

УДК 552.574:539.2

ГАЗОНОСНОСТЬ И СТРУКТУРА ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ ДОНЕЦКОГО БАССЕЙНА

Е. В. Ульянова¹, О. Н. Малинникова¹, А. В. Бурчак²,
А. К. Балалаев², В. И. Барановский²

¹Институт проблем комплексного освоения недр РАН, E-mail: ekaterina-ulyanova@yandex.ru,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия

²Институт геотехнической механики им. Н. С. Полякова Национальной академии наук Украины,
ул. Симферопольская, 2А, 49005, г. Днепр (Днепропетровск), Украина

Проведены комплексные исследования углей с привлечением методов: оптического, электронного парамагнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния. Установлено, что газоносность угля определяется не только степенью его метаморфизма и вещественным составом, но также структурой пласта на макро-, микро- и наноровнях, оказывающих взаимное влияние друг на друга. Обнаружена связь размеров и количества “пузырьков”, предположительно палеоприсхождения, с содержанием метана в угольном пласте. Выявлено влияние каждого масштабного уровня структуры на газоносность угольного пласта. Показано преимущество комплексного исследования газоносных углей физическими методами, дополняющими друг друга на разных иерархических уровнях структуры угля.

Ископаемый уголь, метаморфизм, газоносность, палеопузырьки, структура, методы спектроскопии

В Российской Федерации, как и в других угледобывающих странах, при разработке газоносных угольных пластов на современных глубинах происходят газодинамические явления, вызывающие аварии и наносящие значительный технологический, экологический и социальный ущерб. С увеличением глубины разработки и скорости подвигания горных выработок опасность возникновения газодинамических явлений возрастает. При разработке свиты сближенных газоносных пластов, что типично для Кузнецкого бассейна, возможны прорывы метана из близкорасположенных пластов с внезапным загазированием выработок, что резко обостряет проблему безопасности ведения горных работ [1].

Одной из основных проблем при бурении газоносных угольных месторождений является так называемый “газовый барьер”, не позволяющий эффективно использовать современное проходческое и очистное оборудование, поскольку повышение интенсивности горных работ приводит к увеличению концентрации метана в шахтах выше критических значений, отключению электроэнергии, остановке работ, что сказывается на технико-экономических показателях работы предприятия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 16-05-00816).

Для снижения газоносности пластов применяются различные методы дегазации, но известно, что угольный пласт плохо отдает насыщающий его метан и без специальных мер активации газоотдачи [2–4] не удастся извлечь больше 15–20 % содержащегося в нем метана, тогда как при газодинамическом явлении за короткое время (среднее время выброса 30 с) выделяются огромные объемы газа, на порядок превышающие газоносность пласта [5, 6]. Высокогазонасыщенные угольные пласты служат источниками добычи углеводородных газов, которые можно и нужно добывать с последующим их использованием в качестве теплоэнергоносителя [7–9], поэтому необходимы исследования, уточняющие условия нахождения и быстрого высвобождения больших количеств газа в угольных пластах.

Проблемой газоотдачи угольных пластов занимаются уже давно, но связь газоносности угольного пласта с его структурными характеристиками, помимо пористости, практически не изучалась [8, 10, 11]. В последнее время интерес к исследованию структуры угольного вещества возрос в связи с распространением новых физических методов: рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и др. [12–14], а также появлением новых гипотез динамики развития геомеханических процессов и возникновения очагов газодинамических явлений в угольных пластах [9, 12, 15, 16].

Коллекторами газа в угленосной толще являются угольные пласты, в которых 80–95 % метана находится преимущественно в связанном (абсорбированном) состоянии, и вмещающие их песчаники, где метан находится в свободном состоянии и составляет до 30 % от газоносности угольного пласта. Количество свободного газа в порах и трещинах углей не превышает 20 % от общей их газоносности [12, 17].

Проведенные исследования [1, 4, 8] показали, что особенности состава и объема шахтного газа, содержащегося в пределах угленосных месторождений, зависят от степени метаморфизма, глубины залегания, природной газоносности и характера газовой зональности. Для эффективной дегазации и добычи угольного метана необходимы прогнозные оценки способности пласта к накоплению, удержанию и отдаче метана, что во многом зависит от его связи с угольным веществом [18–20]. Достоверность и надежность знаний о состоянии газовой составляющей угольных пластов определяется прежде всего особенностями структуры угля [6, 12–15], причем на разных уровнях организации угольного вещества (макроскопическом, микронном и наноуровне) понятие структуры несет различное содержание [21–24].

