3,38; $\gamma = 1$) (3,83; $\gamma = 2,8$)	19,880 (20,360; $\gamma = 1$) (23,660; $\gamma = 2,8$)	-2,77 (16,92)	-5,540	-1378,94	2,8 (2,700)	-20,360	3,30	850
48	321	4000	3,6 (3,74; $\gamma = 1$) (4,92; $\gamma = 15$)	22,360 (23,110; $\gamma = 1$) (30,410; $\gamma = 15$)	-2,8 (16,15)	-11,200	-1368,04	15 (7,300)	-23,110	7,30	1000
50	323	5000	3,7 (3,83; $\gamma = 1$) (5,37; $\gamma = 35$)	23,000 (23,800; $\gamma = 1$) (33,400; $\gamma = 35$)	-2,84 (14,78)	-14,200	-1365,32	35 (9,600)	-23,800	-9,300	1000

вания и превращения метаногидратов необходим термодинамический анализ равновесий химических реакций с участием метаногидратов, т. е. на основании экспериментальных данных рассчитать термодинамические параметры этих равновесий и самих метаногидратов. К таким параметрам относятся свободная энергия (ΔGT), энтальпия (ΔHT) и энтропия (ΔS_T) образования при стандартных условиях (298 К и $P = 1$ атм), а также мольный объем конденсированных фаз (ΔV_k) [13]. Для этих расчетов использованы экспериментальные данные А.П. Клименко [8], Д. Маршалла и др. [20] по равновесию метаногидратов (МГ) с водой (жидкой водой - $H_2O_{ж}$ или льдом при температуре ниже 0°C - $H_2O_{л}$) и метаном (табл. 4).

Теперь можно определить термодинамические параметры реакции равновесия метаногидрата $\{[CH_4].5,75[H_2O]\}$ (МГ), воды и метана:



По экспериментальным данным, это равновесие зависит от давления метана (P_{CH_4}) и температуры: при $T = -20^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм, $T = 0^\circ\text{C}$ и $P = 18$ атм (поле льда до 0°C , а выше - жидкой воды), $T = 25^\circ\text{C}$ и $P = 450$ атм (табл. 4; рис. 1). $\lg P_{CH_4}$ и $1/T$ связаны обратно пропорциональной зависимостью. По имеющимся термодинамическим константам (табл. 4) и данным экспериментов, рассчитаны термодинамические свойства метаногидратов (табл. 5).

При давлении до 500 атм его влияние на равновесие (1) незначительно и свободная энергия метаногидратов рассчитывалась, исходя из таких соотношений:

$$\Delta G_T(1) = 5,75 \Delta G_T H_2O + \Delta G_T CH_4 - \Delta G_T \text{МГ} = -RT \ln P_{CH_4}, \quad (2)$$

$$\Delta GT \text{ МГ} = 5,75 \Delta GT H_2O + \Delta GT CH_4 + RT \ln P_{CH_4}. \quad (3)$$

Например, $\Delta G_{298} \text{МГ} = 5,75(-237180) - 50800 + R_{298} \ln 450 = -1363785 - 50800 + 15200 = -1399385$ Дж/моль (табл. 1, 2).

При давлении более 300-500 атм линия зависимости $\lg P_{CH_4} - 1/T$ выполаживается, т. е. при увеличении температуры P_{CH_4} растет все медленнее и при высоких значениях температуры ($50-60^\circ\text{C}$ и более) остается близким к 1000 атм (табл. 5; рис. 1). Это объясняется, во-первых, существенным влиянием при больших PT параметрах на равновесие метаногидратов объемного эффекта конденсированных фаз - ΔV_k (табл. 5), поскольку жидкая вода (плотность около $1,0 \text{ г/см}^3$) заметно плотнее льда (плотность $0,92 \text{ г/см}^3$) и при увеличении давления равновесие реакции (1) будет смещаться вправо (табл. 5). Во-вторых, наблюдается отклонение метана от идеальности при высоких значениях - коэффициент фугитивности метана - γ (табл. 5) заметно увеличивается при высоких значениях давления [14]. Кроме того, с увеличением температуры все большую роль будет играть вода-газ ($H_2O_{г}$), хотя его парциальное давление (P_{H_2O}) в равновесии:



при $T = 150^\circ\text{C}$ составит всего 12 атм и при высоких значениях давления будет смещаться влево (рис. 1).

