

УДК: 538.91:539.213.2

А.Д. Алексеев¹, Е.В. Ульянова¹, В.В. Трачевский², Л.И. Иващук²,
С.В. Зимица³, Т.В. Борщ¹, А.П. Шпак²

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ В ГЕОМАСШТАБНОМ ТЕХНОГЕНЕЗЕ

¹Институт физики горных процессов НАН Украины

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины

³Технический центр НАН Украины

При использовании методов ЯМР ^{13}C и КР-спектроскопии установлено, что во время выброса происходит образование метана за счет разрушения фрагментов $=\text{CH}-$ из соединений с sp^2 -гибридизацией и $-\text{CH}_3$ из соединений с sp^3 -гибридизацией

Ключевые слова: ископаемый уголь, выброс, метанообразование, sp^2 -, sp^3 - гибри-
дизация электронных оболочек

Введение

Практика ведения горных работ показала, что выделение метана в выработках шахт из разрабатываемых, подрабатываемых и надрабатываемых пластов угля, как правило, составляет 10–20 м³/т [1, 2].

Однако при внезапных выбросах угля и газа количество выделившегося метана превышает природную метаноносность пластов иногда на порядок [3–9]. Например, при выбросах на пластах h_8 «Прасковиевский» шахты им. М.И. Калинина и h_6 «Смоляниновский» шахты им. А.А. Скочинского выделялось до 290–310 м³/т (природная метаноносность пласта 25–28 м³/т) [5]. Исследования, проведенные на шахтах Карагандинского бассейна с 1959 по 1998 гг. [6], показали, что при природной метаноносности выбросоопасных пластов от 10,7 до 22,1 м³/т объем метана, выделившегося в момент выброса, колебался от 30 до 250 м²/т, достигая в отдельных случаях 650 и даже 860 м³/т. Природа повышенного метановыделения при внезапных выбросах до сих пор удовлетворительно не объяснена.

Состояние вопроса

В 1959 г. Р.Л. Мюллером [10] была высказана гипотеза о том, что угольное вещество само является «котлом» образования метана при преобразова-

нии углеводородных мостиковых групп (называемых «бахромой»), соединяющих графитовые кластеры. Чем больше таких групп, тем система менее устойчива. Метанообразование протекает спонтанно, естественным путем при температуре $> 20^{\circ}\text{C}$. По данным [10], для цепочек полиэтилена существует критическая область температур ($20\text{--}50^{\circ}\text{C}$), когда возрастание теплоемкости происходит скачкообразно. При температурах выше этой области появляются колебательные движения валентных связей, заторможенные ранее. Существование определенного уровня тепловых колебаний (с повышением температуры) Р.Л. Мюллер считал достаточным условием инициирования химического процесса, вызывающего образование метана.

В 1983–1987 гг. [11] ряд исследований, проведенных Институтом физики горных процессов НАНУ, позволил впервые высказать гипотезу об образовании метана в процессе выброса за счет разрушения угольной структуры.

Позже Г.Д. Фролковым с сотр. [12–15] была предложена модель образования метана за счет механохимической деструкции угольного вещества. В работе [13] описано экспериментальное изучение разрушения природных углей, проведенное на наковальнях Бриджмена под давлением в режиме сдвига, зафиксировавшее процессы деструкции межатомных связей с образованием газовой фазы и «бешеной» муки. Используя результаты ИК- и ЭПР-исследований, авторы показали, что в выбросоопасной зоне происходит обогащение органической массы углей алифатическими структурами [14, 15]. Сделан вывод, что такое обогащение осуществляется за счет деструкции конденсированной ароматики. Одновременно принимается, что органические массы угля опасных и неопасных зон не отличаются друг от друга по химическому составу и структуре. Различие состоит только в степени дефектности молекулярных связей: угли из выбросоопасных зон характеризуются высокой степенью дефектности. Согласно модели Г.Д. Фролкова превышение некоторого предельного уровня дефектности инициирует деструкцию связей по свободно-радикальному механизму (названному механохимической деструкцией), что и вызывает генерацию газовой фазы. Начальный энергетический импульс, необходимый для инициирования механохимических превращений, система получает при изменении природного равновесного напряженного состояния в результате ведения горных работ. Считается, что реакции механохимической деструкции с метанообразованием и метановыделением протекают и на спокойных участках ведения горных работ только в обыкновенной форме, т. е. с меньшей интенсивностью. Иными словами, и природная метаносность угольных пластов, и метановыделение во время выбросов обусловлены генерацией метана угольным веществом, проявляющейся при нарушении естественного поля напряжений в массиве.

