

<https://doi.org/10.15407/ggcm2026.202.062>

УДК 552.57:552.578

Мирослава ЯКОВЕНКО^a, Юрій ХОХА^b, Олександр ЛЮБЧАК^c

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна,

^a e-mail: myroslavakoshil@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0001-8967-0489>;

^b e-mail: khoha_yury@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-8997-9766>;

^c e-mail: oleksandr.lyubchak@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0700-6929>

ВПЛИВ ПОРОВОЇ СТРУКТУРИ ВИКОПНОЇ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ НА МЕТАНОГЕНЕРАЦІЮ У ВІЛЬНОЛАНЦІГОВИХ РАДИКАЛЬНИХ РЕАКЦІЯХ

Розглянуто роль порової структури викопної органічної речовини у формуванні локальних термобаричних умов, за яких можливе утворення метану внаслідок ланцюгових вільнорадикальних реакцій. Вихідною гіпотезою є уявлення про систему газ–органічна речовина як гетерогенне дисперсне середовище, у якому нано-, мікро- та мезопорові елементи не можуть бути описані лише значеннями тиску й температури. Для оцінювання використано безрозмірний коефіцієнт порового тиску $\pi = P_{\text{п}}/P_{\infty}$, де $P_{\text{п}}$ – поровий тиск; P_{∞} – геостатичний тиск. Значення π , менші за одиницю, характеризують дефіцит порового тиску відносно геостатичного, а величина $1 - \pi$ та абсолютний перепад $\Delta P = (1 - \pi)P_{\infty}$ можуть розглядатися як міри відносного й абсолютного розрідження. Проаналізовано модельні ряди для пор діаметром 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100 і 1000 нм у діапазоні глибин 0–10 км, а також окремі тренди для торфу, бурого/кам'яного вугілля та антрациту за теплових потоків 40 і 100 мВт/м². Показано, що розмір пори є головним чинником відхилення порового тиску від геостатичного: у порах 0,5–2 нм π залишається суттєво нижчим за одиницю навіть на глибині 10 км, натомість пори 100–1000 нм наближаються до квазірівноважного режиму. Підвищення теплового потоку посилює відхилення π у малих порах, але цей вплив є другорядним порівняно з геометричним чинником. Отримані результати дають змогу пояснити, чому еволюція порового спектра від торфу й бурого вугілля до антрациту змінює не лише сорбційні властивості органічної речовини, а й імовірність виникнення локальних зон, сприятливих для механічної деструкції, стабілізації радикалів і метаногенерації.

Ключові слова: вугілля, торф, антрацит, пористість, метан, поровий тиск, розрідження, вільні радикали, геостатичний тиск, тепловий потік.

Постановка проблеми. Метан в осадових товщах, насичених органічною речовиною, традиційно розглядають як продукт термokatалітичного, біогеохімічного або змішаного перетворення органічної речовини. Таке пояснення

добре відтворює загальну спрямованість катагенетичних процесів, однак не повністю розкриває причини локальної мінливості газонасиченості, різкої зміни газовиділення при порушенні пласта, а також можливість додаткового утворення метану в уже сформованій органічній речовині. Найменш дослідженою ланкою лишається мікро- і нанорівень органічної матриці, де реальні умови для молекули газу визначаються не лише пластовим тиском, а й геометрією пори, співвідношенням її розміру з ефективним розміром молекули, поверхневими силами та ступенем зв'язаності порового простору.

У роботі (Храмов & Любчак, 2009) про механізм генерації метану в поровому просторі вугілля сформульовано важливий підхід: система газ–вугілля є не однорідним об'єктом з одним значенням тиску, а дисперсною гетерогенною системою з локальними ділянками розрідження. У таких ділянках можуть змінюватися концентрація та час існування вільних радикалів, а отже, і швидкість ланцюгових гомолітичних реакцій, що зумовлюють утворення метану. Такий підхід узгоджується з уявленням про вуглепородний масив як гетерогенне середовище та з концепціями складної форми зв'язування газів у надрах (Булат та ін., 2008; Эттингер, 1988). Новий етап дослідження полягає в переході від якісної схеми до безрозмірного опису, де поровий тиск нормується на геостатичний, а результати можна порівнювати для різних глибин, теплових потоків і типів викопної органічної речовини.

Важливість такого підходу зумовлена тим, що пористість органічної речовини є одночасно фізичним, геохімічним і кінетичним чинником. Пори визначають місткість газу, умови адсорбції і десорбції, шляхи міграції, проникність, а в запропонованій моделі – ще й ступінь відхилення локального порового тиску від зовнішнього геостатичного поля. Якщо в макропорах газ наближається до умов рівноваги з пластовим середовищем, то в нанометрових порах поверхневий внесок і геометричне обмеження здатні підтримувати значний дефіцит тиску. Саме ця різниця між зовнішнім і внутрішнім тиском може бути одним із чинників механічної деструкції слабких містків органічної речовини, утворення радикалів і подальшої метаногенерації.

Аналіз актуальних досліджень. У сучасній фізичній хімії пористих матеріалів прийнято розрізняти мікропори з шириною, меншою за 2 нм, мезопори 2–50 нм і макропори понад 50 нм. Така класифікація пов'язана не лише з розміром пор, а й з різним характером адсорбції: у макропорах поля взаємодії протилежних стінок перекриваються, у мезопорах істотною стає капілярна конденсація, а макропори радше виконують роль транспортних каналів (Sing et al., 1985). Для викопної органічної речовини цей поділ особливо важливий, оскільки торф і вугілля різного ступеня метаморфізму поєднують пори різних масштабів, утворені первинною рослинною тканиною, усадкою, тріщиноутворенням, діа- та катагенетичною перебудовою органічної матриці та мінеральними домішками.