В настоящей работе для получения более полной информации о связи угольной структуры с содержащимся в ней газом проведены исследования углей с помощью нескольких физических методов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Комплексное использование различных методов: оптического (видеооптический комплекс МБИ-11, ДСМ 200, ПК), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), инфракрасной спектроскопии (ИК) — позволило провести эффективные исследования структуры органического вещества угля на всех уровнях и ее взаимной связи с газоносностью угольного пласта [22]. КР-спектры угля регистрировали на КР-микроспектрометре InVia (Renishaw, UK – Ренишау, Великобритания) с лазером 532 нм. Мощность лазера составляла 1.5 мВт на пятно с диаметром 2 мм. С каждого образца в разных его участках записывали 3–5 спектров. Накопление сигнала при записи одного спектра — 20 с. Спектры комбинационного рассеяния угля представляют собой две полосы в областях частотного сдвига 1575–1620 и 1355–1380 см⁻¹: *G*-полосу (графитовая) и *D*-полосу (разупорядочен-

ная). Регистрация ЭПР-спектров проводилась на модернизированном спектрометре РЭ-1301. Регистрация ИК-фурье спектров угольных порошков осуществлялась на FTIR-спектрометре Nicolet iS10 фирмы “Thermo scientific” (США) в режиме диффузного отражения. На основе полученных ИК-спектров считывались параметры, характеризующие состояние органической части углей. Пики определялись аппроксимацией приведенной спектральной кривой функциями Гаусса, интенсивность которых служила материалом для дальнейших расчетов.

Учитывались наиболее информативные параметры спектроскопических исследований, такие как: вычисляемые из ИК-спектров — параметр соотношения метильных и метиленовых групп CH_3/CH_2 , с помощью которого можно судить о длине связи усредненной алифатической цепи; метаногенеративный потенциал MGP — интегральный показатель интенсивностей колебаний всех видов валентных алифатических С–Н связей, характеризующий потенциальную способность вещества образовывать метан и его гомологи [23]; вычисляемые из ЭПР-спектров — концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) N в веществе и ширина линий спектров ΔH , характеризующие состояние его электронной структуры; предельная сорбционная способность вещества α (мл/г); фактор ароматичности f_{sc} , оценивающий степень метаморфического преобразования вещества [25]; вычисляемые из КР-спектров — ширина G -полосы $FWHM G$, зависящая от сочетания количества и длины сопряженных цепочек, а также размеров графитоподобных кластеров в исследуемом веществе, отношение интенсивностей D - и G -полос $I(D)/I(G)$, определяющее степень структурного упорядочения в любом аморфном углеродном веществе, которым является и ископаемый уголь [26, 27].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты проведенных исследований показаны на примере углей Донецкого бассейна, так как Донбасс является уникальным угольным бассейном, а его каменные угли и антрациты отличаются большой однородностью петрографического состава и преобладанием витринита до 95%, который наиболее равномерно, по сравнению с другими петрографическими компонентами, изменяется в процессе метаморфизма [7, 28]. Почти все пласты Донецкого угольного бассейна (за исключением суперантрацитов) газоносны начиная с глубины 150 м, т. е. Донбасс можно рассматривать как комплексное, газово-угольное месторождение со специфическими условиями распределения газов в угольном веществе. Газ, выделяющийся из угля в процессе его дегазации, содержит высокую концентрацию метана и по своим физико-химическим свойствам подобен лучшему природному газу месторождения “Уренгой” в России (табл. 1) [28].

Одним из наиболее перспективных в этом отношении считается Донецко-Макеевский район, в геологическом строении которого принимали участие отложения среднего и верхнего карбона. По приблизительным расчетам, в угольных пластах и прослойках этого района по разным оценкам содержится от 120 до 200 млрд м³ метана [11, 24, 28].

ТАБЛИЦА 1. Состав метана Донецкого бассейна и природного газа Уренгоя [28]

Шахта	Химический состав, %						Физические свойства	
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	O ₂	N ₂	CO ₂	Плотность, кг/м ³	Теплота сгорания, кДж/м ³
Им. А. Ф. Засядько	95.2	2.19	0.44	0.29	1.69	0.19	0.747	37283
“Ясиновская-Глубокая”	95.2	2.40	0.45	0.21	1.39	0.35	0.748	37434
Им. А. А. Скочинского	94.2	1.69	0.31	0.30	2.98	0.52	0.753	36463
“Уренгой” (природный газ)	95.1	1.10	0.40	0.10	2.90	0.40	0.748	36534