Однако Н.Д. Русьяновой [16] было проверено предположение Г.Д. Фролкова о механохимической природе преобразования угольного вещества. Для этого серию угольных образцов подвергли механической обработке. И хотя характеристики структуры всех образцов до механической обработки были одинаковы,

только один из них показал структурные изменения, близкие к наблюдаемым для углей из выброшенной массы. Исходный образец, по данным спектральных и петрографических исследований, имел *состав минеральных примесей и характер их распределения, аналогичный выброшенному углю*.

В.В. Лукинов с сотр. [17] предложили модель, согласно которой вследствие сложных геодинамических процессов природного происхождения или техногенного воздействия внутри угольного массива появляются зоны нарушения сплошности угольного вещества, возникает структура с характерными поперечными микротрещинами размерностью в несколько ангстрем. Совокупность физико-химических процессов приводит к образованию соединений с лабильными атомами водорода, заполняющими объем этих трещин. На их внутренней поверхности предполагается образование элементарного углерода по схеме [18]:



Считается также вероятным образование в этих условиях метана согласно уравнению [17]:



Соглашаясь с авторами [10–17] в вопросе существования процесса образования метана в выбросоопасных зонах, мы расходимся с ними во взглядах на механизм его образования в угольных пластах и на состав угля выбросоопасных зон. Предлагаем новый экспериментально проверенный механизм интеграции метана, основанный на комплексном исследовании выбросоопасных пластов и углей, участвующих в выбросах, методами рентгенофлуоресцентного (РФ) анализа, мессбауэровской спектроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР ^{13}C) и комбинационного рассеяния (КР).

Эксперименты

Для определения причин появления выбросоопасных зон и повышенного содержания метана во время выброса указанными методами проведены исследования углей спокойных, выбросоопасных зон и зон выбросов.

Использование РФ-анализа и мессбауэровского метода при обработке выбросоопасных пластов h_8 шахты «60 лет Советской Украины» и h_6 шахты им. А.А. Скочинского показало, что высокое содержание метана в пластах и появление выбросоопасных зон связаны с наличием в угольном веществе соединений железа [19–24]. По данным работ [21, 22, 24], микроструктуры выбросоопасных и спокойных областей отличны между собой.

В образцах из спокойных областей содержание соединений железа невелико [23, 24]. В выбросоопасных зонах и выброшенном угле их содержание возрастает в несколько раз, с преобладанием двухвалентного железа. Кроме соединений железа, для выбросоопасных зон и зон выбросов характерно наличие заметных количеств титана, цинка, мышьяка, рубидия, стронция, циркония, иттрия, меди, брома.

Диагностику валентности железа проводили с помощью мессбауэровского спектрометра фирмы WISSEL [21,22]. Эти исследования показали, что двухвалентное железо представлено сульфатами ($\text{FeSO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$) и карбонатами (FeCO_3), а трехвалентное железо – пиритом и частично марказитом. Экспериментально установлено, что если содержание железа в пробе увеличилось по сравнению с фоном не менее чем в три раза и в его составе двухвалентное железо преобладает над трехвалентным, то зона выбросоопасна [22–24].

При сопоставлении параметров сигналов ЯМР ^{13}C образцов угля из выбросо- и невыбросоопасных зон, отобранных при последовательной обработке пласта h_6^1 (ш. им. А.А. Скочинского), получена взаимосвязь между выбросоопасностью угля и общим содержанием и соотношением атомов углерода с различной степенью гибридизации валентных электронов (sp^2/sp^3).

Исследования углей проводили на многоцелевом спектрометре AVANCE-400 (Bruker, Германия). Спектры ЯМР ^{13}C снимали с применением двух методик: 1) вращения образцов под магическим углом ЯМР/MAS ^{13}C с целью сужения сигнала; 2) техники кросс-поляризации ЯМР CP/MAS ^{13}C для выявления водородсодержащих фрагментов в матрице углей. Обработка ЯМР ^{13}C спектров и последующее сравнение углей из спокойных, выбросоопасных и выброшенных зон выявили (рис.1) значительные изменения в соотношении атомов углерода в sp^2 - и sp^3 -гибридизации (метиленовых $-\text{CH}_2$ и метильных $-\text{CH}_3$ групп).

