

РОЛЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ОБРАЗОВАНИИ МЕТАНА НА УГОЛЬНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ МАОХЕ (СЕВЕРНЫЙ ВЬЕТНАМ)

С.М.СУДАРИКОВ, д-р геол.-минерал. наук, профессор, sergei_sudarikov@mail.ru

НГҮЕН ТАТ ТХАНГ, аспирант, sergei_sudarikov@mail.ru

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

Рассмотрена роль подземных вод в формирования метана угольных месторождений Северо-Востока Вьетнама на примере месторождения Маохе. Определены основные геохимические процессы, происходящие при фильтрации подземных вод в угольном пласте.

Ключевые слова: уголь, подземные воды, геохимический процесс, образование метана.

Введение. Рост добычи угля сопровождается не только повышением масштабов воздействия на окружающую среду, но и появлением новых факторов, влияющих на наше представление об использовании природных ресурсов. Процесс добычи угля сопровождается резким увеличением взаимодействия в системе природная вода – уголь – вмещающие породы. Химические реакции в водной среде образуют новые вещества, в том числе метан, тесно связанный с подземными водами [1-5]. Пока остаются недостаточно изученными процессы кинетики образования, выделения и выброса метана из угольного пласта. Выброшенные метан и уголь распространяются по шахтным выработкам, нарушают вентиляцию, разрушают выработки и часто являются причиной взрывов, обрушений пород и пожаров в шахтах.

С другой стороны, с углем как нетрадиционным резервуаром связаны огромные ресурсы газа, однако технологии добычи такого газа пока отработаны мало. Ряд стран уже ведут добычу метана из угольных пластов. Так, Китай в 2013 г. планировал добывать 10 млрд м³ этого газа. Ведется работа в США, Австралии и ряде других стран. В настоящее время на Талдинской площади ООО «Газпром добыча Кузнецк» начата опытно-промышленная добыча метана. Наряду с экономическим эффектом от использования метана, добыча газа из угольных пластов также позволяет обезопасить будущую разработку углей – снижение природной газоносности углей позволяет впоследствии вести их добычу без применения шахтной дегазации, что, в свою очередь, ведет к экономии затрат.

На основании исследований по геохимии подземных вод угольных месторождений установлено, что одним из факторов, определяющих интенсивность воздействия, является геохимия угольной толщи, которая в зависимости от условий образования месторождения имеет существенные различия. В данной работе рассматриваются основные геохимические процессы при фильтрации воды в угольном пласте, приводящие к генерации метана на примере месторождения Маохе, типичного для Северного Вьетнама. Построение гидрогеохимической модели является необходимым этапом для проведения математического термодинамического моделирования.

Некоторые особенности геологического строения месторождения. Угленосная толща месторождения Маохе, как и большинства других месторождений данного района, имеет ритмичное строение. Между угольными пластами обычно последовательно залегают карбонатные породы (известняки, реже – доломиты, мергели), обломочные (аргиллиты, сланцы, глины, суглинки), алевролиты (супеси), песчаники (пески) и далее в обратной последовательности.

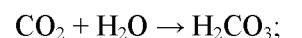
Ритмы могут быть неполными, размытыми. Пески и песчаники составляют 20-80 % объема угленосной толщи, глинистые породы занимают второе место. Известняки имеют подчиненное значение и, как правило, составляют незначительную часть разреза, сопоставимую с углями.

В углях и вмещающих породах отмечены следующие элементы, содержание которых превышает 1 %: углерод, водород, кислород, азот, связанные в основном с органическим веществом; кремний, алюминий, железо, кальций, магний, калий, натрий, составляющие, главным образом, минеральную часть, и сера, занимающая промежуточное положение.

Гидрохимическая модель формирования состава подземных вод угольного месторождения. Схема метаморфизации природных вод в серии последовательных процессов, начиная с поступления атмосферных осадков на поверхность Земли и далее при фильтрации в погружающемся угольном пласте месторождения, приведена на рисунке. Основные гидрохимические процессы в угольном пласте и на контакте с ним были перечислены нами ранее [1]. Здесь приводится их более подробная характеристика с учетом гипотетического влияния на метанообразование.

Растворение солей, минералов. Подземные воды месторождения Маохе богаты растворенным гидрокарбонат-ионом (до 360 мг/л), появление которого прежде всего связано с растворением карбонатов насыщенными кислородом инфильтрующимися водами, содержащими до 80 мг/л CO₂ биогенного происхождения.