Исследовались угли Донецко-Макеевского района Донбасса марки Д, ДГ со значением летучих веществ $V^{daf} = 42 - 45\%$ и практически нулевым содержанием метана; марок Д, ДГ и Г, значение V^{daf} которых находилось в пределах $40 - 42\%$, а содержание метана от 5 до $18 \text{ м}^3/\text{т}$; газоносные угли марки Ж с $V^{daf} = 18 - 30\%$ и содержанием метана до $27 \text{ м}^3/\text{т}$. Для сравнения был взят антрацит объединения “Торезантрацит” с содержанием метана до $35 \text{ м}^3/\text{т}$ и $V^{daf} = 7.3\%$.

Угли Донецко-Макеевского района Донбасса, особенно средних стадий метаморфизма, в большинстве случаев имеют слоистую структуру [23]. Различимые невооруженным взглядом слои имеют мощность от миллиметров до нескольких сантиметров (рис. 1а). На микронном уровне (уровень оптической микроскопии, ув. до 2000) в каждом визуально видимом слое можно выделить до десятка микрослоев (исследовались поверхности естественных сколов угольных образцов). В микрослоистости зафиксированы застывшие пузырьки, по всей видимости, следы палеогазопроявлений. Они имеют разную форму и размеры. На рис 1б отчетливо видны четыре слоя, причем три нижних отделяются друг от друга именно за счет скопления по наслоению следов палеогазопроявлений — “палеопузырьков”.

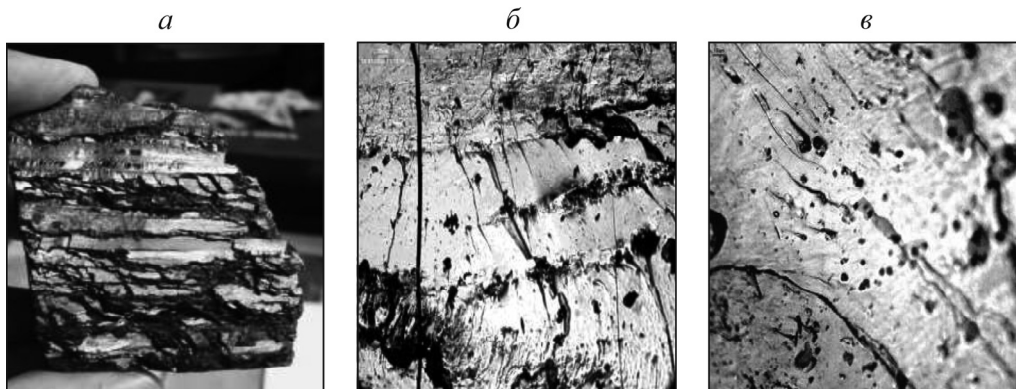


Рис. 1. Фотографии сделаны вкрест наслоению (а, б) и по наслоению (в) залегания пласта, поле изображения (б, в) 283–213 мкм

В объеме угольного пласта “палеопузырьки” располагаются неравномерно, хотя и имеются некоторые тенденции к концентрации по наслоению и вблизи трещин, т. е. они стремятся к полостям, по которым газ может покинуть пласт (рис. 1б). Следы палеогазопроявлений (рис. 1б, в) отчетливо видны под микроскопом на естественных сколах углей и почти неразличимы на полированных образцах. Размеры “палеопузырьков” на разных стадиях метаморфизма меняются в интервале от долей микрона до 100 мкм . Размер мелких “пузырьков” варьирует в пределах $0.5 - 2.0$, средних — $3 - 40$, больших — $40 - 100 \text{ мкм}$.

Палеогазопроявления регистрируются только в витрините. В метаморфическом ряду углей они имеют определенную закономерность: размер “пузырьков” уменьшается, а их количество увеличивается с ростом степени метаморфизма. Количество этих следов коррелирует с метаноносностью углей (рис. 2).

Так, угли начальной стадии метаморфизма с нулевой метаноносностью практически не содержат следов палеогазогенерации, размер немногих имеющихся в них “пузырьков” равен $\sim 100 \text{ мкм}$, тогда как в метаноносном антраците ($Q = 35 \text{ м}^3/\text{т}$) количество “пузырьков” велико и занимает площадь $\sim 5000 \text{ мм}^2$, а их размер мал $0.5 - 2.0 \text{ мкм}$ (рис. 2в). Таким образом, с увеличением метаморфизма прослеживается рост количества следов газопроявлений, и это свойство угольного вещества связано с ростом газоносности.

