ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень /
MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2021;(5):5-23
ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ / ORIGINAL PAPER

УДК 550.3 + 551 + 622 DOI: 10.25018/0236_1493_2021_5_0_5

МИКРО-НАНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ В СТРОЕНИИ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТАДИЙ ЕГО МЕТАМОРФИЗМА

Т.А. Киряева[1], В.Н. Опарин[1], Д.А. Яценко[2,3]

[1] Институт горного дела им. Н.А. Чинакала СО РАН, Новосибирск, Россия,
e-mail: coalmetan@mail.ru
[2] Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
[3] Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Аннотация: Отражены результаты начального этапа исследований, посвященных эффекту «модуляции» низкочастотными деформационно-волновыми процессами физико-химических массо-газообменных процессов. В данной части статьи дан микро-наноструктурный анализ особенностей в строении угольного вещества в зависимости от стадий его метаморфизма методами рентгенофазового анализа и масс-спектрометрии в режиме in situ. Количественно определены следующие структурные характеристики образцов углей: расстояние между углеродными сетками, толщина и диаметр углеродного слоя, количество слоев в зависимости от температуры нагревания угольных образцов и стадий метаморфизма. Приведена схема изменения структуры вещества углей до и после прокаливания, а также состав газов, выделяющихся при нагревании угольных образцов до 800 °С. Перечислены факторы влияния крупного кластера магматических месторождений Алтае-Саянской складчатой области (Горной Шории и Хакасии) на процессы метаморфизма углеметанового вещества при образовании углей различного марочного состава сопряженного с ней Кузнецкого угольного бассейна. Приведены доказательства бóльшей роли температурного фактора влияния при образовании графитов, чем горного давления в процессе метаморфизма угленосного вещества. Исследования пористой структуры угольных образцов позволили определить объем и диаметр угольных пор различных стадий метаморфизма. Исследованиями методом РФА показано, что молекулы метана не могут занимать в значительной мере межслоевое пространство между углеродными слоями кристаллической составляющей углей и преимущественно располагаются в неупорядоченной области углей, в приповерхностных слоях кристаллитов и на их поверхностях.

Ключевые слова: угольное вещество, стадии метаморфизма, уравнение Ленгмюра, рентгенофазовый анализ, выход летучих веществ, содержание углерода, пористость угля.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-05-00051).

Для цитирования: *Киряева Т.А., Опарин В.Н., Яценко Д.А.* Микро-наноструктурный анализ особенностей в строении угольного вещества в зависимости от стадий его метаморфизма // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 5. – С. 5–23. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_5_0_5.

© Т.А. Киряева, В.Н. Опарин, Д.А. Яценко. 2021.

Micro and nano structure analysis of coal substance versus coal ranks

T.A. Kiryaeva[1], V.N. Oparin[1], D.A. Yatsenko[2,3]

[1] Chinakal Institute of Mining of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia, e-mail: coalmetan@mail.ru

[2] Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

[3] Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

Abstract: The article describes the early-stage research findings on the phenomenon of modulation of physicochemical mass exchange and gas exchange processes by low-frequency deformation waves. Particularly, the microstructure and nanostructure of coal substance are analyzed versus coal ranks using the X-ray phase analysis and mass spectrometry in the in-situ mode. Some structural characteristics of coal samples are determined quantitatively, namely: carbon lattice spacing, thickness and diameter of carbon layer, number of carbon layers subject to heating temperature and rank of a sample. The pattern of variation in the structure of coal substance before and after baking, as well as the composition of gases emitted from coal samples under heating to 800 °C are presented. The influences of a large cluster of magmatic deposits in the Altai–Sayan folded area (Gornaya Shoria and Khakassia) on metamorphism of coal-and methane substance in formation of different grade coals in the adjacent Kuznetsk Coal Basin are listed. The higher role of the temperature factor in formation of graphite as against the confining pressure in formation of coal is proved. The studies into the pore structure of coal samples made it possible to determine the volume and diameter of pores in coals of different ranks. The X-ray phase analysis shows that methane molecules cannot occupy the space between the carbon layers of the crystalline structure and mostly concentrate in the disordered areas in coal, as well as in the surface layers and on the surface of crystal grains.

Key words: coal substance, coal ranks, Langmuir equation, X-ray phase analysis, volatile yield, carbon content, coal porosity.

Acknowledgements: The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, Project No. 20-05-00051.

For citation: Kiryaeva T. A., Oparin V. N., Yatsenko D. A. Micro and nano structure analysis of coal substance versus coal ranks. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2021;(5):5-23. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_5_0_5.

Введение

Развитие теоретических основ для описания массо-газообменных процессов в многофазных геосредах со сложным структурным строением в изменяющихся полях горного давления и температур имеет важное значение не только для прогнозирования катастрофических событий при освоении месторождений полезных ископаемых по различным их видам (техногенные землетрясения, горные удары, внезапные выбросы угля, породы и газа, подземные пожары и т.д.), но и для совершенствования существующих и разработки новых энергоэффективных, в достаточной мере безопасных и экологически приемлемых технологий ведения горных работ и недропользования в целом.

Начальный этап этих исследований [1] ознаменовался фундаментальными работами академика М.А. Садовского и его учеников, обративших особое внимание на блочно-иерархическое строе-

ние массивов горных пород и геоматериалов [2]. Роль отмеченного М.А. Садовским структурного фактора оказалась определяющей в понимании обнаруженного в экспериментах многообразия геомеханико-геофизических процессов, индуцируемых разными источниками в породных массивах, но не находивших себе объяснения в рамках доминирующих на тот период представлений в рамках континуальных моделей механики сплошных сред.

Гипотеза о возможности существования в массивах горных пород нелинейных упругих волн маятникового типа, носителями которых являются не абстрактные математические «элементарные объемы», а реальные структурные элементы геологического вещества в приближении «абсолютно твердых тел», впервые представлена в работе [3]. При достижении определенного уровня горного давления (напряженности) возникают низкочастотные осциллирующие движения структурных отдельностей внутри геоматериалов, что существенно меняет их характеристики проницаемости по сравнению с исходной структурой: большинство ранее изолированных пор и трещин внутри заданного объема горных пород, угля и других геоматериалов становятся топологически связанными между собой не только в пространстве, но и во времени. Динамико-кинематические свойства маятниковых волн принципиально важны для описания поведения реальных геосред от силовых источников разного вида.

В реально происходящих массо-газообменных и тепловых процессах геосред и, в частности, при отработке угольных месторождений, значительно бóльшая роль должна принадлежать «эффективным» константам для описания адсорбционных процессов, используемым в уравнениях Ленгмюра: их «объемным» аналогам — «коэффициентам адсорбции», являющимся на самом деле зависимыми от размеров пор и трещин, состава их газожидкостных компонентов, динамико-кинематических характеристик движения берегов трещин и изменения формы пор в топологическом пространстве с изменяющимся во времени фактором связности [4]. Для решения этих задач в данной статье наряду с исследованием геомеханического состояния угольных пластов приведены исследования пористой структуры, микро-наноструктурный анализ особенностей в строении угольного вещества в зависимости от стадий метаморфизма самих природных углей при их нагревании, исследованных с применением современных более точных методов в изменяющихся полях давления и температур.

Отдельная работа будет посвящена калибровочным коэффициентам связи между уравнением адсорбции Ленгмюра и кинематическим выражением для волн маятникового типа [4] по данным натурных измерений на угольных месторождениях Кузбасса. Эффект реализации соответствующих научных разработок состоит в обеспечении ритмичной, высокопроизводительной и безопасной добычи угля, а также в комплексном использовании природных ресурсов углеметановых месторождений.