1. *Поступление CO₂ из почвы и понижение pH.* Из почвы в подземные воды поступает CO₂ биогенного происхождения и растворяется в воде, формируя слабую кислоту H₂CO₃. Диссоциация H₂CO₃ приводит к появлению катиона H⁺ и повышению кислотности:



2. *Растворение карбонатов (кальцита, доломита).* Катионы H⁺ в подземной воде реагируют с карбонатами с образованием гидрокарбонат-иона. Биогенный CO₂ также участвует в растворении карбонатов:

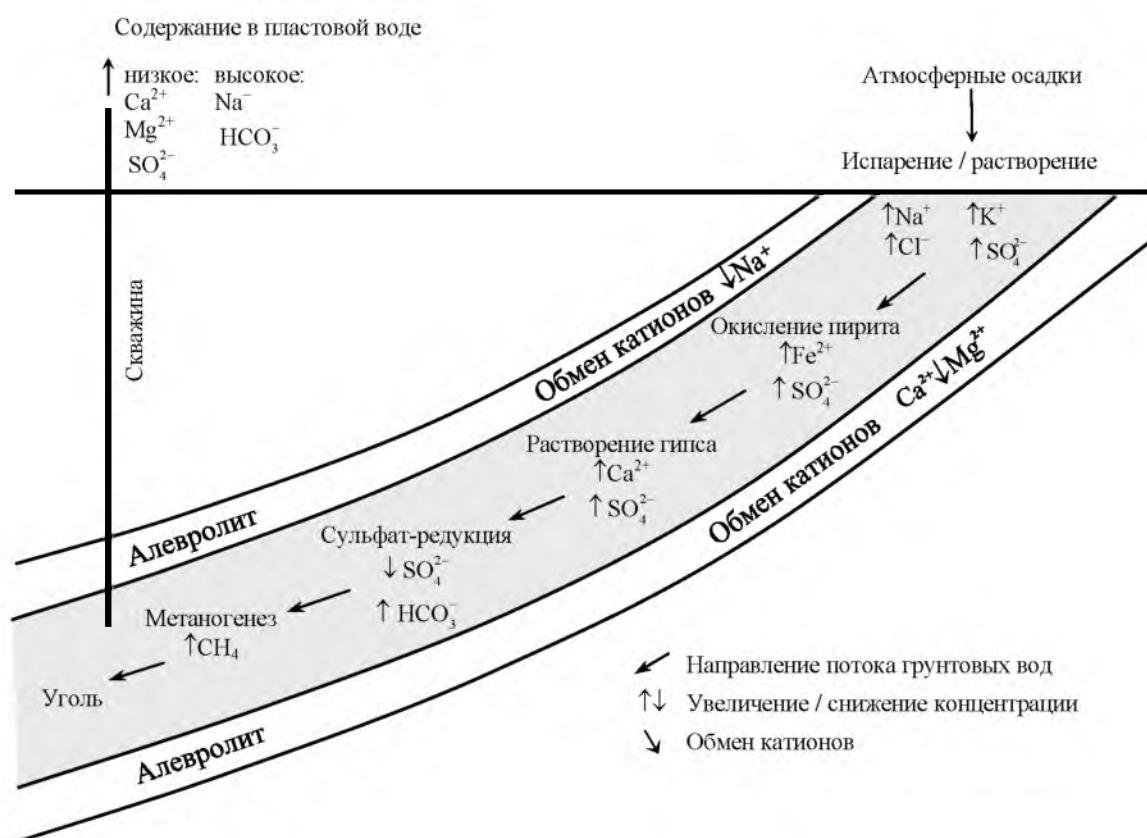
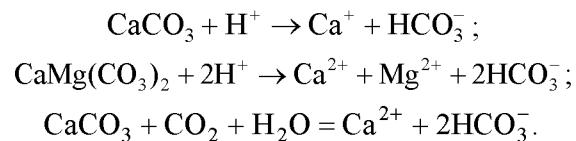
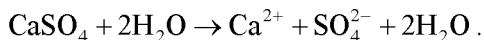


Схема протекания геохимических процессов при фильтрации воды в угольном пласте [1]



3. Растворение сульфатов. На втором месте среди анионов в водах угольного месторождения находится сульфат-ион. Наиболее характерными минералами, образующимися в зоне аэрации месторождения при испарительном концентрировании в климатических условиях Вьетнама, являются гипс и галит. Растворение этих минералов может приводить к поступлению ионов хлора и сульфатов:

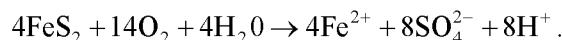


Растворение гипса теоретически могло бы привести к концентрациям сульфат-иона в воде до 500 мг/л и более, однако наблюдаются гораздо меньшие концентрации в водах месторождения (до 20 мг/л) как в сезон дождей, так и в сухой период года, что может быть связано с низкими концентрациями гипса в углях и вмещающих породах. Происхождение сульфат-иона скорее всего в большей степени связано с окислением сульфидов.