Торф є високоеластичним і багаторівнево-пористим органогенним середовищем. Для слабкорозкладеного торфу характерні великі міжтканинні пори, які можуть ефективно проводити воду та розчинені речовини, але швидко втрачають провідність при дренаванні або стисканні. Зі збільшенням ступеня розкладу, ущільнення й глибини залягання великі пори руйнуються або стискаються, а частка дрібніших пор зростає (Boelter, 1969; Rezaeehad et al., 2016).

Оглядом роботи з геохімії торф'яних ґрунтів підкреслюють, що зміни порового простору визначають не лише водоутримувальну здатність, а й обмеження масопереносу, редокс-режим та локалізацію мікробіологічних процесів (McCarter et al., 2020; Rezanezhad et al., 2016). У дослідженнях показано, що форма, зв'язаність і розподіл великих та малих пор контролюють ефективну провідність торфу, а система рухомих і нерухомих порових доменів здатна суттєво впливати на дифузійний обмін (Kleimeier et al., 2017; Rezanezhad et al., 2009, 2012).

Для вугілля проблема пористості має інший, але споріднений зміст. Класичні дослідження пористості вугілля показали, що вугілля різного рангу має широкий спектр пор і виражений молекулярно-ситовий характер, а результати визначення поверхні та об'єму пор залежать від методу: адсорбції CO_2 і N_2 , гелісової пікнометрії, ртутної порометрії або електронної мікроскопії (Gan et al., 1972). Варіації мікропорової місткості та розподілу пор за розмірами також пов'язані зі складом вугілля, що безпосередньо впливає на його метаногенеративний потенціал (Clarkson & Bustin, 1996). Встановлено, що мікропори контролюють значну частину адсорбційної місткості щодо метану, тоді як мезо- і макропори разом із мікротріщинами визначають транспорт газу та швидкість встановлення рівноваги (Clarkson & Bustin, 1999a, 1999b; Liu et al., 2022). Саме тому поровий простір вугілля не можна зводити до одного параметра пористості: потрібні окремі характеристики питомої поверхні, об'єму мікропор, розподілу пор за розмірами, ієрархічної структурної складності та зв'язаності каналів.

Сучасні аналітичні методи підтверджують різномасштабну природу порового простору вугілля. Низькотемпературна адсорбція N_2 і CO_2 , сканувальна електронна мікроскопія, мікро-СТ, ртутна інжекція та математичне моделювання дають змогу розділяти мікро-, мезо- і макропоровий внески, хоча кожний метод має власні обмеження (Liu et al., 2022; Nie et al., 2015). Для антрацитів і вугілля високого ступеня метаморфізму особливо важливою є неоднорідність мікропор і мікротріщин. Застосування цифрової обробки SEM-зображень показує, що зі збільшенням пористості зростають складність і нерівномірність порової мережі, а структурна розмірність може слугувати кількісним показником розвитку пор і тріщин (Pan et al., 2016; Zou et al., 2020). За даними повномасштабної оцінки пор, мікропори можуть становити переважну частину питомої поверхні вугілля і суттєво визначати лангмюрівський об'єм адсорбції метану (Li et al., 2023).

Отже, наявні дослідження переконливо доводять, що пористість викопної органічної речовини не є простим геометричним місцем, яке накопичує газ. Вона формує просторовий каркас для адсорбції, дифузії, конденсаційних ефектів, ущільнення і тріщиноутворення. Водночас у літературі менше уваги приділено тому, що пори нанометрового діапазону можуть підтримувати поровий тиск, відмінний від геостатичного, а отже, створювати локальні термодинамічні умови для гомолітичних процесів. Саме ця невирішена частина проблеми є предметом статті.

Мета роботи полягає в кількісному аналізі впливу розміру пор, глибини залягання, теплового потоку та типу викопної органічної речовини на безрозмірний поровий тиск π , а також у геохімічній інтерпретації отриманих

трендів як чинника метаногенерації у вільноланцюгових радикальних реакціях. Для цього використано нову безрозмірну залежність порового тиску, результати розрахунків для ряду діаметрів пор 0,5–1000 нм і графічні матеріали для торфу й бурого вугілля, кам'яного вугілля та антрациту.

Виклад основного матеріалу. У запропонованій моделі поровий тиск характеризується безрозмірним коефіцієнтом:

$$\pi = \frac{P_{\text{п}}}{P_{\infty}},$$

де $P_{\text{п}}$ – тиск газу в порі; P_{∞} – геостатичний тиск. Значення $\pi = 1$ відповідає рівності порового й геостатичного тисків. Якщо $\pi < 1$, то поровий тиск нижчий за геостатичний. У цьому разі величина $1 - \pi$ описує відносний дефіцит порового тиску, або відносне розрідження. Важливо розрізнити відносну й абсолютну різницю тисків. Навіть якщо з глибиною π поступово збільшується, абсолютний перепад $\Delta P = (1 - \pi)P_{\infty}$ може залишатися значним, оскільки сам геостатичний тиск різко зростає з глибиною.

Для розрахунку використано формулу:

$$\pi = \varphi \frac{(1+Z_0)\exp(-\varepsilon_m\sqrt{\delta})}{1+Z_0\exp(-\varepsilon_m\sqrt{\delta})},$$

де φ – коефіцієнт форми пори; Z_0 – безрозмірний коефіцієнт максимального стиснення метану; ε_m – приведена енергія відштовхування молекули від стінок пори; δ – параметр ефективної довжини дії поля відштовхування.

Для пори характерного радіуса r коефіцієнт форми можна записати як:

$$\varphi = \left(1 - \frac{r_0}{r}\right)^n,$$

де r_0 – радіус молекули компонента природного газу; n – показник, що відображає геометрію пори: $n = 3$ для сферичної, $n = 2$ для циліндричної і $n = 1$ для щілинної пори.