Методы исследования структурных характеристик образцов углей

Для экспериментального исследования структурных особенностей углей в настоящее время активно применяются методы микроскопии [5, 6] и дифракционного анализа [5, 7—12], в том числе после температурной обработки [6, 13, 14] и in sutu [15]. Авторами статьи были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) и масс-спектрометрии в режиме in situ [16]. Дифрак-

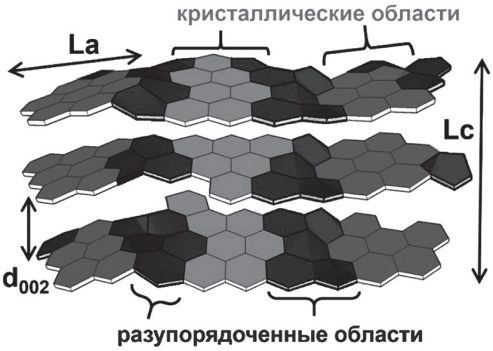

Рис. 1. Схема структуры каменных углей
Fig. 1. Coal structure scheme

ционные картины были получены на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (вертикальный гониометр θ/θ-геометрии) фирмы Bruker (Германия). Устройство оснащено линейным полупроводниковым энергодисперсионным детектором Lynx-Eye. Источником излучения является рентгеновская трубка с медным анодом, средняя длина волны излучения составляет CuK_{α} = 0,154184 нм ($CuK_{\alpha 1}$ = 0,15406 нм, $CuK_{\alpha 2}$ = 0,154439 нм). Съемку проводили по методу фокусировки Брэгга-Брентано, ток генератора $35 \cdot 10^{-3}$ А, напряжение $35 \cdot 10^{3}$ В. Диапазон съемки в пределах 5÷65° по 2θ; шаг 0,05°, время накопления в сканируемой точке 3 с, время съемки одной дифрактограммы 60 мин. Дифракционные картины представляют собой графики зависимости интенсивности отраженного рентгеновского излучения угольного образца от угла рассеяния 2θ.

Для высокотемпературных экспериментов in situ в среде гелия использовали камеру Anton Paar XRK 900. На вход камеры подавался гелий, на выходе стоял масс-спектрометр. Перед нагревам воздух из камеры полностью выдувался инертным газом.

Для оценки структурных характеристик образцов профили их дифракционных картин раскладывали на функции в программе Fytyk 1.2.9 [17]. Исследуемые структурные характеристики образцов рассчитывались по формулам [18, 19]:

- расстояние между углеродными сетками

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}}, \text{ нм} \qquad (1)$$

- толщина слоя

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{\beta_{002}\cos\theta_{002}}, \text{ нм} \qquad (2)$$

- диаметр углеродного слоя

$$L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta_{100}\cos\theta_{100}}, \text{ нм} \qquad (3)$$

- число слоев

$$N_c = \frac{L_c}{d_{002}}. \qquad (4)$$

Пористая структура каменного угля представляет собой набор упорядоченных и разупорядоченных участков (молекулярных кластеров). Упорядоченные участки представляют собой «когерентно» расположенные углеродные сетки, обозначаемые как «углеродный слой» [16], которые характеризуются диаметром (L_a), толщиной (L_c) и расстоянием между углеродными сетками d_{002} (рис. 1).

Диаметр углеродного слоя L_a определялся из уширения рефлекса 100 по формуле Шеррера с коэффициентом 0,89, а толщина слоя L_c — по ширине 002 с коэффициентом 1,84. Расстояние между углеродными сетками соответствует межплоскостному расстоянию d_{002} и рассчитывается по формуле Вульфа-Брегга. Число слоев N_c определяется отношением общей толщины слоя к среднему расстоянию между углеродными сетками.

Дифракция от углеродных сеток проявляется в виде двух широких максимумов, анализ которых позволяет определить L_a, L_c и d_{002}. Рефлексы имеют индексы Миллера 002 и 100 и позволяют дать необходимую информацию

вдоль кристаллографических направлений 001 и 100, соответственно [16]. Дифракционные картины представляют собой графики зависимости интенсивности отраженного рентгеновского излучения угольного образца от угла рассеяния 2θ.

Ранее в ИПКОН РАН [20] по результатам рентгеноструктурных исследований разработана классификация, с помощью которой осуществляется систематизация углей различной степени метаморфизма (рис. 2) в соответствии с ГОСТом 21489-76 (табл. 1).

Для исследования параметров молекулярной структуры углей во всем ряду метаморфизма авторами статьи были проведены испытания 16 угольных образцов с шести месторождений Кузбасса (табл. 2), обладающими различными физико-химическими свойствами (выход летучих веществ V^{daf} = 14 — 40%, газоносность X = 13 — 26 м³/т) и глубиной залегания соответствующих угольных пластов H = 240 — 620 м.

Проведение эксперимента

В экспериментах испытуемые образцы в виде помолотого порошка засыпались на сетку керамического держателя высокотемпературной камеры дифрактометра (рис. 3). На снимках сканирующего электронного микроскопа (рис. 4) представлены агрегаты угля (образец № 31) размерами в несколько миллиметров.

В табл. 2 приведены результаты дифракционных исследований структуры угольных образцов разной стадии метаморфизма до и после их нагревания до 800 °С в рамках теории использующей формулы (1) — (4).

Здесь к первой группе относятся угли с выходом летучих веществ до 18,6%, ко второй — 20 — 22,4% (средняя стадия метаморфизма), к третьей — 30,3 — 39,7%. Нетрудно показать, что по нарас-

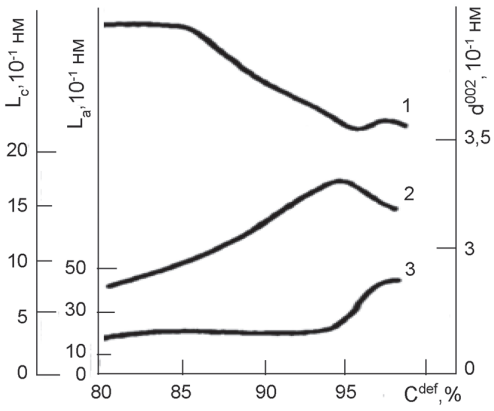

Рис. 2. Изменение параметров молекулярной структуры углей d_{002} (1), L_c (2) и L_a (3) в ряду углефикации [20]

Fig. 2. Change in molecular structure parameters in coals d_{002} (1), L_c (2) and L_a (3) in carbonization row [20]

Таблица 1

ГОСТ 21489-76 на разделение углей на стадии метаморфизма и классы в соответствии с выходом летучих веществ и содержанием углерода
State Standard GOST 21489-76 Ranks and classes of coals depending on volatile yield and carbon content

Группа стадий метаморфизма	Стадии метаморфизма	Выход летучих веществ, %	Содержание углерода С, %
Торф		70	
Буроугольная	О1 О2 О3	40 — 60	
Каменноугольная	I I — II II II — III III III — IV IV IV — V V VI	40 39 36 — 38 33,5 28 — 31 24 19 — 22 15 — 17 14 12	78 — 80 82 83 — 85 86 87 — 88 88 89 — 90 90 — 91 91 92
Антрацитовая	VII — VIII	10	93

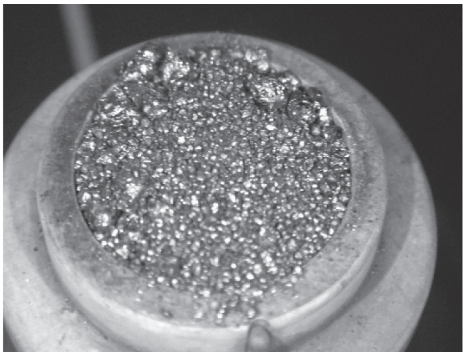

Рис. 3. Фото типичного угольного образца № 31 до нагревания

Fig. 3. Picture of representative coal sample No. 31 before heating

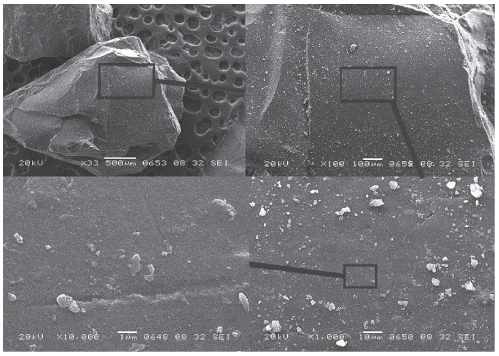

Рис. 4. Микрофотографии угольного образца № 31

Fig. 4. Micro images of coal sample No. 31

Таблица 2

Экспериментальные данные дифракционного анализа структуры угольных образцов различной стадии метаморфизма и выхода летучих веществ до и после их нагревания до 800 °С

Experimental diffraction analysis data on structure of coal samples of different ranks and volatile yield before and after heating to 800 °C