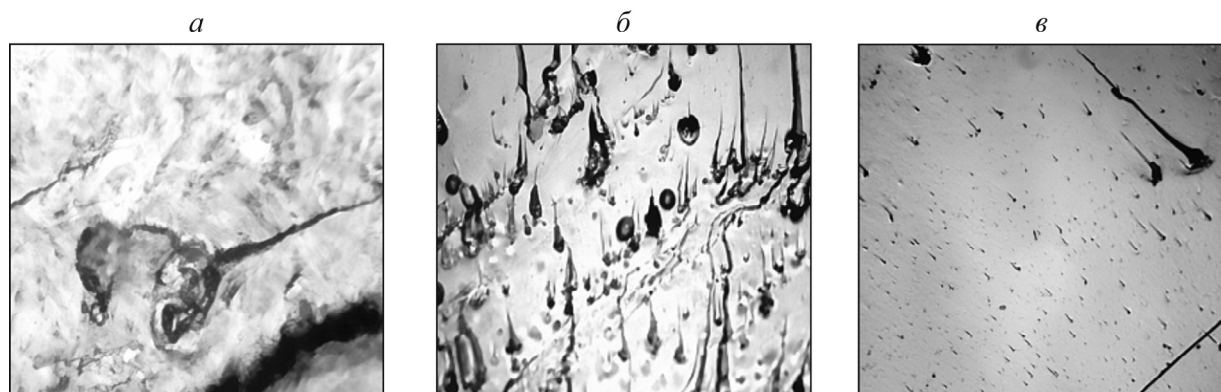


Рис. 2. Следы палеогазопоявлений на углях различных марок (поле изображения 283–213 мкм): *a* — марка Д (размер “пузырьков” 50–100 мкм, пласт c_5 , шахта “Благодатная”); *б* — марка Ж (размер “пузырьков” 0.5–40 мкм, пласт m_3 , шахта. им. А. Ф. Засядько); *в* — антрацит (размер “пузырьков” 0.5–2.0 мкм, пласт h_7 , шахта “Заря”, Донбасс)

На наноуровне структура угольного вещества представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из углерода, находящегося в sp^2 (графитоподобные и сопряженно цепочечные структуры) и sp^3 (алифатические структуры) состояниях [29–31]. Размеры графитоподобных кластеров (ароматики) в sp^2 состоянии не превосходят 2–6 нм [30]. Столь маленькие размеры позволяют считать уголь аморфным веществом, содержащим смесь sp^2 , sp^3 фракций с меняющимся содержанием водорода в виде CH , CH_2 , CH_3 и OH -групп. Для аморфных веществ характерны широкие дифракционные и спектральные линии. Исследование аморфных веществ затруднено, так как с экспериментальными результатами может согласовываться множество моделей. Реальную картину дает одновременное исследование строения вещества несколькими спектроскопическими методами с последующим сопоставлением результатов. Поскольку методы базируются на различных физических эффектах, то сравнение результатов позволяет выявить наиболее характерные параметры молекулярного строения вещества. При сопоставлении данных, полученных КР-, ИК-, ЭПР-методами, выявлено четкое разделение исследованных углей на группы в зависимости их газоносности (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Зависимость параметров спектров ЭПР, ИК и КР от основных характеристик углей

Шахта	V^{daf} , %	Q , м ³ /т	S , %	W , %	CH_3/CH_2 , отн. ед.	$N \cdot 10^{19}$, спин/г	α , мл/г	f_{scs} , усл. ед.	$FWHM$ G см ⁻¹
“Украина”	45.2	0	4.1	4.4	0.32	1.73	7.23	0.37	108.6
“Кураховская”, пласт k_8	44.4	0	3.5	5.9	0.38	1.78	10.20	0.57	115.0
“Кураховская”, пласт l_2'	42.8	0	5.5	6.2	0.25	1.65	8.44	0.50	112.6
“Новгородовская”	42.1	3	3.8	2.0	0.34	1.80	9.99	0.59	99.0
“Россия”	42.1	9	4.3	2.9	0.40	1.81	9.46	0.52	97.0
Октябрьский рудник	40.4	18	3.9	0.9	0.40	1.83	14.14	0.98	93.0
Им. А. Ф. Засядько	34.1	25	3.3	0.9	0.44	2.90	18.60	1.89	82.0
“Ясиновка-Глубокая”	18.6	28	0.7	1.1	0.60	4.01	45.46	2.89	80.0