Учитывая эти эффекты, можно предположить, что при PT условиях катагенеза углей бывшие метаногидратные включения в углях не устойчивы и мета-

ногидрат превращается в ассоциацию жидкая вода + метан (+ вода - газ) и давление в них не превышает 1000 атм (рис. 1; табл. 5).

Таким образом, метаногидраты, образующиеся в углях при погружении торфа на дно моря и его литификации, т. е. при диагенезе, далее при катагенезе не устойчивы, на их месте сохраняются в углях высокобарические водно-метановые включения (рис. 1-3). Размер сохранившихся включений - менее 1 мм, поскольку лимитируются густотой трещин в углях [11, 12]. Кроме метаногидратов в углях могут образовываться более высокотемпературные (на $10-30^\circ\text{C}$), этаногидраты и пропаногидраты, которые во включениях в ассоциации с жидкой водой также устойчивы до температуры 150°C .

В угленосных аргиллитах с глубины 890, 1350 м (из кровли и почвы угольного пласта) из шахты им. Засядько с помощью рентгеновского дифрактометрического анализа диагностированы, кварц, альбит, каолинит, гидрослюда, монтмориллонит, смешанно-слоистая слюда-сметтит, хлорит (шамозит), кальцит, доломит, сидерит. Имеются углистое вещество, сульфиды. Преобладает каолинит. Судя по минеральному составу, эти аргиллиты относятся к продуктам диагенеза или низкого катагенеза.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И ГЕНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УГЛЕЙ И ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ НИХ

Исходя из проведенных исследований, можно представить следующую термодинамическую и генетическую модель коксующихся углей Донбасса.

1. Максимальные PT параметры прогрессивного катагенеза коксующихся углей: $T = 150^\circ\text{C}$, а общее давление (литостатическое, флюидное) $P_{фл} = 1000$ атм.

2. При литогенезе угленосной толщи угли проходили PT поле устойчивости газогидратов метана, этана, пропана, CO_2 при $T = 5-40^\circ\text{C}$ и $P_{фл} = 100-150$ атм.

3. При более высоких параметрах прогрессивного катагенеза углей газогидраты превращаются в газо-водные высокобарические включения (метана или этана с жидкой водой), которые устойчивы (особенно мелкие, около 0,1 мм в поперечнике) в коксующихся углях до PT условий максимального катагенеза. Эти включения составляют 5-30 % объема углей, в среднем 10-15 %.

4. При регрессивном катагенезе большая часть газо-водных включений сохраняется до глубины 1000 м. Частично включения разрушаются в зонах разломов и трещиноватости, где падает давление и хрупко деформируются угли. Чем выше литостатическое давление при регрессивном катагенезе, тем больше метано-водных включений сохраняется в углях.

5. При горнодобывающих работах, особенно при быстрой выработке и разрушении горной лавой значительного объема угленосного пласта, происходит вскрытие большей части высокобарических газо-водных включений в углях и выделяются углеводородные газы: метан, этан и пропан. Естественно, что смесь этих газов с воздухом горных выработок взрывоопасна, что может усиливаться добавлением угольной пыли и азотсодержащих веществ.

6. Ориентировочно можно подсчитать, что при ширине лавы 300 м и глубине выработки 0,7 м пласта коксующегося угля мощностью 1,5-2,0 м масса вскрытого угля составит около 1000 т и при вскрытии газо-водных включений может выделиться око-

до 100 000 м³ метана (с этаном и пропаном), поскольку газы во включениях находились под давлением до 1000 атм. Учитывая объем шахтных выработок и слабую вентиляцию, в них образуется взрывоопасный выброс метана и этана, сопоставимый с аварийными выбросами 2007 г. в шахте им. Засядько.

7. Таким образом, главная опасность значительно выделения углеводородных газов в горные выработки и создание аварийных ситуаций состоит в самой добыче коксующих углей в шахтах, особенно в быстрой добыче угля лавой, а не в загадочных разломах.

ВЫВОДЫ

В связи с изложенными теоретическими представлениями о генезисе углей в карбоновых осадочных толщах, можно рекомендовать следующие мероприятия, снижающие, по нашему мнению, опасность аварий в глубоких угольных шахтах Донбаса при добыче коксующихся углей:

1. Уменьшить длину лавы, глубину выработки за смену, т. е. объем и скорость вскрываемого угля. В целом, уменьшить добычу в несколько раз за смену.

2. Улучшить вентиляцию выработок, чтобы не образовывалась взрывоопасная газовая смесь.