Параметр Z_0 визначається співвідношенням:

$$Z_0 = \frac{P_{\infty} V_0}{RT},$$

а параметр δ – співвідношенням:

$$\delta = \frac{r_0}{R_{\text{п}}}.$$

Фізичний зміст цих залежностей полягає в тому, що малий розмір пори збільшує роль поверхневого відштовхування і зменшує доступний для молекули об'єм. Тому газ у нанопорах не поводить себе як у макроскопічній посудині з тим самим зовнішнім тиском. Зі збільшенням діаметра пори коефіцієнт φ наближається до одиниці, а π прямує до рівноважного значення. Використання безрозмірних параметрів стиснення й молекулярної взаємодії спирається на базові положення молекулярної фізики газів і міжмолекулярних сил (Клим & Якібчук, 2003). Модельний інтервал глибин і теплових потоків розглянуто як спрощене геофізичне тло, сумісне з уявленнями про розподіл фізичних параметрів Землі та тепловий режим континентальної літосфери (Dziwonski & Anderson, 1981; Hasterok & Chapman, 2011).

Аналіз даних для пор 0,5–1000 нм показує сильну нелінійність розмірного ефекту (таблиця, рис. 1). На поверхні або в приповерхневій області

Зведена характеристика зміни π для різних діаметрів пор

Діаметр пори, нм	π за $H = 0$ км	π за $H = 10$ км	Відносне розрідження $1 - \pi$ за $H = 10$ км
0,5	0,15	0,27	0,73
1	0,30	0,47	0,53
2	0,44	0,63	0,37
5	0,61	0,78	0,22
10	0,72	0,85	0,15
20	0,79	0,90	0,10
50	0,87	0,94	0,06
100	0,90	0,96	0,04
1000	0,97	0,99	0,01

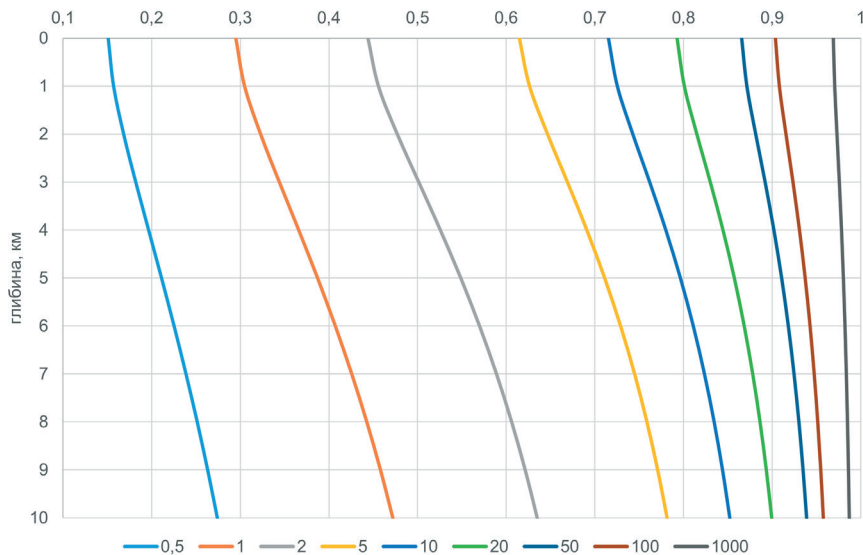


Рис. 1. Модельна залежність безрозмірного порового тиску π від розрахункової глибини геостатичного навантаження H для пор діаметром 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100 і 1000 нм

для пори 0,5 нм π становить лише 0,15; тобто, відносне розрідження дорівнює 0,85. Для пори 1 нм $\pi = 0,30$; для 2 нм – 0,44; для 5 нм – 0,61. Уже в області мезопор значення π помітно зростає: для 10 нм воно становить 0,72; для 20 нм – 0,79; для 50 нм – 0,87. Макропори 100 і 1000 нм перебувають ближче до рівноваги: $\pi = 0,90$ і $0,97$ відповідно. На глибині 10 км усі криві зсуваються до більших π , однак порядок відмінностей зберігається: 0,5 нм – 0,27; 1 нм – 0,47; 2 нм – 0,63; 5 нм – 0,78; 10 нм – 0,85; 20 нм – 0,90; 50 нм – 0,94; 100 нм – 0,96; 1000 нм – 0,99.

Найбільший приріст π з глибиною спостерігається в діапазоні 1–5 нм. Це означає, що саме перехід від мікропор до нижньої частини мезопорового інтервалу є найбільш чутливим до зміни геостатичного тиску. Для пор 100–1000 нм крива майже вертикальна і наближена до $\pi = 1$; такі пори радше