Исходя из предположения, что шахтный метан генетически связан с каменным углем, проведен регрессионный анализ взаимосвязи переменных параметров угольного вещества с его газоносностью. В табл. 3 представлены полученные коэффициенты взаимной корреляции параметров углей. Газоносность углей находится в наиболее тесной связи с параметрами, коэффициенты корреляции которых имеют газоносность больше 0.8. Если коэффициенты корреляции положительны, то зависимость прямая, если отрицательны, то обратная. Присутствие большого количества достоверных коэффициентов с высокими показателями является признаком мультиколлинеарности переменных, что означает возможность их синхронного действия. То есть все параметры, значения которых ≥ 0.8 , оказывают влияние на газоносность угля. Из полученной зависимости следует (табл. 3), что газоносность угля находится в прямой зависимости от соотношения метильных и метиленовых групп (CH_3/CH_2), концентрации парамагнитных центров N , предельной сорбционной способности α , фактора ароматичности f_{sc} , объемной доли серы S , коэффициенты корреляции которых положительны и имеют высокие показатели, и в обратной от выхода летучих веществ V^{daf} и ширины G -полосы ($FWHM G$).

ТАБЛИЦА 3. Коэффициенты взаимной корреляции параметров углей

Показатель	CH_3/CH_2	MGP	f_{sc}	N	ΔH	α	I_D/I_G	$FWHM G$	Q	V^{daf}	S
MGP	0.04	1.00									
f_{sc}	0.83	-0.20	1.00								
N	0.74	0.01	0.89	1.00							
ΔH	-0.06	0.55	-0.16	-0.15	1.00						
α	0.80	-0.08	0.94	0.98	-0.15	1.00					
I_D/I_G	0.33	0.45	0.48	0.53	-0.09	0.51	1.00				
$FWHM G$	-0.72	-0.15	-0.56	-0.63	0.04	-0.65	-0.16	1.00			
Q	0.85	0.00	0.86	0.81	-0.22	0.83	0.46	-0.84	1.00		
V^{daf}	-0.87	0.13	-0.96	-0.92	0.11	-0.95	-0.38	0.74	-0.92	1.00	
S	0.75	0.07	0.68	0.74	-0.11	0.77	0.28	-0.94	0.87	-0.82	1.00

Примечание. Жирным шрифтом выделены достоверные коэффициенты

Приведенные результаты демонстрируют зависимость газоносности от структурных параметров в случае углей, имеющих достаточно большой разброс в стадиях метаморфизма V^{daf} . На следующем этапе исследований проведено сравнение структурных параметров углей с практически равной степенью преобразованности вещества V^{daf} , но имеющих различную газоносность. На примере образцов углей нескольких шахт ($V^{daf} \approx 42\%$) разной газоносности оптическими методами показано, что уголь шахты “Кураховская” ($Q=0 \text{ м}^3/\text{т}$) практически не содержит “палеопузырьков”. В образцах из шахт “Новгородовская” ($Q=3 \text{ м}^3/\text{т}$), и “Россия” ($Q=9 \text{ м}^3/\text{т}$) отмечено соответственно 18 и 40 “палеопузырьков” (площадью 299 и 664 мм^2). Таким образом, структурные особенности микронного уровня угля в виде величины и количества “палеопузырьков” коррелируют с его газоносностью.

Исследования, проведенные на КР-, ЭПР- и ИК-спектрометрах, показали, что параметры, характеризующие наноструктуру этих углей, также находятся в тесной связи с их газоносностью, что хорошо видно на рис. 3.