Спектры ЯМР ^{13}C выбросоопасных углей показали избыточное содержание групп $-\text{CH}_3$ (рис. 1, кривые 1, 2, 3). В выброшенных же углях (кривая б) произошло уменьшение групп $-\text{CH}_3$ до уровня, характеризующего спокойную зону (кривые 4, 5) и даже менее этого уровня. На рис. 2 хорошо видно уменьшение интенсивности пика от групп CH_3 на спектре выброшенного угля (кривая 2). Рассчитанные нами соотношения интегральных интенсивностей линий CH_3/CH_2 от метильных и метиленовых групп показали уменьшение соотношения в выброшенных углях в 1,5 раза (табл. 1).

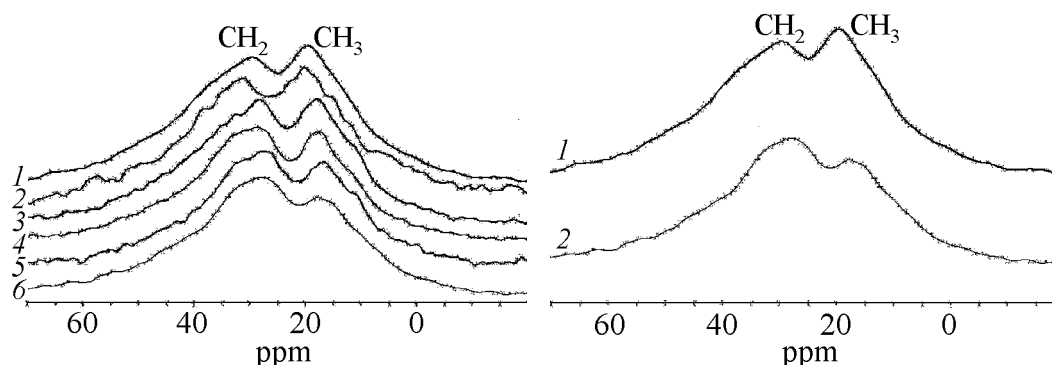


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C CP/MAS образцов углей из выбросоопасных (1, 2, 3) и спокойных (4, 5) зон и выброшенного угля (6)

Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C CP/MAS образцов углей из выбросоопасной зоны (1) и выброшенного угля (2)

Таблица 1

Зависимость параметров спектров ЯМР¹³С от действия ГДЯ на шахте им. А.А. Скочинского

| Состояние угля | Пробы, взятые из зон | | | | | |
|----------------------------------|----------------------|------|-----------------------------------|------|------|------|
| | спокойных | | выбросоопасных (*) и зон выбросов | | | |
| | 1 | 2 | 1* | 2 | 3* | 4 |
| sp ² /sp ³ | 2,26 | 2,24 | 1,8 | 2,1 | 1,67 | 2,11 |
| CH ₃ /CH ₂ | 0,92 | 1,0 | 1,45 | 0,87 | 1,41 | 1,04 |

ЯМР-исследования углей марки Г из выбросоопасной области и выброса пласта *h*₅ шахты «Краснолиманская» также показали увеличение содержания метильных фрагментов –CH₃ в сравнении с образцами марки Г, но взятыми из невыбросоопасного пласта *m*₃ шахты им. Е.Т. Абакумова. При сопоставлении интенсивностей I_{sp^2} , I_{CH_2} , I_{CH_3} характеристик ЯМР ¹³С спектров, полученных с применением двух методик MAS и CP/MAS, установлено повышение содержания =CH– групп (атомы углерода в составе ароматических фрагментов и сопряженных цепочек в sp²-гибридизации) в углях из выбросоопасной зоны в сравнении с невыбросоопасным углем из пласта *m*₃ (табл. 2). Достоверность данного утверждения подтверждается использованием методики кросс-поляризации (CP/MAS), при применении которой идет усиление сигнала от атомов углерода за счет вовлечения водородных атомов в составе фрагментов с ≡C–H-связями.

Таблица 2

Относительные интегральные интенсивности (I) характеризующие компоненты спектров ЯМР¹³С углей шахт «Краснолиманская» и им. Е.Т. Абакумова

| Характеристики ЯМР-спектров и угольных образцов из шахт | I_{sp^2} | I_{CH^2} | I_{sp^2}/I_{CH_2} | I_{CH_2}/I_{CH_3} |
|--|------------|------------|---------------------|---------------------|
| Им. Е.Т. Абакумова, $V^{daf}=35,6\%$, пл. <i>m</i> ₃ : невыбросоопасный | 4,7 | 3,4 | 1,42 | 0,52 |
| «Краснолиманская», $V^{daf}=35,8\%$, пл. <i>h</i> ₅ : выбросоопасная зона | 6,4 | 2,1 | 3,05 | 0,85 |
| выброс, фракция 0,2 мм | 5,5 | 2,9 | 1,96 | 0,72 |
| выброс, фракция 0,05 мм | 5,4 | 2,1 | 2,59 | 0,76 |

Реализация современных возможностей спектроскопии ЯМР ¹³С при установлении природы и закономерностей структурно-функциональных преобразований в углях не только показывает качественные изменения под воздействием различных факторов, но и дает возможность количественно оценить распределение атомов углерода между функциональными группами.