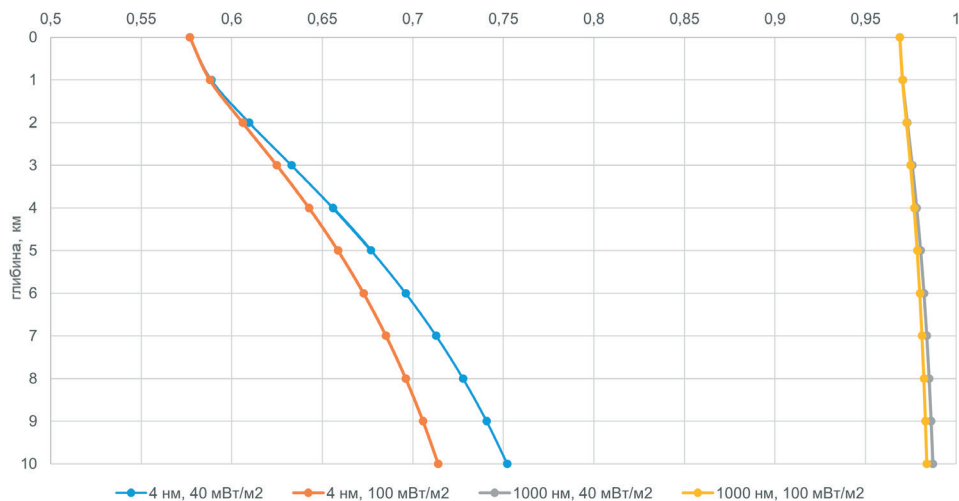


Рис. 2. Модельна залежність безрозмірного порового тиску π від розрахункової глибини геостатичного навантаження H для порового спектра торфу та бурого вугілля за різних діаметрів пор і теплових потоків 40 та 100 мВт/м²

виконують роль зон умовно рівноважного газового резервуару або транспортних шляхів. Натомість пори 0,5–2 нм зберігають високий відносний дефіцит тиску і можуть бути головними локалізаторами нерівноважних процесів.

Слід підкреслити, що в цій моделі глибина H є розрахунковим параметром геостатичного навантаження, а не індикатором глибини утворення торфу, бурого вугілля чи антрациту.

Для торфу та бурого вугілля характерний широкий інтервал пор, від порівняно малих мезопор до великих макропор. На рис. 2 показано, що для пор розміром приблизно 4 нм значення π значно нижче від одиниці, натомість для пор 1000 нм воно майже збігається з геостатичним рівнем. Тому торф і буре вугілля можуть поєднувати два різні режими: у дрібніших порах зберігається відносно розрідження, а у великих порових каналах газ має умови, близькі до рівноважних. Така двоїстість добре узгоджується з уявленням про торф як багатопорове середовище з рухомими і нерухомими доменами. У геохімічному сенсі дрібні пори можуть бути зонами підвищеної локальної реакційності, тоді як великі пори і тріщини забезпечують акумуляцію та перерозподіл метану.

Вплив теплового потоку в торфі та бурому вугіллі проявляється слабше, ніж вплив розміру пор. За теплового потоку 100 мВт/м² криві для малих пор зміщені до дещо менших значень π порівняно з 40 мВт/м². Це означає посилення відносного відхилення порового тиску від геостатичного. Однак для пор 1000 нм різниця між тепловими потоками майже зникає. Отже, температура впливає на параметри рівноваги, але геометричне обмеження порового простору залишається визначальним.

Для кам'яного вугілля середнього ступеня метаморфізму типовий поровий інтервал зміщується до менших значень порівняно з бурим вугіллям. На рис. 3 це показано нижчими значеннями π для дрібнопорової частини системи та в помірному наближенні до рівноваги для більшої межі порового діапазону. Такий результат важливий для метаногенераційної моделі, оскільки

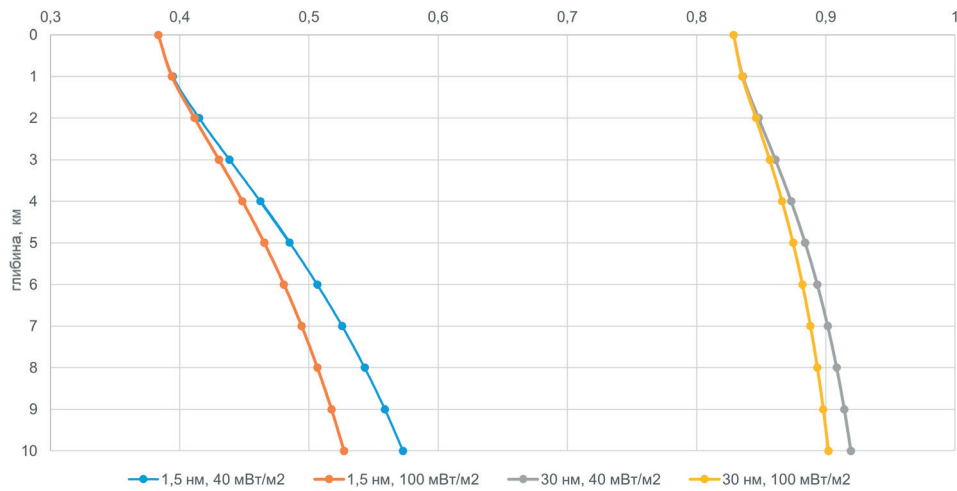


Рис. 3. Модельна залежність безрозмірного порового тиску π від розрахункової глибини геостатичного навантаження H для порового спектра кам'яного вугілля середнього ступеня метаморфізму за різних граничних розмірів пор і теплових потоків

ки середньометаморфізоване вугілля часто має поєднання розвинених мікро- і мезопор, здатних адсорбувати метан, та тріщинно-порових каналів, що забезпечують транспорт. У межах однієї матриці можуть співіснувати пори з різним π , тобто з різним ступенем локального відхилення від термодинамічної рівноваги.

Саме неоднорідність π у суміжних порах є ключем до розуміння механічної деструкції органічної речовини. Органічна матриця вугілля складається з конденсованих ароматичних фрагментів, периферійних алкільних і кисневмісних груп, а також містків різної міцності. Якщо на нанорівні виникають локальні градієнти тиску, вони можуть сприяти напруженням на межах пор і в органічному каркасі. Такі напруження не є єдиною причиною розриву зв'язків, але вони можуть підсилювати термічно або механічно ініційовані гомолітичні процеси. Утворені метильні та інші органічні радикали здатні приєднувати атом водню з утворенням метану, рекомбінувати або приєднуватися до активних центрів органічної матриці. Така інтерпретація узгоджується з термодинамічними оцінками можливості утворення компонентів природного газу в осадових товщах (Хоха та ін., 2019).