Группа	№ образца в экспериментах	V^{daf}, %	Марка угля	Расстояние между углеродными сетками d_{002}, 10^{-1} нм		Толщина слоя L_c, 10^{-1} нм		Диаметр углеродного слоя L_a, 10^{-1} нм		Число слоев $N_c = L_c / d_{002}$, шт	
				до	после	до	после	до	после	до	после
1 $V^{daf}_{(1)}$	2	14,8	ОС	3,5	3,5	15,6	10,5	12,6	20,9	4	3
	12	15,6	ОС	3,4	3,5	11,0	9,4	21,5	23,5	3	3
	11	15,8	ОС	3,5	3,6	18,9	10,2	12,9	20,4	5	3
	38	18,6	К	3,4	3,4	21,8	14,1	18,4	19,2	6	4
	39	18,4	К	3,5	3,5	16,5	13,0	20,1	21,4	5	4
	36	18,6	К	3,5	3,5	20,0	15,7	23,3	20,2	6	5
2 $V^{daf}_{(2)}$	37	20,0	К	3,5	3,5	16,1	9,7	14	20,6	5	3
	32	21,0	К	3,5	3,6	16,3	9,8	11,8	18,8	5	3
	34	21,9	К	3,5	3,5	13,1	12,4	12,0	17,9	4	4
	15	22,4	К	3,5	3,6	14,1	10,2	13,9	20,5	4	3
	16	22,4	К	3,5	3,5	18,9	12,5	13,5	18,9	5	4
3 $V^{daf}_{(3)}$	6Н	30,3	Ж	3,5	3,4	11,0	12,9	20,3	23,5	3	4
	7Н	32,6	Ж	3,5	3,5	10,1	10,8	12,4	22,3	3	3
	30	35,1	ГЖ	3,6	3,6	8,8	8,6	17,8	21,2	2	2
	35	37,0	Г	3,6	3,5	15,2	11,4	13,5	22,7	4	3
	31	39,7	Д	3,6	3,4	8,1	9,8	13,5	21,0	2	3

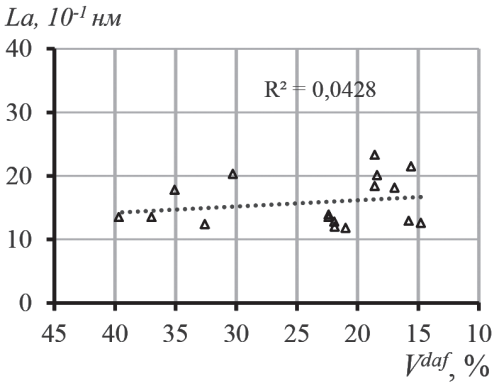

Рис. 5. Зависимость диаметра углеродного слоя L_a от выхода летучих веществ V^{daf}

Fig. 5. Carbon layer diameter L_a versus volatile yield V^{daf}

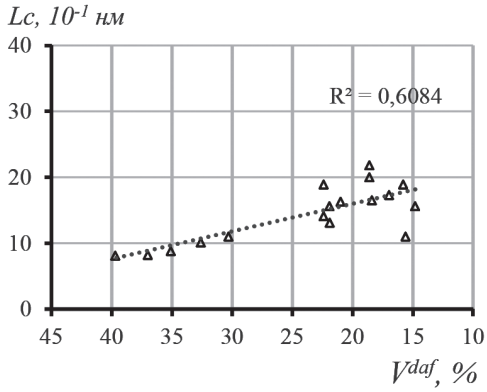

Рис. 6. Зависимость толщины слоя L_c от выхода летучих веществ V^{daf}

Fig. 6. Carbon layer thickness L_c versus volatile yield V^{daf}

тающей средних значений V^{daf} в группах (1), (2), (3) имеем каноническую связь [1]:

$$V_{(1)}^{daf} \times \sqrt{2} \cong V_{(2)}^{daf};\ V_{(2)}^{daf} \times \sqrt{2} \cong V_{(3)}^{daf}.$$

Анализ зависимости расстояния между углеродными сетками d_{002} от выхода летучих веществ V^{daf} в [16] показал, что межплоскостные расстояния лежат в среднем диапазоне (3,4÷3,6) · 10^{-1} нм, что из-за сильно уширенного дифракционного рефлекса 002 находится в рамках погрешности измерений. При этом расстояние между углеродными сетками d_{002} и диаметр углеродного слоя L_a (рис. 5) как оказалось, практически не зависят от стадии метаморфизма углей, а толщина слоя L_c (рис. 6) для бурых углей (V^{daf}≅40%) становится до полутора раз меньше, чем для углей более высокой стадии метаморфизма (V^{daf}≅15%).

Анализ рис. 5 и 6 в соответствии с табл. 2 позволил установить:

- каноническое по $\left(\sqrt{2}\right)$ изменение средних значений выхода летучих веществ (V^{daf}) для выделенных групп образцов с меняющейся стадией метаморфизма — по нарастающей от (1) к (2) и (3):

$$V_{(i)}^{daf} = V_{(1)}^{daf} \times \left(\sqrt{2}\right)^{i-1}, \quad i = 1,2,3;\ V_{(1)}^{daf} = 17\% \qquad (5)$$

При этом относительное расхождение в (5) составляет менее 9%.

- при слабом влиянии величин диаметров углеродных слоев (L_a) определяющую роль в объяснении зависимости (5) играет толщина углеродных слоев

Таблица 3

Рост кристаллитов с повышением стадии метаморфизма угля [21]
Growth of crystal grains with increasing rank of coal [21]

Вещество	Содержание углерода,%	Размеры кристаллитов, 10^{-1} нм	
		диаметр	высота
Торф	56,6	17,7	10,4
Бурый уголь	68,2	19,7	12,1
Каменный уголь	80 — 90	21	12,9 — 15,4
Антрацит	92 — 96	23 — 30	14 — 17

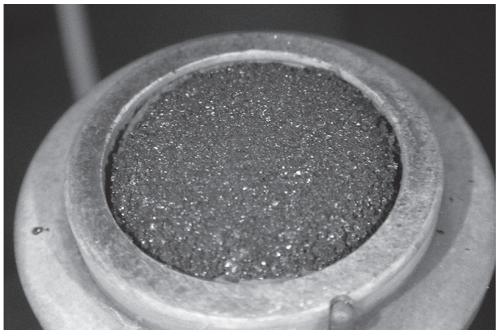

Рис. 7. Фото типичного образца угля № 31 после прокаливания

Fig. 7. Picture of representative coal sample No. 31 after baking

(L_c). Она также изменяется для выделенных групп угольных образцов практически в 2 раза.

Упорядоченные фрагменты в структуре ископаемых углей В.В. Ходот [21] назвал «кристаллитами». По данным рентгеноструктурного анализа, приведенного в [21], они имеют диаметр (L_a) в интервале величин (17÷45) · 10^{-1} нм и высоту L_c = (10÷17) · 10^{-1} нм (табл. 3). Эти данные хорошо коррелируют с приведенными выше (рис. 5, 6).

Влияние температуры на структуру угля

Для более полного изучения тонкой структуры угля были проведены дифракционные эксперименты in situ с нагревом образцов в камере до 800 °С в потоке гелия, в которых получено более 130 дифракционных картин и определены основные структурные параметры: диаметр (L_a), толщина (L_c) и расстояние между углеродными сетками d_{002}. После прокаливания образцы угля спекались, образуя твердую пластинку меньшего размера, чем держатель диаметра (рис. 7).

Для примера на рис. 8, *а-г* представлена серия дифракционных картин для угольных образцов различных стадий метаморфизма, полученные in situ во время прокаливания и охлаждения в инертной среде потока гелия.

Рис. 9. показывает изменение дифракционного максимума 002 (диапазон съемки от 11 до 36° по 2θ). Видно постепенное уширение максимумов 002 с ростом температуры, что свидетельствует об уменьшении областей когерентного рассеяния (ОКР) в направлении 001. Смещение максимумов в сторону меньших углов при нагреве соответствует температурному расширению кристаллической решетки, при охлаждении наблюдается обратный процесс (рис. 8, *а* и 8, *б*). Узкие рефлексы соответствуют примесной фазе оксида кремния, представленного штрих-диаграммой.

После прокаливания положение мода (верхушка) пика 002 практически не изменилось (25,5 до и 25,8° после). Это может соответствовать изменению межплоскостного расстояния d_{002} на 0,05 · · 10^{-1} нм, т.е. можно считать, что оно также не изменилось и осталось равным около 3,5 нм. Для рефлекса 001 рассуждения аналогичны. Нужно отметить, что рефлексы имеют анизотропный вид, что может свидетельствовать о наличии доли кристаллитов с увеличенными межплоскостными расстояниями или о наличии дефектов. Ширина рефлекса 002 увеличилась с 4,3 до 6,4°, что свидетельствует об уменьшении размеров ОКР с 1,9 до 1,3 нм. Положение рефлекса 001 также осталось на том же уровне, но средние размеры ОКР увеличилось 0,7 до 0,9 нм. Интенсивность максимумов перераспределяется.