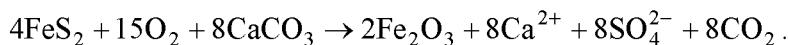
Окисление сульфидов. Железо содержится в углях в количестве 0,6-3,8 % при среднем значении 1,5 %. Оно играет значительную роль в окислительно-восстановительных процессах, влияет на миграцию ряда элементов, является катализатором процессов преобразования органических веществ.

На долю сульфидной серы приходится около половины валового ее содержания. Наиболее распространены в углях сульфиды (железа пирит, реже марказит) и тонкодисперсная метаколлоидная разновидность этих минералов мельниковит ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{S}_4$). Содержание сульфидов в углях составляет 0,02-6,5 %. Происхождение сульфидной серы может быть связано с деятельностью сульфатвосстанавливающих бактерий. Щелочная среда способствует переработке сульфат-иона в сероводород и образованию пирита. Кислая среда тормозит деятельность бактерий.

При окислении пирита образуются сульфаты двухвалентного железа и серная кислота. При отсутствии минералов, способных нейтрализовать серную кислоту (например, карбонатов), водородный показатель формирующихся сульфатных вод снижается:

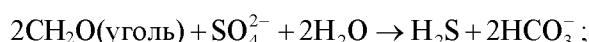


В присутствии кальцита двухвалентное железо окисляется до трехвалентного, которое, в свою очередь, является сильным окислителем сульфидов:

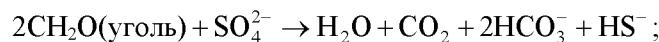


Сульфат-редукция. Появление в воде сульфат-иона в результате процессов окисления сульфидов и наличие органического вещества, связанного с углями, создает условия для протекания сульфат-редукции. Следует отметить, что метан не образуется в водах угольных пластов со значительными концентрациями сульфат-иона [5]. Обычно воды угольного пласта при отсутствии метана характеризуются высокими концентрациями сульфат-иона и различными концентрациями кальция и магния. Особенно очевидно это для концентрации сульфат-иона более 10 мг-экв/л (~500 мг/л).

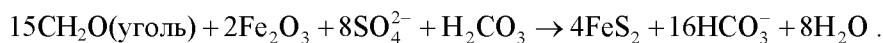
Анаэробные условия глубоких частей разреза приводят к восстановлению сульфатов. Этот процесс уменьшает концентрацию сульфатов и увеличивает содержание гидрокарбонат-иона. Источником органического углерода можно представить суббитуминозные разности угля в виде CH_2O . При $\text{pH} < 7$



при pH > 7

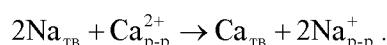


в присутствии железа



Как и в других бассейнах, где угли стратиграфически ассоциируют с морскими отложениями, хлорид и натрий являются постоянными компонентами в подземных водах. Однако в эквивалентных концентрациях натрий заметно превосходит хлорид-ион. Это говорит о том, что растворение галита не является ведущим процессом накопления натрия в подземных водах. Поступление натрия в наблюдаемых количествах может быть связано с обменными процессами.

Ионный обмен. Процессы катионного обмена приводят к поступлению в подземные воды натрия из глинистых пород вмещающей толщи при взаимодействии с кальциевыми водами и выносу кальция, который переходит в поглощенное состояние:

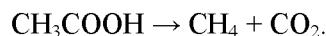


Окислительно-восстановительные процессы и образование метана. В условиях бескислородной среды, низких концентраций сульфат-иона, органического вещества (в данном случае угля), метаногенных бактерий, оптимальных условий температуры, а также наличия пространства *in situ* [4] образуется биогенный метан. Некоторые исследования показывают, что генерация метана происходит одновременно с сульфат-редукцией, в зависимости от присутствия метаногенных видов [3].

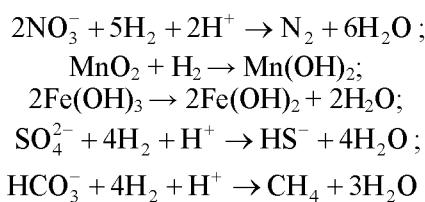
Анаэробное окисление углей с помощью бактерий является сложным многоступенчатым процессом [1, 2]. На первой стадии бактерии переводят твердое органическое вещество в органические кислоты с низкой молекулярной массой и водород. Схема процесса на примере этана:



Далее другие микроорганизмы окисляют органические кислоты до CO₂, а водород становится добывчей значительной группы окисляющих бактерий. Таким образом, важным направлением образования метана является расщепление ацетатов:



Кроме того, в результате серии процессов, последовательность которых определяется потенциальной энергией, извлекаемой бактериями [2], происходит образование метана. Очередность процессов с участием бактерий: восстановление нитратов и оксидов марганца, восстановление оксидов железа, затем сульфатов и, наконец, гидрокарбонат-иона.