Антрацит характеризується найменшим характерним поровим інтервалом серед розглянутих типів викопної органічної речовини. На рис. 4 значення π для дрібних пор залишаються низькими в усьому діапазоні глибин. Навіть більша межа антрацитового порового спектра не досягає настільки високих значень π , як макропори бурого вугілля. Це свідчить, що в антрацитах більша частина порового простору може перебувати в режимі помітного відносного дефіциту тиску. Водночас антрацит має високу структурну зрілість, більшу конденсованість ароматичних фрагментів і меншу частку лабільних аліфатичних груп. Тому сама наявність розрідження ще не означає високої швидкості метаногенерації: кінетичний ефект залежить також від хімічної будови органічної речовини, наявності водню, мінеральних домішок, тріщинуватості та геодинамічного порушення.

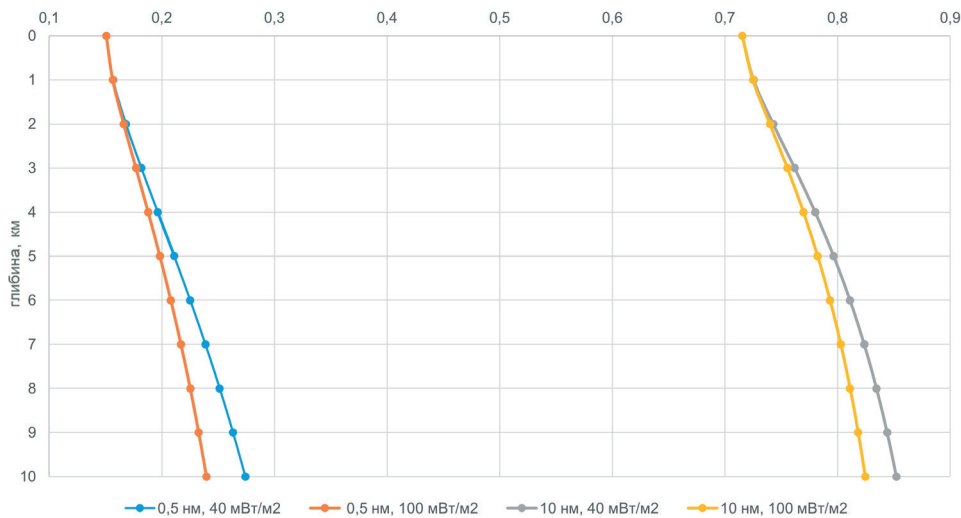


Рис. 4. Модельна залежність безрозмірного порового тиску π від розрахункової глибини геостатичного навантаження H для порового спектра антрациту за різних граничних розмірів пор і теплових потоків

Для антрациту тепловий потік також зміщує криві в бік нижчих значень π , особливо для малих пор. Це можна інтерпретувати як посилення локальної нерівноваги при підвищенні температури. Крім того, температура збільшує швидкість утворення радикалів і зменшує енергетичний бар'єр окремих гомолітичних стадій. Однак у високозрілих органічних структурах кількість лабільних фрагментів нижча, тому термобаричний чинник має розглядатися разом із хімічною доступністю реакційних груп.

Порівняння всіх рисунків дає змогу виокремити три закономірності. Перша – домінування розміру пор. Для 0,5–2 нм відносно розрідження залишається значним навіть за великих глибин; для 50–1000 нм поровий тиск швидко наближається до геостатичного. Друга закономірність – зменшення відмінності між малими і великими порами з глибиною у відносному вимірі, але збереження високого абсолютного перепаду тисків через зростання P_{∞} . Третя закономірність – другорядний, проте систематичний вплив теплового потоку: вищий тепловий потік зменшує π у малих порах і може сприяти утворенню радикалів.

З погляду метаногенерації найбільш важливим є не середнє значення пористості, а розподіл пор за розмірами. Дві органічні речовини з однаковою загальною пористістю можуть мати різну реакційну поведінку, якщо в одній переважають макропори, а в іншій – мікро- і дрібні мезопори. У першому випадку газова фаза буде ближчою до геостатичного рівноважного стану, у другому – локальні області розрідження будуть значно поширенішими, а отже, зростатиме ймовірність виникнення зон механохімічної деструкції та радикального перетворення органічної речовини.

Запропонована інтерпретація також пояснює, чому торф або вугілля не можна розглядати лише як резервуар із певною газовою місткістю. Вони є реакційно-здатною природною полімерною системою, у якій пори одночасно виконують роль сорбційних центрів, транспортних каналів і локальних

термодинамічних мікрореакторів. У мікро- і мезопорах молекули метану, метильні радикали, вода, CO_2 та інші компоненти природного газу можуть перебувати в умовах, відмінних від макроскопічних. Розрідження збільшує час життя радикалів, зменшує ймовірність їхньої негайної рекомбінації на стінках або в газовій фазі, а в разі геодинамічного порушення може сприяти переходу повільних радикальних стадій у ланцюговий режим.

Узагальнена схема може бути такою. На першому етапі внаслідок катагенезу, ущільнення, усадки та мікротріщиноутворення формується порова структура органічної речовини. На другому – у порах різного розміру встановлюються різні значення π . На третьому – неоднорідність порового тиску створює локальні напруження, які разом із температурою, мінеральними поверхнями та хімічною будовою органічної речовини сприяють утворенню радикалів. На четвертому етапі радикали вступають у реакції відриву водню, рекомбінації або перетворення з утворенням CH_4 , C_2H_6 та твердого залишку з вищим ступенем ароматичної конденсації. При раптовій зміні умов, наприклад під час розкриття пласта або тектонічного порушення, локальна динамічна рівновага може порушуватися, що створює умови для швидкого газовиділення.