В табл. 2, 4, 5 приведены результаты рентгеноструктурных исследований угольных образцов разной стадии метаморфизма.

Таким образом, исследования методом РФА показали:

- перераспределение интенсивностей и изменение формы дифракционных рефлексов указывает на то, что углеродные

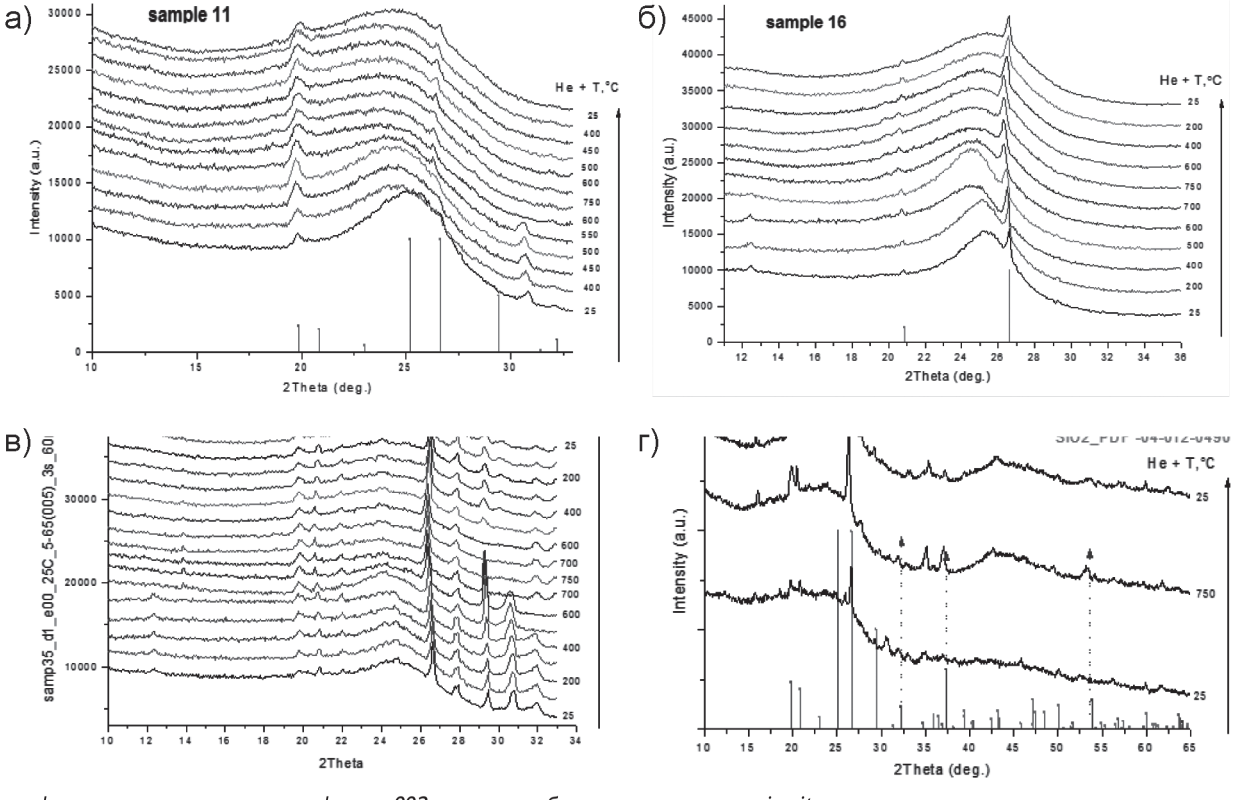

Рис. 8. Серия дифракционных картин для рефлекса 002 угольных образцов, полученные in situ во время прокаливания и охлаждения в инертной среде гелия при температурах 25÷800 °С: № 11 (V^{daf} = 15,8%) (а); № 16 (V^{daf} = 22,4%) (б); № 35 (V^{daf} = 37%) (в); № 31 (V^{daf} = 39,7%) (г). Штрих диаграмма – примесь оксид кремния

Fig. 8. Series of in-situ diffraction patterns for the reflex (002) of coal samples in baking and cooling in inert helium atmosphere under temperatures of 25÷800 °С: № 11 (V^{daf} = 15,8%) (a); № 16 (V^{daf} = 22,4%) (b); № 35 (V^{daf} = 37%) (v); № 31 (V^{daf} = 39,7%) (g). Line diagram of powder pattern – silicon oxide impurity

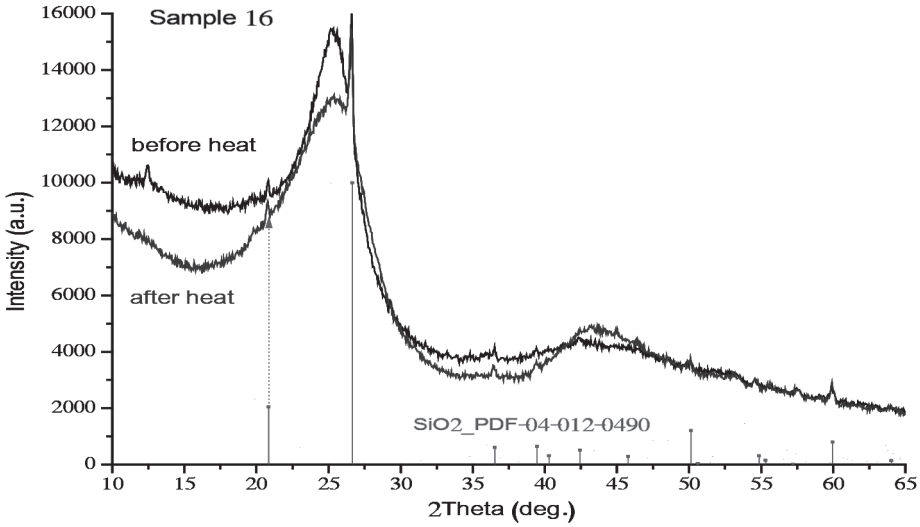

Рис. 9. Зависимости интенсивности отраженного рентгеновского излучения угольного образца № 16 от угла рассеяния 2θ до (before heat) и после (after heat) прокалки в инертной среде потока гелия. Штрих диаграмма – примесь оксид кремния

Fig. 9. Intensity of reflected X-ray radiation in coal sample No. 16 versus diffusion angle 2θ before and after heating in inert atmosphere of helium flow. Line diagram of powder pattern — silicon oxide impurity

слои претерпевают структурные изменения. Среднее расстояние между углеродными сетками d_{002} практически не меняется (разброс не превышает 0,1 · · 10^{-1} нм), что значительно меньше эффективного диаметра молекулы метана (около 4,16 · 10^{-1} нм). Следовательно, можно предположить, что метан не может занимать в значительной мере межслоевое пространство между углеродными слоями кристаллической составляющей углей. В противном случае наблюдалось

Таблица 4

Характеристики рефлекса 002 угольных образцов исследованных методом рентгеноструктурного анализа
Characteristics of the reflex (002) of coal samples after X-ray structure analysis

№ образца	V^{daf}, %	hkl 002							
		до нагревания				после нагревания			
		2θ, град,	межплоск d, 10^{-1} нм	ширина, град,	ОКР, нм	2θ, град,	межплоск d, 10^{-1} нм	ширина, град,	ОКР, нм
11	15,8	25,5	3,5	5,7	1,4	24,9	3,6	7,9	1,0
16	22,4	25,5	3,5	4,3	1,9	25,8	3,5	6,4	1,3
32	21,0	25,5	3,5	4,9	1,6	25,0	3,6	8,2	1,0
31	39,7	25,5	3,6	9,9	0,8	26,0	3,4	8,2	1,0
2	14,8	25,5	3,5	5,2	1,6	25,4	3,5	7,7	1,0
7Н	32,6	25,6	3,5	8,0	1,0	25,7	3,5	7,5	1,1
34	21,9	25,3	3,5	6,2	1,3	25,5	3,5	6,5	1,2
36	18,6	25,5	3,5	4,4	1,8				

Таблица 5

Характеристики пиков 001 угольных образцов исследованных методом рентгеноструктурного анализа
Characteristics of the peaks (001) of coal samples after X-ray structure analysis