3. Возможны опережающие мероприятия по добыче метана из нижележащих угленосных пластов путем бурения газодобывающих скважин с верхних горизонтов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белевцев Р.Я., Бойченко С.Г., Спивак С.Д. и др. Термодинамика газового обмена в окружающей среде. - Киев: Наук. думка, 2007. - 247 с.

2. Безмен Н.И., Тихомирова В.И., Косогова В.П. Пирит-пирротинный геотермометр: распределение никеля и кобальта // Геохимия. - 1975. - № 5. - С. 700-714.

3. Бейкер В. Взрывные явления. Оценка и последствия. - М.: Мир, 1986. - Т. 1. - 319 с.

4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. - М.: Наука, 1972. - 720 с.

5. Гинтов О.Б., Исая В.М. Тектонофизические исследования разломов консолидированной коры. - Киев: Наук. думка, 1988. - 227 с.

6. Глебовицкий В.А., Другова Г.М., Екимов С.П. и др. Термо- и барометрия метаморфических пород. - Л.: Наука, 1977. - 207 с.

7. Глумов И.Ф., Глумов А.И., Казмин Ю.Б., Юбка В.М. Газовые гидраты мирового океана // Геология и полез. ископаемые мирового океана. - 2005. - № 2. - С. 30-40.

8. Клименко А.П. Клатраты (гидраты газов). - Киев: Наук. думка, 1989. - 74 с.

9. Андрианов Н.И., Белоусов В.В., Ворожбитов М.И. и др. Кольская сверхглубокая - М.: Недра, 1984. - 400 с.

10. Курлов Н.С., Белевцев Р.Я., Решетняк В.В., Мечников Ю.П. Криворожская сверхглубокая скважина: значение для петрогенезиса и геоэкологии // Минерал. журн. - 1996. - 18, № 6. - С. 30-57.

11. Лазаренко Е.К., Панов Б.С., Груба В.И. и др. Минералогия Донецкого бассейна. Ч. 1. - Киев: Наук. думка, 1975. - 254 с.

12. Лазаренко Е.К., Панов Б.С., Павлишин В.И. Минералогия Донецкого бассейна. Ч. II. - Киев: Наук. думка, 1975. - 502 с.

13. Мейсон Б. Основы геохимии. - М.: Недра, 1971. - 311 с.

14. Мельник Ю.П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса. - Киев: Наук. думка, 1978. - 152 с.

15. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. - М.: Атомиздат, 1971. - 239 с.

16. Полинг Л. Общая химия. - М.: Мир, 1974. - 846 с.

17. Фролов Н.М. Температурный режим гелиотермозоны. - М.: Недра, 1966. - 156 с.

18. Шнюков Е.Ф. Газогидраты метана в Черном море // Геология и полез. ископаемые мирового океана. - 2005. - № 2. - С. 41-52.

19. Шульга В.Ф. Нижнекарбоновая угленосная формация Донецкого бассейна. - М.: Наука, 1981. - 176 с.

20. Marshall D.R., Shozaburo S., Kobayshi R. // Amer. Inst. Chem. Engrs. J. - 1964. - 10, No 2. - 204 p.

РЕЗЮМЕ

На підставі нових даних мінералого-геохімічних досліджень вугілля та вмісних порід надано термодинамічну модель діагенезу та катагенезу коксівного вугілля Донбасу визначені РТ умови мінеральних рівноваг у вугіллі при діагенезі, прогресивному та регресивному катагенезі, оцінений вміст метану та етану в газо-водних високобаричних включеннях в вугіллі. Зроблено висновок, що причиною аварій у глибоких шахтах Донбасу є швидке розкриття великої маси вугілля при гірничо-видобувних роботах та виділення з газо-водних включень значних об'ємів метану та етану, які в умовах за слабкої вентиляції утворюють з повітрям гірничих виробок вибухонебезпечну газову суміш. Рекомендовані заходи щодо зменшення небезпеки видобутку коксівного вугілля.

SUMMARY

On the basis new data of mineralogical and geochemical investigations of coal thermodynamic model of diagenesis and catagenesis of coke coal in the Donbass: РТ-conditions, contents coal gas (CH₄ and C₂H₆) in gas-water high-pressure inclusions in coal have been determined. The reason of accidents in deep mines are quick open of big the masses of coal during mining works and throw out from gas-water inclusions big volume of coal gas in deep mines. Coal gas form explosive-dangerous mixture with air of mine roadways. The actions for lowering of dangerous coke coal mining works have been recommended.

Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины, г. Киев

Украинский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной геологии, геомеханики и маркшейдерского дела, г. Донецк

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН. Украины, г. Киев