Мікроморфологічні особливості торфу, наведені на SEM-зображеннях (рис. 5, 6), конкретизують модельний висновок про багаторівневий характер його порового простору. На рис. 5 видно фрагментарно-агреговану будову з поєднанням крупніших рослинних решток, міжагрегатних пор і дрібнодисперсного матеріалу (високозольний торф). Такий рівень організації відповідає макро- та крупномезопоровому компоненту торфу, який визначає водо- і газопровідність, але водночас є дуже чутливим до ущільнення, дренажування та механічного руйнування. Наявність різнорозмірних відкритих пор свідчить, що торф не є однорідною масою, а функціонує як багатодоменне

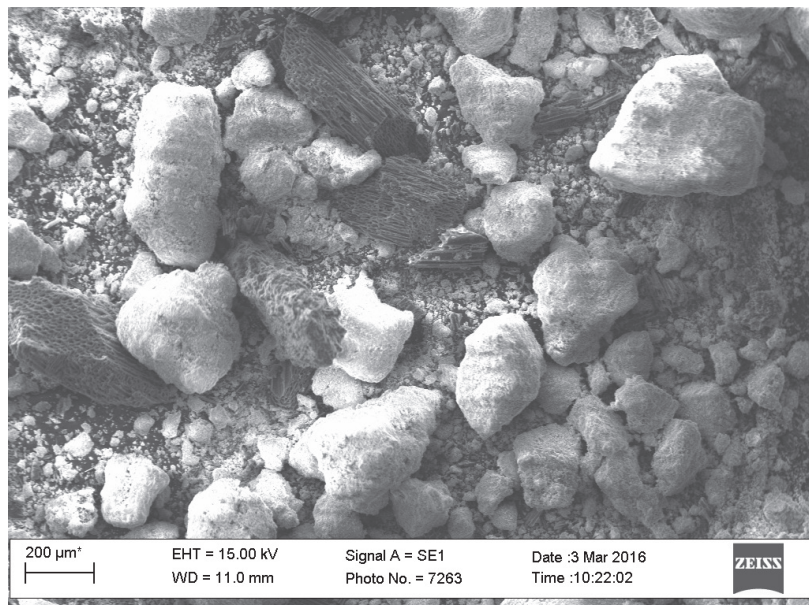


Рис. 5. Мікроморфологія торфу на рівні агрегатів і рослинних тканин (SEM, масштаб 200 мкм)

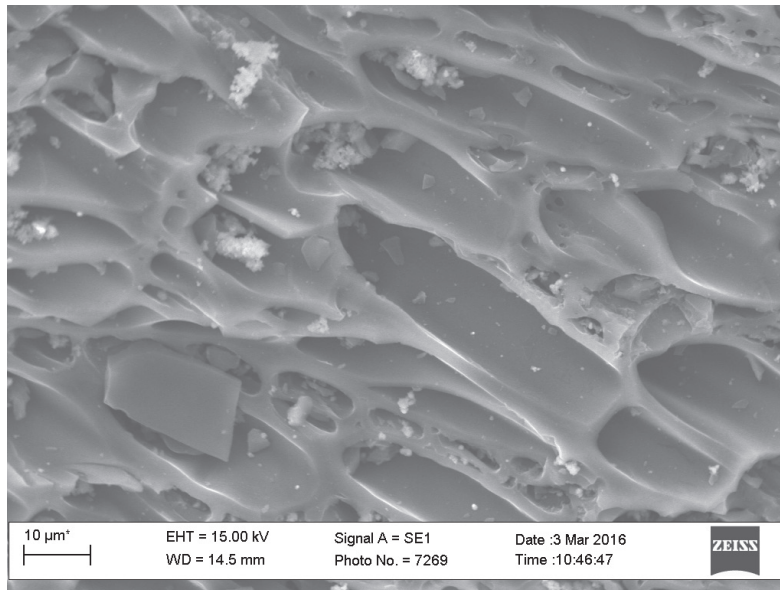


Рис. 6. Мікро- та мезопорові елементи торф'яної органічної матриці: видовжені порові канали, клітинні стінки і дрібнодисперсні вклучення (SEM, масштаб 10 мкм)

середовище, де газова фаза може одночасно перебувати в транспортних каналах і в більш ізольованих порових нішах.

На рис. 6 у більшому збільшенні простежується сітчасто-комірчаста органічна матриця з видовженими поровими каналами, локальними звуженнями та мікropopожнинами на стінках рослинних клітин. Таке поєднання відкритих каналів і дрібних ізольованих пор є важливим для інтерпретації π : у великих каналах тиск швидше наближається до зовнішнього, тоді як у мікро- і дрібномезопорових нішах може зберігатися локальний дефіцит порового тиску. Саме тому мікроструктура торфу, показана на рис. 5 і 6, добре пояснює співіснування транспортно-акумуляційних та локально нерівноважних порових доменів.

Для торфу запропонована інтерпретація має певну специфіку. Торф не слід розглядати лише як водонасичений органогенний акумулятор або ранній попередник вугілля. Це реакційно-здатна, гідратована і структурно лабільна органічна система, у якій пори одночасно виконують роль шляхів водогазового обміну, зон сорбції й десорбції, мікробіологічних осередків та локальних термодинамічних мікросередовищ. У крупних міжклітинних каналах переважає транспортна функція, тоді як у дрібних порах і на поверхнях клітинних стінок створюються умови для уповільненого дифузійного обміну, утримання води й газів, розвитку редокс-градієнтів і локальної концентрації проміжних органічних частинок.