В подтверждение данных ЯМР-спектроскопии нами также были проведены исследования с помощью КР-спектроскопии. Все отобранные образцы углей изучали на твердотельном лазере с длиной волны 473 нм Siel, с мощ-

ностью 17 мВт, производитель Eurofase. Каждый спектр регистрировали в течение 1 мин. Спектры обрабатывали с помощью программы OriginPro 7.5 со встроенным модулем PeakFit. КР-спектры всех углей были нормированы на максимум интенсивности.

Обработка полученных данных показала, что на КР-спектрах образцов из выбросоопасных зон (рис. 3,б) по сравнению с образцами из спокойных участков (рис. 3,а) в области *D*-полосы появляются дополнительные полосы со значением частотного сдвига $\sim 1190 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1430 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3,б).

Как известно, полоса КР-спектра выбросоопасного угля в области частотного сдвига $1160\text{--}1190 \text{ см}^{-1}$ связана с колебаниями С–С-связей в $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ группах. Полоса со значением частотного сдвига 1436 см^{-1} вызвана появлением $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ связей.

Раскладываются КР-спектры выбросоопасных углей на 6 составляющих (рис. 3,б), тогда как КР-спектры углей спокойных участков не только пласта *h*₆, но и марок от Д до ОС максимально раскладываются только на 5 линий (рис. 3,а). После выброса КР-спектры упрощаются и описываются всего лишь двумя лоренцианами (рис. 3,в). Как видно на рис. 3, максимум *G*-полосы смещается в сторону меньшего значения частотного сдвига от 1612 см^{-1} к 1589 см^{-1} ,

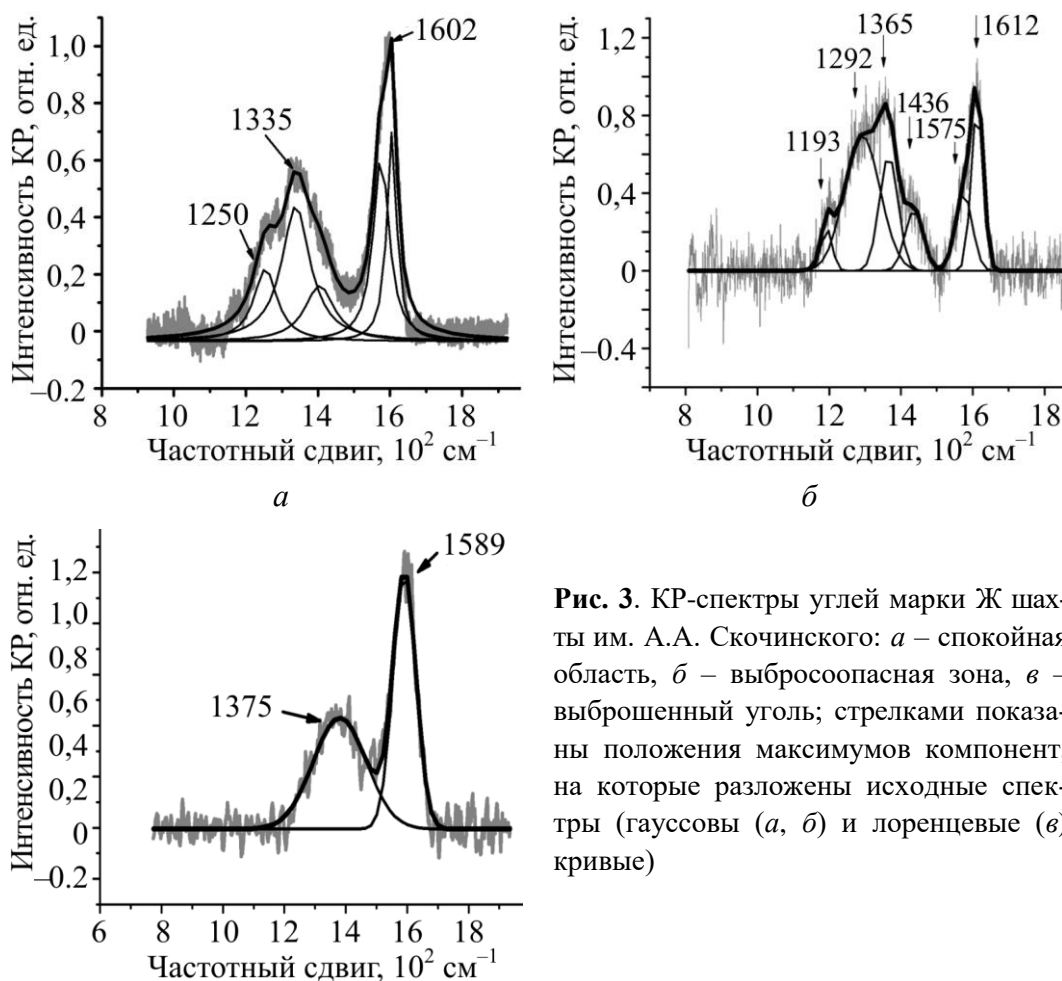
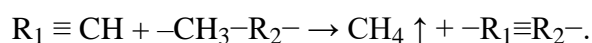