№ образца	V^{daf}, %	hkl 100							
		до нагревания				после нагревания			
		2θ, град,	меж, плоск d, 10^{-1} нм	ширина, град,	ОКР, нм	2θ, град,	меж, плоск d, 10^{-1} нм	ширина, град,	ОКР, нм
11	15,8	43,2	2,1	12,6	0,7	43	2,1	8,5	1
16	22,4	43,7	2,1	13,0	0,7	43,3	2,1	9,3	0,9
32	21,0	44,60	2,0	14,8	0,6	43,6	2,1	9,3	0,9
31	39,7	45,20	2,0	13,1	0,7	43,9	2,1	8,3	1,0
2	14,8	43,00	2,1	13,9	0,6	43,3	2,1	8,4	1,0
7Н	32,6	43,70	2,1	14,1	0,6	25,7	3,5	7,5	1,1
34	21,9	43,80	2,1	14,5	0,6	43,7	2,1	9,8	0,9
36	18,6	42,60	2,1	11,5	0,7				

бы сильное смещение максимума 002 в сторону меньших углов. Это может означать, что метан преимущественно располагается в неупорядоченной области углей, в приповерхностных слоях кристаллитов и на их поверхностях;

- как показано в [16], толщина слоя L_c для углей 1 и 2 групп (высокой и средней стадий метаморфизма) уменьшается при нагревании почти в полтора раза, в то время как для бурых углей она остается постоянной. Соответственно, число углеродных слоев после нагревания уменьшается на 1 — 2 сетки. Возможно, молекулы метана располагаются в этих приповерхностных слоях. При этом диаметр углеродного слоя L_a практически не меняется для всех стадий метаморфизма.

Ранее анализ экспериментальных данных в [22] показал, что основными газообразными продуктами термолиза (t = = 100 — 800 °С) каменного угля являются водород, монооксид углерода и метан.

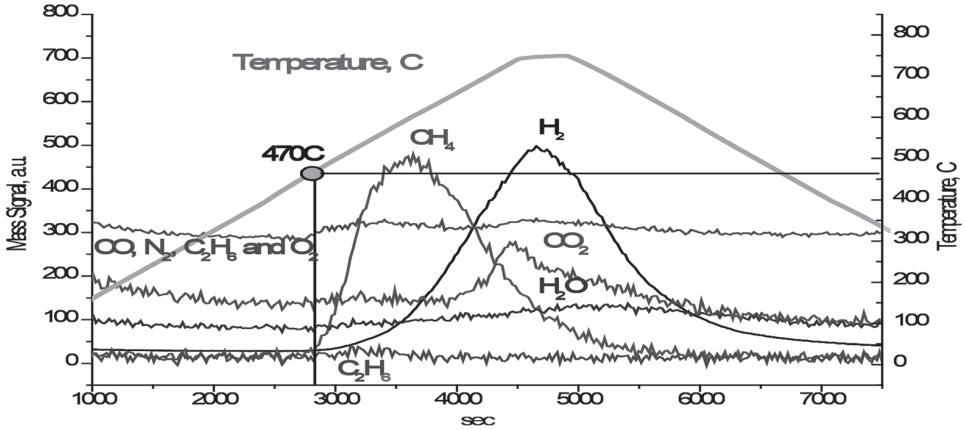

Рис. 10. Данные масс-спектроскопии нагрева образца угля № 32 в потоке гелия He
Fig. 10. Mass spectroscopy of heating of coal sample No. 32 in He flow

В данной работе вещества, выделяемые из образца при нагреве потоком гелия, проходили через масс-спектрометр. Для всех групп образцов природных углей наблюдались идентичные зависимости выхода газообразных продуктов с ростом температуры (рис. 10). При температурах до 400 °С наблюдалось только уменьшение остаточных газов из атмосферы. Свыше 400 °С появлялись сигналы от метана (CH_4), этана (C_2H_6) и водорода (H_2).

В [23] показано, что метан, водород, кислород и вода путем сорбции на поверхности угля и угольной пыли создают ряд активных ионо-радикальных форм, способствующих возникновению быстродействующих цепных реакций, в результате которых может образовываться ацетилен. Как известно [24], ацетилен самовоспламеняется даже без доступа кислорода при температуре 330 °С. В наших экспериментах он выделялся при нагревании от 600 до 800 °С, а его массовая доля составила 0,1 — 0,4%.

Одним из практически важных следствий описанных физико-химических процессов этот эффект следует рассматривать как возможный механизм реализации такого опасного явления в горных выработках, как внезапные взрывы метановоздушных смесей.

Исследование пористой структуры углей

В настоящей работе исследование пористой структуры угольных образцов осуществлялось в ИК СО РАН [25] методами ртутной порометрии и низкотемпературной — 196 °С (77 К) сорбции азота на установке DigiSorb 2600 («Micromeritics», США). Перед началом сорбционных экспериментов угольные образцы (табл. 2) выдерживали в вакууме при давлении 10÷4 мм рт. ст. (1333,2÷533,3 Па) при температуре 150 °С (423 К) в течение 5 ч (18 000 с). Можно полагать, что к реальным порам внутри частиц угля относятся поры размером меньше 10^{-6} м [26], при этом для большинства угольных образцов значение разности ΔV предельного вдавленного объема ртути и объема, соответствующего порам размером 10^{-6} м примерно постоянно (~0,04* *10^{-3} м^3/кг). Увеличение ΔV для угольных образцов 32, 34, 37, 38 и 39 (V^{daf} = = 18,6÷21,9%, угли марки К) происходит за счет сравнительно крупных пор размером (200÷300) · 10^{-9} м. Изменение объема пор от выхода летучих веществ V^{daf} и марки угля (Т-Д) показано на рис. 11.

Полученные авторами статьи и приведенные выше данные хорошо согласуются с данными [20, 27].

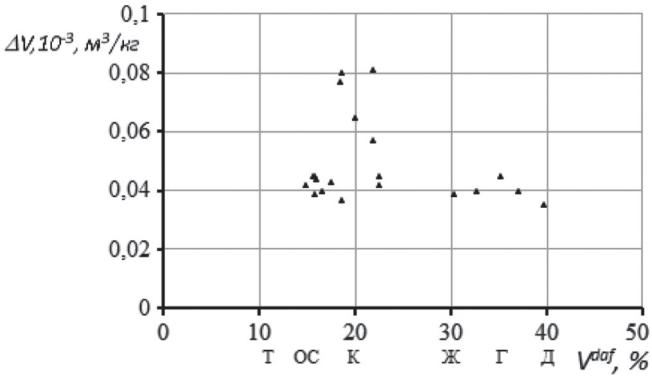

Рис. 11. Изменение объема пор от выхода летучих веществ V^{daf} и марки угля (Т-Д)
Fig. 11. Variation in volume of pores versus volatile yield V^{daf} and grade of coal (lean–long flame)

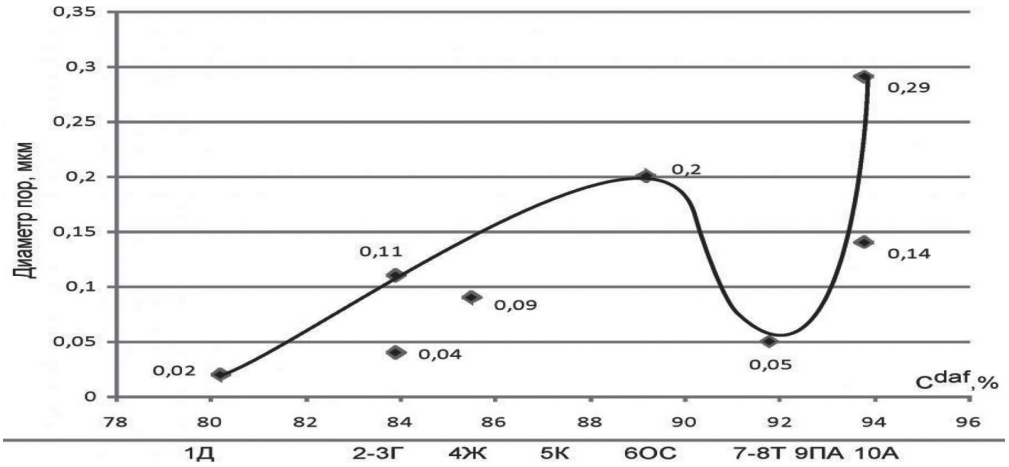

Рис. 12. Изменение линейных размеров пор в зависимости от стадии метаморфизма метаноносных углей [27]
Fig. 12. Variation in linear dimension of pores versus rank of methane-bearing coal [27]

В работе [20] утверждается, что ископаемые угли (за небольшим исключением) представляют собой монодисперсные сорбенты с узким максимумом на кривой распределения пор, соответствующим размеру пор (0,4÷0,5) · 10^{-9} м. Когда размеры поглощаемых молекул газа (диаметр молекул метана 0,416 · · 10^{-9} м) совпадают с размерами природных пустот (микротрещины, макропоры), в которые они проникают, понятия раздела фаз «твердое тело — газ» и адсорбционного слоя теряют «физический смысл», так как происходит объемное заполнение поля сорбционных сил.