При ущільненні, дренаванні або геодинамічному порушенні частина великих пор у торфі може стискатися чи втрачати зв'язаність, тоді як відносна роль дрібнопорових доменів зростає. Це підсилює просторову неоднорідність π і сприяє розділенню зон газотворення, сорбції та міграції метану. Отже, торф є ранньою високолабільною стадією органічної матриці, де порова

структура контролює не лише водоутримання і масоперенос, але й локальні передумови метаногенераційних процесів, які надалі реалізуються в бурому та кам'яному вугіллі.

Наукова новизна такого підходу полягає не в запереченні відомих термогенних або біогенних моделей метаноутворення, а в додаванні мікротермобаричного механізму, який діє в межах порового простору викопної органічної речовини. Для торфу цей механізм доцільно розглядати як ранню стадію формування локально неоднорідних водогазових і редокс-умов; для вугілля – як чинник механохімічної деструкції та стабілізації радикалів у мікро- і мезопорах. Такий механізм може бути особливо важливим для пояснення локальної неоднорідності газонасиченості, метаногенерації при механічному руйнуванні органічної матриці та ролі високодисперсних фракцій у раптових викидах. Він також задає напрям для подальшої кількісної роботи: необхідно поєднати розподіл пор за розмірами у конкретних мацералах і торф'яних мікрофаціях з кінетикою радикальних реакцій, мікробіологічними процесами торф'яних систем і реальним складом газової суміші.

Висновки і перспективи подальших досліджень.

1. Безрозмірний коефіцієнт $\pi = P_{\text{п}}/P_{\infty}$ є зручним параметром для порівняння локального порового тиску з геостатичним на різних глибинах. Значення $\pi < 1$ вказують на відносне розрідження, а величина $1 - \pi$ характеризує відносний дефіцит порового тиску.

2. Розмір пори є головним чинником зміни π . У порах 0,5–2 нм поровий тиск істотно нижчий за геостатичний у всьому діапазоні 0–10 км. Пори 100–1000 нм наближаються до умовно рівноважного режиму, де π близький до одиниці.

3. З глибиною π зростає для всіх розглянутих діаметрів пор, тобто, відносний дефіцит порового тиску зменшується. Однак абсолютний перепад між геостатичним і поровим тиском може залишатися значним через зростання P_{∞} , тому нано- і мікропори зберігають геохімічне значення на великих глибинах.

4. Торф і буре вугілля, завдяки широкому поровому спектру, поєднують дрібнопорові зони з помітним розрідженням і великі пори, близькі до рівноважного стану. SEM-зображення торфу підтверджують цю багаторівневість: на рівні агрегатів і рослинних тканин простежуються макропорові транспортні канали, а на рівні клітинних стінок – дрібні порові ніші та звуження, здатні підтримувати локально відмінні термобаричні умови. Кам'яне вугілля середнього ступеня метаморфізму має більш виражений мікро- і мезопоровий внесок, що збільшує частку локально нерівноважних доменів. Антрацит, попри меншу кількість лабільних органічних груп, характеризується найстійкішим відносним розрідженням у дрібних порах.

5. Підвищений тепловий потік дещо зменшує π у малих порах і одночасно може прискорювати утворення вільних радикалів. Проте за результатами аналізу тепловий чинник поступається геометричному: саме діаметр і форма пори задають основний масштаб відхилення порового тиску від геостатичного.

6. Локальні відмінності порового тиску можуть бути одним із чинників механічної деструкції органічної матриці, збільшення часу життя радикалів та ініціації ланцюгових гомолітичних реакцій, у яких утворюється

метан. Найбільш перспективним напрямом подальших досліджень є поєднання розрахунків π з експериментальними даними про розподіл пор у мацералах, квантово-хімічною оцінкою енергій розриву зв'язків C–C і C–H, а також моделюванням багатокомпонентної газової суміші в системі тило–рідина–газ.

- Булат, А. Ф., Звягильский, Е. Л., Лукинов, В. В., Перепелица, В. Г., Пимоненко, Л. И., & Шевелев, Г. А. (2008). *Углеродный массив Донбасса как гетерогенная среда*. Киев: Наукова думка.
- Клим, М. М., & Якібчук, П. М. (2003). *Молекулярна фізика*. Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка.
- Хоха, Ю. В., Любчак, О. В., & Яковенко, М. Б. (2019). Енергія Гіббса утворення компонентів природного газу в осадових товщах. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 2(179), 37–46. <https://doi.org/10.15407/ggcm2019.02.037>
- Храмов, В., & Любчак, О. (2009). Механізм генерації метану в поровому просторі вугілля. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 3–4(148–149), 44–54.
- Эттингер, И. Л. (1988). *Необъятные запасы и непредсказуемые катастрофы: Твердые растворы газов в недрах Земли*. Москва: Наука.
- Boelter, D. H. (1969). Physical properties of peats as related to degree of decomposition. *Soil Science Society of America Journal*, 33(4), 606–609. <https://doi.org/10.2136/sssaj1969.03615995003300040033x>
- Clarkson, C. R., & Bustin, R. M. (1996). Variation in micropore capacity and size distribution with composition in bituminous coal of the Western Canadian Sedimentary Basin: Implications for coalbed methane potential. *Fuel*, 75(13), 1483–1498. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00142-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00142-1)
- Clarkson, C. R., & Bustin, R. M. (1999a). The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 1. Isotherms and pore volume distributions. *Fuel*, 78(11), 1333–1344. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00055-1)
- Clarkson, C. R., & Bustin, R. M. (1999b). The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling. *Fuel*, 78(11), 1345–1362. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00056-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00056-3)
- Dziewonski, A. M., & Anderson, D. L. (1981). Preliminary reference Earth model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 25(4), 297–356. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(81\)90046-7](https://doi.org/10.1016/0031-9201(81)90046-7)
- Gan, H., Nandi, S. P., & Walker, P. L. (1972). Nature of the porosity in American coals. *Fuel*, 51(4), 272–277. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(72\)90003-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(72)90003-8)
- Hasterok, D., & Chapman, D. S. (2011). Heat production and geotherms for the continental lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(1–2), 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.04.034>
- Kleimeier, C., Rezanezhad, F., Van Cappellen, P., & Lennartz, B. (2017). Influence of pore structure on solute transport in degraded and undegraded fen peat soils. *Mires and Peat*, 19, 18. <https://doi.org/10.19189/Map.2017.OMB.282>
- Li, Y., Liu, W., Song, D., Ren, Z., Wang, H., & Guo, X. (2023). Full-scale pore characteristics in coal and their influence on the adsorption capacity of coalbed methane. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 72187–72206. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27298-2>
- Liu, D., Qiu, F., Liu, N., Cai, Y., Guo, Y., Zhao, B., & Qiu, Y. (2022). Pore structure characterization and its significance for gas adsorption in coals: A comprehensive review. *Unconventional Resources*, 2, 139–157. <https://doi.org/10.1016/j.uncres.2022.10.002>