Рис. 3. КР-спектры углей марки Ж шахты им. А.А. Скочинского: *а* – спокойная область, *б* – выбросоопасная зона, *в* – выброшенный уголь; стрелками показаны положения максимумов компонент, на которые разложены исходные спектры (гауссовы (*а*, *б*) и лоренцевые (*в*) кривые)

что связано с разрушением цепочечных фрагментов, содержащих СН-группы. Для КР-спектра образца спокойной области значение частотного сдвига G-полосы равно 1602 см^{-1} . Изменения характера КР-спектров выбросоопасного и выброшенного углей подтверждает сделанный выше вывод об увеличении групп $-\text{CH}_3$ в выбросоопасных зонах и о последующем разрушении угольного вещества во время выброса за счет ухода $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ и $-\text{CH}_3$ групп.

Полученные с помощью ЯМР- и КР-спектроскопии данные позволили нам предположить, что в процессе выброса может происходить дополнительное образование метана за счет отрыва фрагментов $-\text{CH}_3$ и H от СН групп согласно схеме

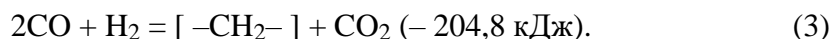
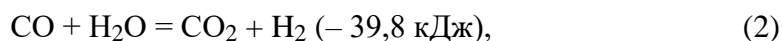
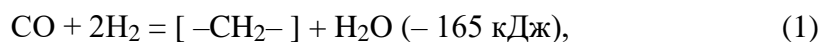


Выявленное соотношение фрагментов $\equiv\text{CH}$ и $-\text{CH}_3$ (4 : 7) в составе угольной матрицы является определяющим условием эффективного протекания указанной реакции.

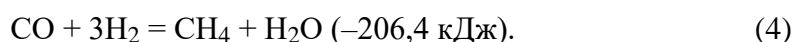
Обсуждение результатов

Обсуждая образование в угольных пластах выбросоопасных зон с повышенным содержанием метана, мы высказали гипотезу о существовании в угле *неорганического* синтеза насыщенных и ненасыщенных углеводородов алифатического ряда – процесса, в котором двухвалентное железо является катализатором. В последние годы проходит бурное обсуждение гипотезы о возможном abiогенном происхождении ископаемых углеводородов, в том числе нефти, метана [24, 25]. Одним из наиболее убедительных аргументов в пользу этой гипотезы служат известные реакции Фишера–Тропша (ФТ-синтез), Сабатье и др., в которых смеси углеводородов образуются из оксидов углерода и водорода на железистых катализаторах [26–29].

Реакции, подобные ФТ-синтезу, приводящие к образованию жидких и твердых углеводородов, происходят в соответствии с уравнениями [27, 29]:



Все реакции идут с выделением тепла и сопровождаются образованием метана:



На этих реакциях давно и успешно работают заводы по производству синтетического топлива, разрабатываются все новые промышленные технологии ожижения углей, отличающиеся в основном применяемыми катализа-

торами. Среди самых передовых разработок можно указать японскую технологию NEDOL, в которой в качестве катализатора применяется измельченный природный пирит [30,31]. Хотя используемые в промышленности температуры и давления слишком высоки для обычно встречающихся в природных условиях (температура 450–550°C, давление 17–20 МПа), экспериментально не раз было показано, что самый легкий углеводород – метан можно получить и при более мягких условиях.