Заключение. В результате проведенного исследования определены основные геохимические процессы при фильтрации воды в угольном пласте, в различной степени влияющие на образование метана, на примере месторождения Маохе, типичного для Северного Вьетнама: растворение карбонатов с участием биогенного диоксида углерода; растворение солей, образующихся при испарительном концентрировании; окисление сульфидов; катионный обмен; сульфат-редукция. При этом основными механизмами образования метана, по-видимому, являются окислительно-восстановительные процессы с участием бактерий.

Предлагаемая модель может служить также ориентиром при рассмотрении процессов, происходящих на угольных месторождениях при добыче метана угольных пластов. Рассмотренные природные процессы должны многократно усиливаться при искусственном за-воднении месторождений. Поскольку установлено, что метан не образуется в водах угольных пластов со значительными концентрациями сульфат-иона (более 10 мг-экв/л или ~500 мг/л), этот показатель, наряду с низкими концентрациями кальция и магния, может служить в будущем поисковым ориентиром при оценке площадей, перспективных для организации промышленной добычи угольного метана. Обычно воды угольного пласта при отсутствии метана характеризуются высокими концентрациями сульфат-иона и заметными концентрациями кальция и магния.

Разработанная гидрохимическая модель является необходимой основой для проведения математического термодинамического моделирования. Результаты моделирования могут быть использованы как при решении геоэкологических задач, так и при проектировании и организации добычи угольного метана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Судариков С.М. Гидрохимические процессы при фильтрации воды в угольных пластах месторождений северо-востока Вьетнама / С.М.Судариков, Нгуен Тат Тханг // Известия Юго-Западного гос. ун-та. Серия Техника и технологии. 2013. № 1. С.234-237.
2. Brinck E.L. The Geochemical Evolution of Water Coproduced with Coalbed Natural Gas / E.L.Brinck, J.I.Drever, C.D.Frost // Environmental Geosciences. 2008. Vol.15. N 4. P.153-171.
3. Oremland R.S. Methane production and simultaneous sulfate reduction in anoxic, salt marsh sediments / R.S.Oremland, L.M.March, S.Polcim // Nature. 1982. Vol.296. P.143-145.
- 4 Rice D.D. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas / D.D.Rice, G.E.Claypool // AAPG Bulletin. 1981. Vol.65. P.5-25.
5. Van Voast Wayne A. Geochemical signature of formation waters associated with coalbed methane // AAPG Bulletin. 2003. Vol.87. N 4. P.667-676.

REFERENCES

1. Sudarikov S.M., Nguen Tat Thang. Gidrogeokhimicheskie protsessy pri fil'tratsii vody v ugol'nykh plastakh mestorozhdenii severo-vostoka V'etnama (*Hydrogeochemical processes during water filtration in coalfields of the North-East Vietnam*). Izvestia Yugo-Zapadnogo gos. un-ta. Seriya Tekhnika i tekhnologii. 2013. N 1, p.234-237.
2. Brinck E.L., Drever J.I., Frost C.D. The Geochemical Evolution of Water Coproduced with Coalbed Natural Gas. Environmental Geosciences. 2008. Vol.15. N 4, p.153-171.
3. Oremland R.S., March L.M., Polcim S. Methane production and simultaneous sulfate reduction in anoxic, salt marsh sediments. Nature. 1982. Vol.296, p.143-145.
- 4 Rice D.D., Claypool G.E. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas. AAPG Bulletin. 1981. Vol.65, p.5-25.
5. Van Voast Wayne A. Geochemical signature of formation waters associated with coalbed methane. AAPG Bulletin. 2003. Vol.87. N 4, p.667-676.

THE ROLE OF GROUNDWATER IN METHANE FORMATION IN THE COAL FIELD OF MAOHE (NORTH VIETNAM)

S.M.SUDARIKOV, Dr. of Geological and Mineral Sciences, Professor, sergei_sudarikov@mail.ru
NGUEN TAT THANG, Postgraduate student, sergei_sudarikov@mail.ru
National Mineral Resources University (Mining University), St Petersburg, Russia

The article deals with the role of groundwater in methane formation in coal fields of North-East Vietnam using the example of Maohe deposit. Main geochemical processes during groundwater filtration in a coal bed are determined.

Key words: coal, groundwater, geochemical process, methane formation.