- McCarter, C. P. R., Rezanezhad, F., Quinton, W. L., Gharedaghloo, B., Lennartz, B., Price, J., Connon, R., & Van Cappellen, P. (2020). Pore-scale controls on hydrological and geochemical processes in peat: Implications on interacting processes. *Earth-Science Reviews*, 207, 103227. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103227>
- Nie, B., Liu, X., Yang, L., Meng, J., & Li, X. (2015). Pore structure characterization of different rank coals using gas adsorption and scanning electron microscopy. *Fuel*, 158, 908–917. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.050>
- Pan, J., Wang, K., Hou, Q., Niu, Q., Wang, H., & Ji, Z. (2016). Micro-pores and fractures of coals analysed by field emission scanning electron microscopy and fractal theory. *Fuel*, 164, 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.011>
- Rezanezhad, F., Price, J. S., & Craig, J. R. (2012). The effects of dual porosity on transport and retardation in peat: A laboratory experiment. *Canadian Journal of Soil Science*, 92(5), 723–732. <https://doi.org/10.4141/cjss2011-050>
- Rezanezhad, F., Price, J. S., Quinton, W. L., Lennartz, B., Milojevic, T., & Van Cappellen, P. (2016). Structure of peat soils and implications for water storage, flow and solute transport: A review update for geochemists. *Chemical Geology*, 429, 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.03.010>
- Rezanezhad, F., Quinton, W. L., Price, J. S., Elrick, D., Elliot, T. R., & Heck, R. J. (2009). Examining the effect of pore size distribution and shape on flow through unsaturated peat using computed tomography. *Hydrology and Earth System Sciences*, 13, 1993–2002. <https://doi.org/10.5194/hess-13-1993-2009>
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Zou, G., She, J., Peng, S., Yin, Q., Liu, H., & Che, Y. (2020). Two-dimensional SEM image-based analysis of coal porosity and its pore structure. *International Journal of Coal Science & Technology*, 7, 350–361. <https://doi.org/10.1007/s40789-020-00301-8>

Надійшла до редакції: 21.04.2026 р.

Прийнята до друку: 08.05.2026 р.

Опублікована: 29.05.2026 р.

Myroslava YAKOVENKO^a, Yurii KHOKHA^b, Oleksandr LYUBCHAK^c

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine,

^a e-mail: myroslavakoshil@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0001-8967-0489>;

^b e-mail: khoha_yury@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-8997-9766>;

^c e-mail: oleksandr.lyubchak@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0700-6929>

INFLUENCE OF THE PORE STRUCTURE OF FOSSIL ORGANIC MATTER ON METHANOGENESIS IN FREE-CHAIN RADICAL REACTIONS

The paper considers the role of pore structure in the formation of local thermobaric conditions that may support methane generation in fossil organic matter through chain free-radical reactions. The gas–organic matter system is treated as a heterogeneous dispersed medium in which nano-, micro- and mesopores cannot be described only by bulk pressure and temperature. A dimensionless pore-pressure coefficient $\pi = P_p/P_\infty$ is used, where P_p is the pore pressure and P_∞ is the geostatic pressure. The value $\pi = 1$ corresponds to equality between pore and geostatic pressures, whereas $\pi < 1$ indicates a pore-pressure

deficit; therefore, $1 - \pi$ can be interpreted as a relative measure of rarefaction. Model data are analysed for pore diameters of 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 and 1000 nm within the depth range 0–10 km. Additional trends are discussed for peat and brown coal, medium-rank coal and anthracite under heat flows of 40 and 100 mW/m². The results show that pore size is the main factor controlling the deviation of pore pressure from geostatic pressure. In pores of 0.5–2 nm, π remains far below unity even at a depth of 10 km, whereas pores of 100–1000 nm approach a quasi-equilibrium state. A higher heat flow slightly lowers π in small pores and can promote the formation of free radicals, but this effect is secondary to the geometric restriction imposed by pore size and shape. The evolution from peat and brown coal to anthracite is therefore interpreted not only as a change in sorption capacity and transport properties, but also as a change in the abundance of local pore domains favourable to the mechanical destruction of organic matter, radical stabilization, and methane generation. The proposed interpretation links pore-scale pressure heterogeneity with the kinetics of homolytic reactions and provides a basis for further quantitative modelling of methane formation in a three-phase coal matrix.

Keywords: coal, peat, anthracite, porosity, methane, pore pressure, rarefaction, free radicals, geostatic pressure, heat flow.