По данным растровой электронной микроскопии в [27] установлено изменение размеров полостного пространства в углях в зависимости от стадии их метаморфизма (табл. 6, рис. 12). Это позволило в [27] сделать следующие выводы: в слабо метаморфизованных углях, начиная от марки 1Д до средних стадий 4Ж-5К, размеры пор возрастают от 2 · 10^{-8} м до 17 · 10^{-8} м; на стадии 6 ОС их объем стабилизируется (20 · 10^{-8} м); затем к стадии 7-8Т происходит уменьшение их размеров до 5 · 10^{-8} м; но далее, в антрацитах размеры пор вновь увеличиваются вплоть до 30 · 10^{-8} м.

Сопоставляя рис. 11 и 12, следует заключить: с увеличением стадии метаморфизма углей (уменьшением выхода летучих веществ) размеры и объем пор немонотонно возрастают. Это свидетельствует о бóльшей роли температурного фактора влияния при образовании графитов, чем горного давления в процессе формирования (метаморфизма!) угленосного вещества. В [28] было высказано предположение, что минувшие тектоно-магматические эпохи на протяжении более 400 млн лет оказывали значительное влияние на структурные, физико-механические и иные свойства разрабатываемых полезных ископаемых. Для проведения комплексных исследований по проверке отмеченной гипотезы были выбраны крупные железорудные и угольные месторождения Кузбасса.

Здесь ставилась и решалась основная задача — о возможном геодинамическом влиянии крупного кластера магматических месторождений Алтае-Саянской складчатой области (Горной Шории и Хакасии) на процессы метаморфизма

Таблица 6

Типы структур витринита метаноносных углей и их характеристика по данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) [27]
Structures of vitrinite in methane-bearing coal by scanning electron microscopy data [27]

Стадия метаморфизма		Структура витринита двух основных генетических типов углей	
		Однородное вещество, генетический тип а (малo-восстановленные угли)	**Агрегированное вещество, генетический тип в (восстановленные угли)**
Начальная	1Д-2-3Г	Равномерное расположение сферических пор	Сферы, сферические поры, сложная межагрегатная пористость
Средняя	4Ж-5К-6ОС	Деформированные поры, эллипсоидные поры, интенсивная трещиноватость	Глобулы (деформируются по наслоению, преобразуются в овальную форму), усложнение и расслоение межагрегатных пор, сферические поры деформируются приобретают форму эллипсоида, интенсивно развивается трещиноватость
Переходная фаза от аморфного вещества к кристаллитному	7-8Т	Небольшие размеры пор, завершается процесс изменения пористости	Призмы, небольшие размеры пор, сложная форма межагрегатных пор
Высокая	9-10А	Большой объем пористости, сложная форма пор	Сложнодеформированные агрегаты, большой объем пористости, сложная форма пор

углеметанового вещества при образовании углей различного марочного состава сопряженного с ней Кузнецкого угольного бассейна.

Информационной базой исследований послужил созданный и запатентованный авторами электронный каталог метаноносности — по 15 396 пласто-

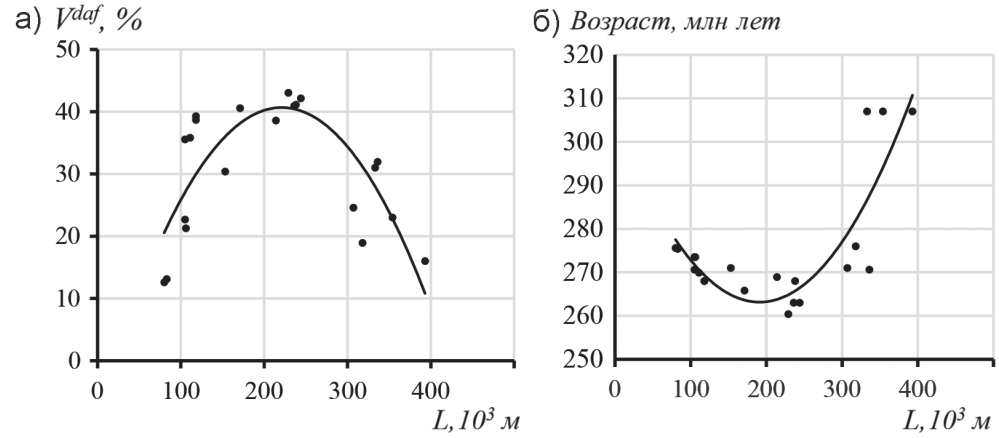

Рис. 13. Распределение: выхода летучих веществ V^{daf} (а); геологического возраста для угольных пластов месторождений Кузбасса в зависимости от расстояния L от Таштагола (б)
Fig. 13. Volatile yield V^{daf} (a) and geological age of coal seams in Kuzbass versus distance L from Tashtagol (b)

пересечениям 323 пластов 10 свит на 11 месторождениях Кузбасса, разрабатываемых 17 шахтами [29]. Было получено распределение выхода летучих веществ V^{daf} и геологического возраста для угольных пластов месторождений Кузбасса в зависимости от расстояния L от Таштагола (рис. 13).

Из рис. 13, *а* следует, что угли высокой стадии метаморфизма образовались на наиболее близком и дальнем расстояниях (менее 100 км и около 400 км) и от кластера магматических месторождений Алтае-Саянской складчатой области. На расстоянии около 400 км от Горной Шории высокоморфизованные угли имеют возраст около 310 млн лет (рис. 13, *б*), в то время как на расстоянии 100 км образовались сравнительно молодые угли, имеющие возраст 270 млн лет, но те же самые стадии метаморфизма, на которые, несомненно, повлиял температурный фактор магматических месторождений Горной Шории и Хакасии.

Выводы

Таким образом, при увеличении стадии метаморфизма каменных углей (увеличения содержания углерода С от 80 до 95%), толщина углеродного слоя L_c для углей высокой и средней стадий метаморфизма плавно увеличивается до двух раз, а диаметр углеродного слоя L_a практически не меняется. При этом размеры и объем пор немонотонно возрастают, что свидетельствует о бóльшей роли температурного фактора влияния при образовании графитов, чем горного давления в процессе метаморфизма угленосного вещества.

При содержании С > 95% (V^{daf} = = 15÷10%) наблюдается обратный процесс: уменьшение толщины углеродного слоя с $17 \cdot 10^{-10}$ до $13 \cdot 10^{-10}$ нм (рис. 2, 6), уменьшение объема пор в 2 раза (рис. 11) и диаметра пор почти в 4 раза с 0,2 до 0,05 мкм (рис. 12). При этом почти в 3,5 раза увеличивается диаметр углеродного слоя $L_a = 13 \cdot 10^{-10} \div 45 \cdot 10^{-10}$ нм.

Анализ рис. 5 и 6 в соответствии с табл. 2 позволил установить каноническое по $\left(\sqrt{2}\right)^i$ изменение средних значений выхода летучих веществ (V^{daf}) для выделенных групп образцов с меняющейся стадией метаморфизма — по нарастающей от (1) к (2) и (3):

$$V_{(i)}^{daf} = V_{(1)}^{daf} \times \left(\sqrt{2}\right)^{i-1},$$

$$i = 1, 2, 3; \; V_{(1)}^{daf} = 17\%$$

При этом относительное расхождение составляет менее 9%. При слабом влиянии величин диаметров углеродных слоев (L_a) определяющую роль играет толщина углеродных слоев (L_c). Она также изменяется для выделенных групп угольных образцов практически в 2 раза.

Исследования методом РФА показали, что молекулы метана не могут занимать в значительной мере межслоевое пространство между углеродными слоями кристаллической составляющей углей и преимущественно располагаются в неупорядоченной области углей, в приповерхностных слоях кристаллитов и на их поверхностях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adushkin V. V.*, *Oparin V. N.* From the alternating-sign explosion response of rocks to the pendulum waves in stressed media // Journal of Mining Science. P. I: 2012, vol. 48, no. 2, pp. 203—222; P. II: 2013, vol. 49, no. 2, pp. 175–209; P. III: 2014, vol. 50, no. 4, pp. 623–645; P. IV: 2016, vol. 52, no. 1, pp. 1–35.