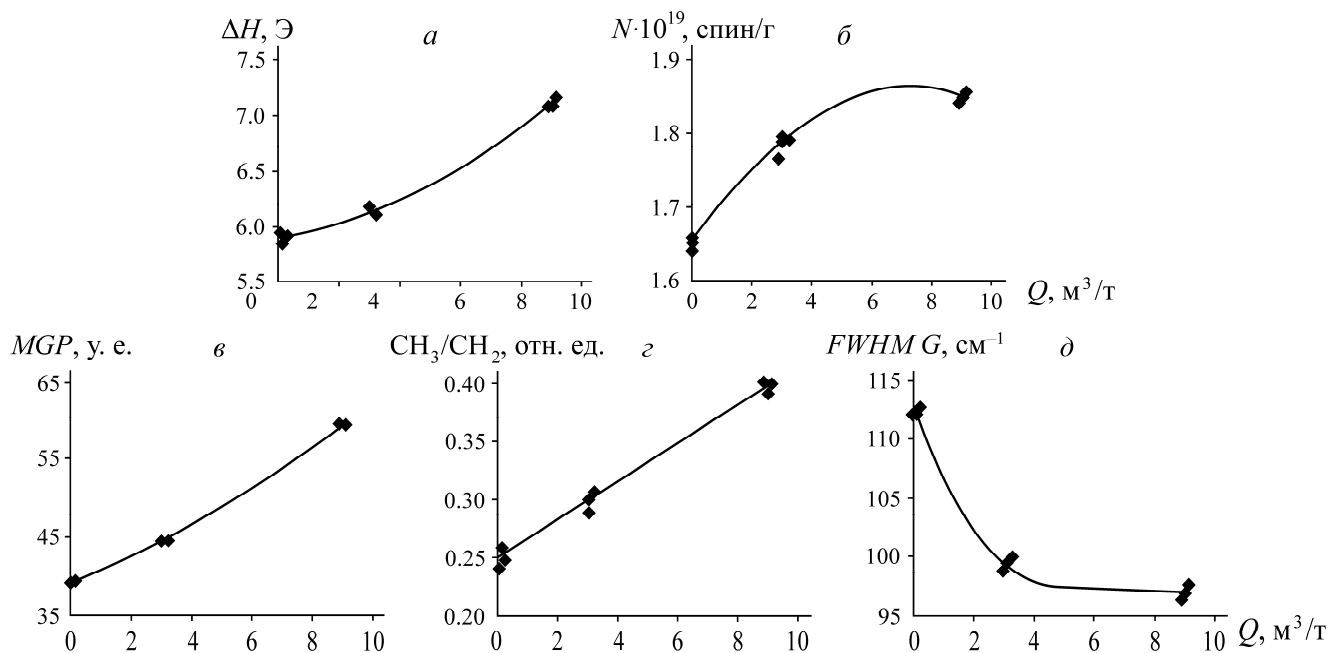


Рис. 3. Зависимость структурных показателей ЭПР-, ИК-, КР-спектров образцов угля разной газоносности из шахт: “Кураховская” ($Q=0 \text{ м}^3/\text{т}$), “Новгородовская” ($Q=3 \text{ м}^3/\text{т}$), “Россия” ($Q=9 \text{ м}^3/\text{т}$) от содержания газа Q , $V^{daf} \approx 42\%$: а — ΔH — ширина линии ЭПР-спектров; б — $N \cdot 10^{19}$ — концентрация парамагнитных центров ЭПР-спектров; в — MGP — сумма интенсивностей всех видов валентных колебаний алифатических $C-H$ -связей; г — CH_3/CH_2 — параметр соотношения метильных и метиленовых групп ИК-спектров; д — $FWHM G$ — ширина G -полосы КР-спектров

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие мультиколлинеарности факторов позволяет, сопоставляя полученные данные, провести последующий логический анализ результатов исследований. Рост показателя ПМЦ N при одновременном увеличении ширины линии ЭПР-сигнала ΔH свидетельствует об увеличении содержания парамагнитных центров (ПМЦ), связанных с алифатическими структурами. Значение показателя ΔH для образцов, отобранных на шахте “Россия” (газоносность $9 \text{ м}^3/\text{т}$), наибольшее для этой марки угля, показывает, что повышенное содержание неупорядоченной алифатической составляющей является потенциальным источником метана. Для этого же угля показатель CH_3/CH_2 максимален. Напомним, что CH_3/CH_2 определяется в ИК-спектрах по отношению интенсивности поглощения метильных и метиленовых групп: чем больше этот показатель, тем больше в угольном веществе находится подвижных, реакционных метильных групп $-\text{CH}_3$. Этот факт свидетельствует о потенциальном росте метаноносности, что подтверждается и наибольшим значением MGP (MGP — способность вещества образовывать метан). При этом величина $FWHM G$ в КР-спектрах угля шахты “Россия” минимальна, что связано с наличием более коротких сопряженных цепочек в алифатической составляющей, а значит, и большего количества оборванных связей и большей реакционной способности данного угля [21, 31].