В частности, Horita и Berndt [32] продемонстрировали гидротермальный синтез метана на Ni–Fe при 200°C и 50 МПа; Cabrera и др. [33] получили метан из графита и воды на гидроксидах щелочных металлов при 200°C и атмосферном давлении; Medina и др. [34] успешно гидрировали CO₂ в присутствии железного катализатора при 192°C и атмосферном давлении. Эти результаты дали возможность Medina [34] предложить добавочный механизм возникновения природного газа в угольных пластах при нормальных условиях, учитывая протяженность геологических эпох. Узким местом этой гипотезы, по мнению авторов, является необходимость присутствия свободного водорода. Водород практически всегда присутствует в угольных пластах, хотя его количество в свободном состоянии не более 0,3% угольного газа [34]. Термическое же расщепление содержащейся в угле воды, известное как реакция водяного сдвига, возможно только в состоянии пара при температурах не ниже 150–300°C. Поступление свободного водорода из недр земной коры по тектоническим разломам является спорным и в любом случае может объяснить только выбросы, связанные с такими разломами.

Однако предварительные эксперименты, проведенные в Институте металлофизики им. В.Г. Курдюмова НАН Украины [35], обнаруживают усиленное выделение водорода и метана из образцов углей в присутствии катализаторов (соединений двухвалентного железа) даже при небольшом (порядка 50–60°C) нагреве. Учитывая, что среднее содержание железа в углях близко к 1,0% а в некоторых случаях может достигать 2,67% [36], такое газообразование может являться причиной выбросов в пластах. В этой связи представляют интерес работы [9, 37], в которых отмечено повышение до 60°C температуры угольного пласта в выбросоопасной зоне в сравнении с температурой 35°C спокойной части пласта.

Исходя из сказанного, мы предполагаем, что в угольном пласте с ростом локальной температуры, вызванной какими-либо причинами, происходит начало ФТ-реакций синтеза вблизи катализатора. Далее процесс поддерживается за счет экзотермических реакций по типу ФТ-синтеза. Медь и алюминий, являясь промоторами, облегчают восстановление железа и снижают температуру процесса до 150–70°C. При этом скорость ФТ-синтеза увеличивается. Синтез тяжелых углеводородов при низких (~ 50°C) температурах изменяет марку угля, добавляя алифатические компоненты («бахрому») в местах прохождения реакций, что и показали ЯМР- и КР-исследования. В пластах формируются зоны, обогащенные «бахромой» и перенасыщенные

метаном, стабильные лишь при определенном критическом внешнем давлении. При снятии давления такие участки становятся неустойчивыми. Появление тяжелых углеводородов (битуминозных веществ) при низких температурах синтеза вблизи сосредоточения катализатора радикально снижает прочность угля и способствует образованию выбросоопасных зон.

Выводы

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что современные возможности мессбауэровской, КР- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии угля позволяют выявлять связь между строением и реакционной способностью природных углеродных композитов.

Предложена модель формирования повышенной метаноносности и выбросоопасности угольных пластов: генерация метана и других, в том числе и тяжелых, углеводородов происходила и постоянно происходит в месторождениях угля в течение геологических эпох вплоть до настоящего времени за счет нестационарных процессов синтеза Фишера–Тропша, катализируемых соединениями железа.

Обобщение результатов дает основание предполагать, что метанообразование во время выброса происходит за счет разрушения $=\text{CH}$ -фрагментов в структурах с sp^2 -гибридизацией и $-\text{CH}_3$ групп (углерод в состоянии sp^3 -гибридизации электронной оболочки).