2. *Садовский М. А.*, *Кочарян Г. Г.*, *Родионов В. Н.* О механике блочного горного массива // Доклады Академии наук. — 1988. — Т. 302. — № 2. — С. 306—307.

3. *Курленя М. В., Опарин В. Н., Востриков В. И.* О формировании упругих волновых пакетов при импульсном возбуждении блочных сред. Волны маятникового типа // Доклады Академии наук. — 1993. — Т. 333. — № 4. — С. 515—521.

4. *Геомеханические* поля и процессы: экспериментально-аналитические исследования формирования и развития очаговых зон катастрофических событий в горнотехнических и природных системах / Под ред. Н. Н. Мельникова. Т. 2. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2019. — 546 с.

5. *Wu D., Zhang H., Hu G., Zhang W.* Fine characterization of the macromolecular structure of huainan coal using XRD, FTIR, 13C-CP/MAS NMR, SEM and AFM Techniques // Molecules. 2020, vol. 25, no. 11, pp. 2661.

6. *Mengjie Liu, Jin Bai, Lingxue Kong, Zongqing Bai, Chong He, Wen Li* The correlation between coal char structure and reactivity at rapid heating condition in TGA and heating stage microscope // Fuel. 2020, vol. 260, pp. 116.

7. *Jingchong Yan, Zhiping Lei, Zhanku Li, Zhicai Wang, Shibiao Ren, Shigang Kang, Xiaoling Wang, Hengfu Shui* Molecular structure characterization of low-medium rank coals via XRD, solid state 13C NMR and FTIR spectroscopy // Fuel. 2020, vol. 268, article 117038.

8. *Yankun Xiong, Lijun Jin, He Yang, Yang Li, Haoquan Hu* Insight into the aromatic ring structures of a low-rank coal by step-wise oxidation degradation // Fuel Processing Technology. 2020, vol. 210, article 106563.

9. *Kaizhong Zhang, Yuanping Cheng, Wei Li, Congmeng Hao, Biao Hu, Jingyu Jiang* Microcrystalline Characterization and Morphological Structure of Tectonic Anthracite Using XRD, Liquid Nitrogen Adsorption, Mercury Porosimetry and Micro-CT // Energy & Fuels. 2019, vol. 33, no. 11, pp. 10844—10851.

10. *Junqing Meng, Shichao Li, Jiaxing Niu* Crystallite structure characteristics and its influence on methane adsorption for different rank coals // ACS Omega. 2019, vol. 4, no. 24, pp. 20762—20772.

11. *Yu Liu, Yanming Zhu, Shangbin Chen* Effects of chemical composition, disorder degree and crystallite structure of coal macromolecule on nanopores (0.4—150 nm) in different rank naturally-matured coals // Fuel. 2019, vol. 242, pp. 553—561.

12. *Jingyu Jiang, Weihua Yang, Yuanping Cheng, Zhengdong Liu, Qiang Zhang, Ke Zhao* Molecular structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: Implications for coalification // Fuel. 2019, vol. 239, pp. 559—572.

13. *Rong-Kun Pan, Cong Li, Ming-Gao Yu, Ze-Jun Xiao, Dong Fu* Evolution patterns of coal micro-structure in environments with different temperatures and oxygen conditions // Fuel. 2020, vol. 261, article 116425.

14. *Wu Dun, Wenyong Zhang* Evolution mechanism of macromolecular structure in coal during heat treatment: based on FTIR and XRD In Situ Analysis Techniques // Journal of Spectroscopy. 2019, April, pp. 1—18.

15. *Rady A. C., Munnings C., Giddey S., Badwal S. P. S., Bhattacharya S., Kulkarni A.* In situ high-temperature powder diffraction studies of solid oxide electrolyte direct carbon fuel cell materials in the presence of brown coal // Journal of Materials Science. 2016, vol. 51, pp. 3928—3940.

16. *Киряева Т. А.* Исследование параметров структуры углей Кузбасса методом рентгеновской дифракции // Интерэкспо Гео-Сибирь. — 2018. — Т. 5. — С. 49—52.

17. *Wojdyr M.* Fityk: A general-purpose peak fitting program // Journal of Applied Crystallography. 2010, vol. 43, pp. 1126—1128.

18. *Wang S., Sun Y., Shu K., Jiang D., Ma W.* Structural characterization of coal components of late permian coals from Southern China by X-ray diffraction and raman spectroscopy // J Biochem Analyt Stud. 2016, vol. 2, no. 1.

19. *Shuxing Qiu, Shengfu Zhang, Xiaohu Zhou, Rongjin Zhu, Guibao Qiu, Yue Wu, Guangsheng Suo* Structural characterization of four chinese bituminous coals by X-Ray diffraction, fou-

rier-transform infrared spectroscopy and X-Ray photoelectron spectroscopy / Li B. et al. (eds). Characterization of Minerals, Metals, and Materials. Springer, Cham. 2019.

20. *Малышев Ю. Н., Трубецкой К. Н., Айруни А. Т.* Фундаментально-прикладные методы решения проблемы угольных пластов.— М.: ИАГН, 2000. — 519 с.

21. *Ходот В. В.* Внезапные выбросы угля и газа. — М.: Госгортехиздат, 1961. — 363 с.

22. *Oparin V. N., Kiryaeva T. A., Gavrilov V. Yu., Tanashev Yu. Yu., Bolotov V. A.* Initiation of underground fire sources // Journal of Mining Science, 2016, vol. 52, no. 3, pp. 576—592.

23. *Калякин С. А.* Идеология взрывобезопасности угольных шахт, опасных по газу и угольной пыли // Безопасность труда в промышленности. — 2010. — № 11. — С. 38—41.

24. *Тайлаков О. В., Соколов С. В.* К вопросу повышения достоверности прогноза динамических явлений и контроля напряженного состояния в угольных шахтах с использованием сейсмоакустических методов // Горная промышленность. — 2017. — № 6(136). — С. 72—74.

25. *Опарин В. Н., Киряева Т. А., Гаврилов В. Ю., Шутилов Р. А., Ковчавцев А. П., Танайно А. С., Ефимов В. П., Астраханцев И. Е., Гренев И. В.* О некоторых особенностях взаимодействия между геомеханическими и физико-химическими процессами в угольных пластах Кузбасса // ФТПРПИ. — 2014. — № 2. — С. 3—25.

26. *Weishauptová Z., Pribyl O., Sykorová I., Machovic V.* Effect of bituminous coal properties on carbon dioxide and methane high pressure sorption // Fuel. 2015, vol. 139, pp. 115—124.

27. *Новикова В. Н.* Надмолекулярно-поровая структура и сорбционная способность углей в комплексе геологических факторов прогноза и оценки метаноносности угольных пластов юго-западного Донбасса. Автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. геол.-мин.н. — СПб., 2009.

28. *Опарин В. Н., Адушкин В. В., Киряева Т. А., Потапов В. П.* Региональная кластеризация угольных месторождений Кузбасса по газодинамической активности. Часть II: Влияние геотермических, геодинамических и физико-химических процессов // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2018. — № 10. — С. 5—29.

29. *Киряева Т. А., Опарин В. Н.* Свидетельство № 2018620035 на БД. РФ. Каталог метаноносности углей Кузбасса; Зарегистр. 09.01.2018 г. ГИАБ

REFERENCES

1. Adushkin V. V., Oparin V. N. From the alternating-sign explosion response of rocks to the pendulum waves in stressed media. *Journal of Mining Science*. P. I: 2012, vol. 48, no. 2, pp. 203—222; P. II: 2013, vol. 49, no. 2, pp. 175–209; P. III: 2014, vol. 50, no. 4, pp. 623–645; P. IV: 2016, vol. 52, no. 1, pp. 1–35.

2. Sadovskii M. A., Kocharyan G. G., Rodionov V. N. On the mechanics of a block mountain massif. *Doklady Akademii nauk*. 1988, vol. 302, no. 2, pp. 306—307. [In Russ].

3. Kurlenya M. V., Oparin V. N., Vostrikov V. I. On the formation of elastic wave packets under pulsed excitation of block media. Pendulum waves. *Doklady Akademii nauk*. 1993, vol. 333, no. 4, pp. 515—521. [In Russ].