Максимальное значение $FWHM G$ при низкой концентрации парамагнитных центров N , минимальном значении ширины линии ΔH ЭПР-спектров, наименьшем значении MGP и CH_3/CH_2 для угля шахты “Кураховская” предполагает, что структура данного угля состоит из длинных цепочно-сопряженных фрагментов и содержит наименьшее количество оборванных связей. Этому же углю соответствует и минимальное значение отношения групп CH_3/CH_2 , предполагающее наличие большего количества соединительных групп CH_2 . В этом случае структура угля хорошо упакована (по аналогу с полимером) и остается мало нескомпенсированных групп, способных уча-

ствовать в образовании и удержании метана [16, 30]. Предполагаем, что эта особенность структуры привела к почти нулевой газоносности угля. Сорбционная способность угля α определяется делокализованными π -электронами всех сопряженных связей, как цепочно-сопряженных, так и ароматических в структуре вещества. Из представленных изометаморфных проб этот показатель минимален для угля шахты “Кураховская”, имеющего нулевую газоносность.

Рассмотренный пример анализа результатов демонстрирует преимущество комплексного исследования угольного вещества различными, дополняющими друг друга, физическими методами на разных иерархических уровнях.

ВЫВОДЫ

Результаты, полученные оптическими и спектроскопическими методами, показали, что газоносность угля определяется не только его геологическими характеристиками (данными технического анализа и пористостью), но и структурой пласта на всех уровнях. Организация каждого масштабного уровня оказывает влияние на свойства угольного вещества.

Уголь разной стадии метаморфизма характеризуется разным количеством “палеопузырьков” в зависимости от естественной газоносности. Это подтверждает как корреляция между естественной газоносностью углей разной стадии метаморфизма (в диапазоне V^{daf} от 45 до 18%) с их наноструктурой и количеством “палеопузырьков”, так и корреляция между структурой и газоносностью углей равной степени преобразованности.

Газоносность угольного пласта находится в прямой зависимости от отношения метильных и метиленовых групп, содержания ПМЦ, фактора ароматичности, предельной сорбционной способности, количества “палеопузырьков” и в обратной от длины сопряженных цепочек алифатической составляющей угольного вещества.

Комплексные исследования строения угольного вещества на разных иерархических уровнях доказали свою перспективность в выявлении многофакторности процессов газообразования, что позволит улучшить прогноз горно-геологических условий извлечения метана при дегазации и добыче с последующим использованием при комплексном освоении недр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев Ю. Н., Айруни А. Т., Куликова Е. Ю. Физико-химические процессы при добыче полезных ископаемых и их влияние на состояние окружающей среды. — М.: Изд-во АГН, 2002. — 269 с.
2. Айруни А. Т. Теория и практика борьбы с рудничными газами на больших глубинах. — М.: Недра, 1981. — 332 с.
3. Зайденварг В. Е., Айруни А. Т., Забурдяев В. С. Новые методы дегазации разрабатываемых угольных пластов // Уголь. — 1993. — № 3. — С. 20–24.
4. Иванов Б. М., Фейт Г. Н., Яновская М. Ф. Механические и физико-химические свойства углей выбросоопасных пластов. — М.: Наука, 1979. — 195 с.
5. Фейт Г. Н., Малинникова О. Н. Причины повышенного метановыделения при внезапных выбросах угля и газа в шахтах // ГИАБ. Метан. — 2008. — С. 206–211.
6. Малинникова О. Н., Одинцев В. Н., Трофимов В. А. Оценка условий метаноотдачи угля на микроструктурном уровне // ГИАБ. Отд. вып. — 2009. — № 11. — С. 189–204.
7. Айруни А. Т., Галазов Р. А., Сергеев И. В., Каледин Н. В., Зенькович Л. М., Бобин В. А., Забурдяев В. С. Газообильность каменноугольных шахт СССР. Комплексное освоение газоносных угольных месторождений. — М.: Наука, 1990. — 216 с.
8. Малышев Ю. Н., Трубецкой К. Н., Айруни А. Т. Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов. — М.: Изд-во АГН, 2000. — 520 с.
9. Труфанов В. Н., Гамов М. И., Рылов В. Г., Майский Ю. Г., Труфанов А. В. Углеводородная флюидизация ископаемых углей Восточного Донбасса. — Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 2004. — 271 с.