1. Пучков А.А. Решение проблем угольного метана: метанобезопасность, промышленная добыча газа, экология / А.А. Пучков, С.В. Сластунов // Уголь. – 2005. – №2. – С. 5–7.
2. Трубецкой К.Н. К вопросу о концепции освоения ресурсов метана высокогазонасных угольных пластов/ К.Н. Трубецкой, В.В. Гурьянов // Уголь. – 2005. – №6. – С. 41–46.
3. Малышев Ю.Н. Техногенная геодинамика: Кн. 1 / Ю.Н. Малышев, О.И. Сагалович, А.В. Лисуренко. – М.: Недра, 1996.– 430 с.
4. Артемьев В.Б. Условие образования и характерные признаки динамически активных углей / В.Б. Артемьев, И.В. Еремин, А.В. Лисуренко, С.Г. Гагарин. – М.: Недра коммюникейшен ЛТД, 1999. – С. 376–378.
5. Карагодин Л.Н. Исследование метановыделения при внезапных выбросах угля и газа / Л.Н. Карагодин, П.И. Томилин // Уголь. – 1986. – №8. – С. 55–58.
6. Бирюков Ю.М. Проблемы техногенных газодинамических явлений / Ю.М. Бирюков, А.А. Пименов, Р.Р. Ходжаев. – Калининград: КГПУ, 2005. – С. 7–26.
7. Малинникова О.Н. Эффект дополнительной сорбции метана в призабойной зоне угольного пласта / О.Н. Малинникова, Г.Н. Фейт // Науч. сообщ. ИГД им. А.А. Скочинского. – М., 1997. – Вып. 305. – С. 36–44.
8. Малинникова О.Н. Образование метана при разрушении угля / О.Н. Малинникова // Механика горных пород // Науч. сообщ. НИЦ ГП-ИГД им. А.А. Скочинского. – М., 1999. – Вып. 313. – С.149–156.

9. *Малинникова О.Н.* Оценка количества метана, дополнительно образующегося в пласте, при подготовке очага внезапного выброса / О.Н. Малинникова // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск №4, Метан. – 2008. – С. 203–209.
10. *Мюллер Р.Л.* К вопросу о возможной роли химических процессов при внезапных выбросах угля и газа в угольных шахтах / Р.Л. Мюллер // Вопросы теории внезапных выбросов угля и газа. – М.: ИГД им. А.А. Скочинского, 1959. – С. 156–172.
11. *Алексеев А.Д.* Спектры ^{13}C ЯМР высокого разрешения ископаемых углей / А.Д. Алексеев, Н.Н. Сереброва, Е.В. Ульянова и др. // Доклады АН УССР. – 1987. – №3. – С. 3–5.
12. *Фролков Г.Д.* Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов / Г.Д. Фролков, А.Г. Фролков // Уголь. – 2005. – № 2. – С. 18–22.
13. *Обухов А.А.* Структурно-химическая механика углей метаморфического ряда пластов, опасных по внезапным выбросам угля и газа / А.А. Обухов, Г.Д. Фролков, В.Б.Артемьев. – Шахты : ЮРО АГН, 2000. – 152 с.
14. *Фролков Г.Д.* О механохимической природе выделений угольного метана / Г.Д. Фролков, А.Ф. Липчанский, А.Г. Фролков // Безопасность труда в промышленности. – 2006. – №7. – С. 50–53.
15. *Фролков Г.Д.* К вопросу о гинезисе угольного метана / Г.Д.Фролков, А.Г. Фролков // Уголь. – 2005. – №12. – С. 25–27.
16. *Русьянова Н.Д.* Углехимия / Н.Д. Русьянова. – М.: Наука, 2003. – 317 с.
17. *Лукинов В.В.* О механизме генерации метана угольным пластом в процессе горных работ / В.В. Лукинов, В.А. Гончаренко, Д.А. Суворов // Геотехн. механіка: Межвід. зб. наук. праць: ІГТМ ім. М.С. Полякова НАНУ. – Дніпропетровськ, 2004. – Вип. 50. – С. 264–269.
18. *Эммануэль Н.М.* Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Мир, 1984. – 375 с.
19. *Ульянова Е.В.* Структурные превращения в ископаемых углях при механических воздействиях / Е.В. Ульянова, Т.А. Василенко, В.О. Биттерлих и др. // Механическая обработка дисперсных материалов и сред. «Вибротехнология-96». – Одесса, 1996. – С. 39–44.
20. *Ульянова Е.В.* Изменения в структуре ископаемых углей, возникающие под действием высоких давлений / Е.В. Ульянова, П.И. Поляков, Т.А. Василенко // Физико-технические проблемы горного производства. – 1998. – Вып. 1. – С. 16–23.
21. *Ульянова Е.В.* Железо и его связь с накоплением метана в углях / Е.В. Ульянова, О.Н. Разумов, А.П. Скоблик // Физико-технические проблемы горного производства. – 2006. – Вып. 9. – С. 20–31.
22. *Ульянова Е.В.* Влияние валентности включений железа на выбросоопасность и метаноносность угольных пластов / Е.В. Ульянова // Матеріали міжнародної конференції «Форум гірників – 2007». – Дніпропетровськ: Національний гірничий університет, 2007. – Т.1. – С. 100–106.
23. *Ульянова Е.В.* О корреляции между вероятностью ГДЯ и наличием минеральных включений в углях / Е.В. Ульянова // Физико-технические проблемы горного производства. – 2009. – Вып. 12. – С. 15–24.