4. *Geomekhanicheskie polya i protsessy: eksperimental'no-analiticheskie issledovaniya formirovaniya i razvitiya ochagovykh zon katastroficheskikh sobytiy v gornotekhnicheskikh i prirodnykh sistemakh*. Pod red. N. N. Mel'nikova [Geomechanical fields and processes: experimental and analytical studies of the formation and development of focal zones of catastrophic events in mining and natural systems. Melnikov N. N. (Ed.)], vol. 2. Novosibirsk, Izd-vo SO RAN, 2019, 546 p.

5. Wu D., Zhang H., Hu G., Zhang W. Fine characterization of the macromolecular structure of huainan coal using XRD, FTIR, 13C-CP/MAS NMR, SEM and AFM Techniques. *Molecules*. 2020, vol. 25, no. 11, pp. 2661.

6. Mengjie Liu, Jin Bai, Lingxue Kong, Zongqing Bai, Chong He, Wen Li The correlation between coal char structure and reactivity at rapid heating condition in TGA and heating stage microscope. *Fuel*. 2020, vol. 260, pp. 116.

7. Jingchong Yan, Zhiping Lei, Zhanku Li, Zhicai Wang, Shibiao Ren, Shigang Kang, Xiaoling Wang, Hengfu Shui Molecular structure characterization of low-medium rank coals via XRD, solid state 13C NMR and FTIR spectroscopy. *Fuel*. 2020, vol. 268, article 117038.

8. Yankun Xiong, Lijun Jin, He Yang, Yang Li, Haoquan Hu Insight into the aromatic ring structures of a low-rank coal by step-wise oxidation degradation. *Fuel Processing Technology*. 2020, vol. 210, article 106563.

9. Kaizhong Zhang, Yuanping Cheng, Wei Li, Congmeng Hao, Biao Hu, Jingyu Jiang Microcrystalline Characterization and Morphological Structure of Tectonic Anthracite Using XRD, Liquid Nitrogen Adsorption, Mercury Porosimetry and Micro-CT. *Energy & Fuels*. 2019, vol. 33, no. 11, pp. 10844 — 10851.

10. Junqing Meng, Shichao Li, Jiaxing Niu Crystallite structure characteristics and its influence on methane adsorption for different rank coals. *ACS Omega*. 2019, vol. 4, no. 24, pp. 20762 — 20772.

11. Yu Liu, Yanming Zhu, Shangbin Chen Effects of chemical composition, disorder degree and crystallite structure of coal macromolecule on nanopores (0.4 — 150 nm) in different rank naturally-matured coals. *Fuel*. 2019, vol. 242, pp. 553 — 561.

12. Jingyu Jiang, Weihua Yang, Yuanping Cheng, Zhengdong Liu, Qiang Zhang, Ke Zhao Molecular structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: Implications for coalification. *Fuel*. 2019, vol. 239, pp. 559 — 572.

13. Rong-Kun Pan, Cong Li, Ming-Gao Yu, Ze-Jun Xiao, Dong Fu Evolution patterns of coal micro-structure in environments with different temperatures and oxygen conditions. *Fuel*. 2020, vol. 261, article 116425.

14. Wu Dun, Wenyong Zhang Evolution mechanism of macromolecular structure in coal during heat treatment: based on FTIR and XRD In Situ Analysis Techniques. *Journal of Spectroscopy*. 2019, April, pp. 1 — 18.

15. Rady A. C., Munnings C., Giddey S., Badwal S. P. S., Bhattacharya S., Kulkarni A. In situ high-temperature powder diffraction studies of solid oxide electrolyte direct carbon fuel cell materials in the presence of brown coal. *Journal of Materials Science*. 2016, vol. 51, pp. 3928 — 3940.

16. Kiryaeva T. A. Investigation of the parameters of the structure of Kuzbass coals by X-ray diffraction. *Interexpo GEO-Siberia*. 2018, vol. 5.C. 49 — 52. [In Russ].

17. Wojdyr M. Fityk: A general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*. 2010, vol. 43, pp. 1126 — 1128.

18. Wang S., Sun Y., Shu K., Jiang D., Ma W. Structural characterization of coal components of late permian coals from Southern China by X-ray diffraction and raman spectroscopy. *J Biochem Analyt Stud*. 2016, vol. 2, no. 1.

19. Shuxing Qiu, Shengfu Zhang, Xiaohu Zhou, Rongjin Zhu, Guibao Qiu, Yue Wu, Guangsheng Suo Structural characterization of four chinese bituminous coals by X-Ray diffraction, fourier-transform infrared spectroscopy and X-Ray photoelectron spectroscopy. Li B. et al. (eds) *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*. Springer, Cham. 2019.

20. Malyshev Yu. N., Trubetskoy K. N., Airuni A. T. *Fundamental'no-prikladnye metody resheniya problemy ugol'nykh plastov* [Fundamental-applied methods for solving the problem of coal seams], Moscow, IAGN, 2000, 519 p.

21. Khodot V. V. *Vnezapnye vybrosy uglya i gaza* [Sudden outbursts of coal and gas], Moscow, Gosgortekhizdat, 1961, 363 p.

22. Oparin V. N., Kiryaeva T. A., Gavrilov V. Yu., Tanashev Yu. Yu., Bolotov V. A. Initiation of underground fire sources. *Journal of Mining Science*, 2016, vol. 52, no. 3, pp. 576 — 592.

23. Kalyakin S. A. The ideology of explosion safety in coal mines hazardous for gas and coal dust. *Occupational Safety in Industry*. 2010, no. 11, pp. 38—41. [In Russ]

24. Tailakov O. V., Sokolov S. V. On the issue of increasing the reliability of forecasting dynamic phenomena and monitoring the stress state in coal mines using seismoacoustic methods. *Russian Mining Industry Journal*. 2017, no. 6(136), pp. 72—74. [In Russ].

25. Oparin V. N., Kiryaeva T. A., Gavrilov V. Yu., Shutilov R. A., Kovchavtsev A. P., Tanaino A. S., Efimov V. P., Astrakhantsev I. E., Grenev I. V. Interaction of geo-mechanical and physicochemical processes in Kuzbass coal. *Journal of Mining Science*. 2014, no. 2, pp. 3—25. [In Russ].

26. Weishauptová Z., Pribyl O., Sykorová I., Machovic V. Effect of bituminous coal properties on carbon dioxide and methane high pressure sorption. *Fuel*. 2015, vol. 139, pp. 115—124.

27. Novikova V. N. *Nadmolekulyarno-porovaya struktura i sorbtsionnaya sposobnost' ugley v komplekse geologicheskikh faktorov prognoza i otsenki metanonosnosti ugol'nykh plastov yugo-zapadnogo Donbassa* [Supramolecular-pore structure and sorption capacity of coals in the complex of geological factors for forecasting and assessing the methane-bearing capacity of coal seams in the southwestern Donbass], Candidate's thesis, Saint-Petersburg, 2009.

28. Oparin V. N., Adushkin V. V., Kiryaeva T. A., Potapov V. P. Regional clustering of coal fields in Kuzbass with respect to gas-dynamics activity. Part II: Influence of geothermal, geodynamic and physicochemical processes. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2018, no. 10, pp. 5—29. [In Russ].

29. Kiryaeva T. A., Oparin V. N. *Certificate No. 2018620035 on the database. Russian Federation*. 09.01.2018 г. [In Russ].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Киряева Татьяна Анатольевна[1] — канд. техн. наук,
старший научный сотрудник, e-mail: coalmetan@mail.ru,
Опарин Виктор Николаевич[1] — д-р физ.-мат. наук, профессор,
чл-корр. РАН, заведующий отделом,
Яценко Дмитрий Анатольевич — научный сотрудник,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН;
старший преподаватель, Новосибирский государственный университет,
[1] Институт горного дела им. Н.А. Чинакала СО РАН.
Для контактов: Киряева Т.А., e-mail: coalmetan@mail.ru.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

T.A. Kiryaeva[1], Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher,
e-mail: coalmetan@mail.ru,
V.N. Oparin[1], Dr. Sci. (Phys. Mathem.), Professor,
Corresponding Member of Russian Academy of Sciences,
Head of Department,
D.A. Yatsenko, Researcher, Federal Research Center
Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, Russia;
Senior Lecturer, Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Russia,
[1] Chinakal Institute of Mining of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630091, Novosibirsk, Russia.
Corresponding author: T.A. Kiryaeva, e-mail: coalmetan@mail.ru.

Получена редакцией 01.12.2020; получена после рецензии 24.02.2021; принята к печати 10.04.2021.
Received by the editors 01.12.2020; received after the review 24.02.2021; accepted for printing 10.04.2021.