10. Рубан А. Д., Забурдяев В. С., Забурдяев Г. С. Оценка ресурсов и объемов извлечения метана при подземной разработке угольных месторождений России. — М.: ИПКОН РАН, 2005. — 152 с.
11. Алексеев А. Д., Каркашадзе Г. Г., Васильковский В. А., Стариков Г. П., Спожакин А. И. Совершенствование методики расчета нагрузки на очистной забой с учетом давления метана в угольном пласте // Горн. журн. — 2009. — № 4. — С. 47–50.
12. Алексеев А. Д. Физика угля и горных процессов. — Киев: Наук. думка, 2010. — 422 с.
13. Alexeev A. D., Ulyanova E. V., Kalugina N. A., Degtyar S. E. Phase transitions in the coal-water-methane system, *Condensed Matter Physics*, 2006, Vol. 9, No. 1(45). — P. 109–114.
14. Алексеев А. Д., Ульянова Е. В., Василенко Т. А. Возможности ЯМР в исследовании физических процессов в ископаемых углях // Успехи физ. наук. — 2005. — Т. 175. — № 11. — С. 1217–1232.
15. Шепелева С. А., Дырдин В. В., Ким Т. Л., Смирнов В. Г., Гвоздиков Т. Н. Метан и выбросоопасность угольных пластов. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2015. — 178 с.
16. Булат А. Ф., Минеев С. П., Прусова А. А. Генерирование сорбированного метана, обусловленное релаксационным механизмом деформирования молекулярной структуры угля // ФТПРПИ. — 2016. — № 1. — С. 91–99.
17. Alexeev A. D., Feldman E. P., Vasilenko T. A. Methane desorption from a coal-bed, *Fuel*, 2007, Vol. 86, No. 16. — P. 2547–2580.
18. Опарин В. Н., Киряева Т. А., Усольцева О. М., Цой П. А., Семенов В. Н. Об особенностях развития нелинейных деформационно-волновых процессов в угольных образцах различной стадии метаморфизма при их нагружении до разрушения в изменяющемся поле температур // ФТПРПИ. — 2015. — № 4. — С. 3–24.
19. Опарин В. Н., Востриков В. И., Усольцева О. М., Цой П. А., Семенов В. Н. Измерительная система и испытательный стенд для контроля эволюции акусто-деформационных и тепловых полей, индуцируемых в процессах флюидоразрушения твердых тел // ФТПРПИ. — 2015. — № 3. — С. 180–191.
20. Опарин В. Н., Скрицкий В. А. О механизме зарождения процессов, завершающихся внезапными выбросами угля и газа // Горн. пром-сть. — 2012. — № 5(105). — С. 56–58.
21. Ульянова Е. В., Малинникова О. Н., Долгова М. О., Зверев И. В., Бурчак А. В., Молчанов А. Н., Пичка Т. В. Структура и метаноносность ископаемых углей // Химия твердого топлива. — 2016. — № 4. — С. 3–8.
22. Ульянова Е. В., Молчанов А. Н., Бурчак А. В., Балалаев А. К., Барановский В. И., Гринев В. В. Возможности комплексного исследования структуры и метаноносности углей Донбасса // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. НИИГД. — Донецк: Респиратор, 2013. — Вып. 50. — С. 34–43.
23. Лукинов В. В., Пимоненко Л. И., Барановский В. И., Гуня Д. П., Ткаченко А. В. Петрографические и физические характеристики угольного вещества из кинкбандов // Уголь Украины. — 2012. — № 2. — С. 36–38.
24. Алексеев А. Д., Зайденварг В. Е., Синолицкий В. В., Ульянова Е. В. Радиофизика в угольной промышленности. — М.: Недра, 1992. — 185 с.
25. Бурчак А. В. Парамагнитные свойства каменного угля как показатели состояния вещества // Геотехническая механика: межвед. сб. науч. тр. ин-та Геотехнической механики им. М. С. Полякова НАН Украины. — Днепрпетровск, 2010. — Вып. 88. — С. 40–45.
26. Ferrari A. C. J. Robertson interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B*, 2000, Vol. 61, No. 20. — P. 14095–14107.
27. Ulanova E. V., Molchanov A. N., Prokhorov I. Y., Grinyov V. G. Fine structure of Raman spectra in coals of different rank, *Intern. J. Coal Geology*, 2014, No. 121. — P. 37–43.
28. Анциферов А. В., Тиркель М. Г., Хохлов М. Т., Привалов В. А., Голубев А. А., Майборода А. А., Анциферов В. А. Газоносность угольных месторождений Донбасса. — Киев: Наук. думка, 2004. — 231 с.
29. Van Krevelen D. W. *Coal — typology, chemistry, physics, constitution*, Amsterdam: Elsevier, 1993. — 1000 p.
30. Русьянова Н. Д. Углекислотность. — М.: Наука, 2003. — 316 с.
31. Бутакова В. И. Создание и развитие полиеновой модели строения углей // Кокс и химия. — 2015. — № 4. — С. 12–22.

Поступила в редакцию 5/VI 2017