24. *Алексеев А.Д.* Особенности структуры угля выбросоопасных зон / А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.А. Васильковский и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2010. – №8. – С. 164–179.
25. *Glasby G.P.* Abiogenic origin of hydrocarbons: An historical overview / G.P.Glasby // Resource Geology. – 2006. – V. 56. – P. 85–98.
26. *Proskurowski G.* Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field / G. Proskurowski., M.D Lilley., J.S. Seewald [et al]// Science. – 2008. – Vol. 319. – P. 604–607.
27. *Khodakov A.Y.* Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. / A.Y. Khodakov W. Chu, P. Fongarland // Chemical Review. – 2007. – V. 10. – P. 1692–1744.
28. *Fischer F.* Preparation of Synthetic Oil Mixtures (Synthol) From Carbon Monoxide and Hydrogen. / F. Fischer, H. Tropsch //I. Brennstoff-Chem. – 1923. – Vol. 4. – P. 276–285.
29. *Фальбе Ю.* Химические вещества из угля / Ю. Фальбе. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
30. *Watanabe Y.* Synthetic Pyrite-Catalyzed Coal-Liquefaction in Syngas-Water Systems/ Y.Watanabe, K.Hata, N.Kawasaki at al. // Energy & Fuels. – 1994. – N. 8. – P. 806–807.
31. *Maloletnev A.S.* Coal liquefaction technologies state-of-the-art / A.S. Maloletnev, M.Y. Shpirt // Russian Chemical Journal. – 2008. – V. 52, №6. – P. 44–52.
32. *Horita J.* Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions / J. Horita, M. E Berndt // Science . – 1999. – V. 285. – P. 1055–1057.
33. *Cabrera A.L.* Methane production from the catalyzed reaction of graphite and water vapor at low temperatures (500-600 K) / A.L. Cabrera, H. H. Heinemann, G. A. Somorjai // J. Catal. – V. 75. – P. 7–22.
34. *Medina J.C.* Iron-catalyzed CO₂ hydrogenation as a mechanism for coalbed gas formation / J.C. Medina, S.J. Butala, C.H. Bartholomew at al. // Fuel. – Vol. 79. – 2000. – P. 89–93.
35. *Iron in coals of Donetsk pool* / O.N. Razumov at al. // Mössbauer spectroscopy and its applications (XI ICMSA): Abstracts Int. Conf., June 1–6. 2009, Ekaterinburg, Russia. – P.156.
36. *Curtis A.* Determination of twenty-nine elements in eight Argonne Premium Coal samples by instrumental neutron activation analysis / A. Curtis, C. Palmer // Energy and Fuels. – 1990. – Vol. 4. – P. 436–439.
37. *Рыженко И.А.* Прогноз выбросоопасности призабойной части пластов по температурному режиму / И.А. Рыженко, И.Я. Еремин // Уголь Украины. – 1988. – № 3. – С. 36–37.

А.Д. Алексеев, К.В. Ульянова, В.В. Трачевський, Л.І. Ивацук,
С.В. Зіміна, Т.В. Борщ, А.П. Шпак

ПЕРЕТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ У ГЕОМАСШТАБНОМУ ТЕХНОГЕНЕЗІ

При використанні методів ЯМР ¹³С і КР-спектроскопії показано, що під час виділення відбувається метанотворення за рахунок руйнування фрагментів =CH– із сполук з sp²–гібридизацією і –CH₃ із сполук з sp³–гібридизацією.

Ключові слова: вкопне вугілля, викид, метаноутворювання, sp^2 -, sp^3 - гібридизація електронних оболонок

A.D. Alexeev, E.V. Ulyanova, V.V. Trachevsky, L.I. Ivaschuk, S.V. Zymina,
T. V. Borshch, A.P. Shpak

FOSSIL COAL STRUCTURE TRANSFORMATION UNDER GEOTECHNICAL PROCESSES

It is shown using ^{13}C NMR and Raman spectroscopy that outbursts in underground coal seams are accompanied by fresh methane formation due to destruction of =CH- fragments in the compounds with sp^2 hybridization and $-CH_3$ fragments in the compounds with sp^3 hybridization.

Keywords: fossil coal, outburst, methane formation, hybridization of sp^2 or sp^3 electron shell

Стаття поступила в редакцію 10 феєрля 2010 года