

Раздел 1. Физика угля и горных пород

УДК 537.868:53.043:538.93

<https://doi.org/10.37101/ftpgp21.01.001>

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

Т.А. Василенко¹, А.К. Кириллов^{1*}, В.В. Соболев²,
А.С. Дорошкевич³, Н.В. Дорошкевич⁴

¹Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины, г. Днепр, Украина

²Национальный технический университет «Днепровская политехника», г. Днепр, Украина

³Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, г. Киев, Украина

⁴Донецкий национальный университет им. Василя Стуса, г. Винница, Украина

* Ответственный автор: e-mail: kirillov1953@ukr.net

RESEARCH METHODS FOR THE ELECTROPHYSICAL AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF FOSSIL COAL

T.A. Vasilenko¹, A.K. Kirillov^{1*}, V.V. Sobolev²,
A.S. Doroshkevich³, N.V. Doroshkevich⁴

¹Institute for Physics of the Mining Processes of National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine

²Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine

³Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyev, Ukraine

⁴Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine

* Corresponding author: e-mail: kirillov1953@ukr.net

ABSTRACT

Purpose of the research is justification of the criteria and parameters of the forecast of outburst hazard in a coal seam with using non-invasive methods of testing in the course of deep mining.

The results of testing of coals by the **methods** of impedance spectroscopy, small-angle neutron scattering, Raman spectroscopy and low-temperature nitrogen adsorption are considered that are successfully applied to the study of transport and structure characteristics of coals of varied degree of coalification at Institute for the Physics of Mining Processes. First of all, an attention is paid to impedance

spectroscopy that allowed fixation of specific features of diffusion and electric conductivity in coals of early stages of metamorphism in a wide frequency range from 500 Hz to 1.5 MHz. A complex hierarchical structure of coal substance is a component determining the conditions of formation of accident situations in coal mines. Physical methods of testing listed above are now successfully applied to the study of structural features and the tendency of coal to sudden methane outbursts.

Findings. Electrophysical characteristics of coal samples differ substantially. The transport properties of the coal of longflame-gas rank are the most essentially modified when passing from a “calm” zone of the coal seam to the zone of geological disturbance that occurs by the mechanism of brittle deformation according to Raman spectroscopy. By the data of impedance spectroscopy, the structural organization of a coal sample taken in the zone of tectonic disturbance differs from the hierarchical one and can be interpreted as a mass fractal.

Originality. The susceptibility of the applied methods to variations of the physical properties of coal in geological disturbances is analyzed. The most susceptible method is Raman spectroscopy when speaking about the analysis of tectonic disturbances and fixation of the characteristics of the type of deformation (brittle or ductile) in the disturbance. Impedance spectroscopy allows making conclusions about the transport properties of fluids in the pore space of coal in calm and disturbed zones of a coal seam by the measured electric conductivity in a wide frequency range.

Practical implications. The results of the research demonstrate a possibility of diagnostics of the transport properties of coals by the data about their electrophysical properties and possible application of non-invasive methods of analysis to the forecast of outburst-prone zones of coal seams in the course of deep mining of fossil coal.

Keywords: impedance spectroscopy, neutron scattering, electrical conductivity, fossil coal, tectonic disturbance, low-temperature adsorption, fractal dimension

1. ВВЕДЕНИЕ

При исследовании сложных композитных материалов, гетерогенных и пористых сред применяют самые различные современные физические методы. Отдается предпочтение неразрушающим методам, позволяющим получить представление не только о поверхности образца, но и о его строении на микроуровне в объеме. Все они по своей природе основаны на взаимодействии электромагнитных колебаний в широком диапазоне частот. Отметим только некоторые из них: ЭПР, ЯМР, спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия), спектроскопия электрохимического импеданса (ИС), малоугловое рентгеновское и нейтронное рассеяние (МУРР, МУРН) и др. В настоящей работе рассмотрены результаты исследования углей методами ИС, МУРН, рамановской спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота, которые успешно применяются в ИФГП при изучении транспортных и структурных характеристик углей различной степени углефикации [1, 2]. Основная цель исследования – обосновать критерии и параметры прогноза выбросоопасности угольного пласта в условиях его разработки на боль-

ших глубинах. Сложная иерархическая структура угольного вещества является одной из составляющих, обуславливающих условия формирования аварийных ситуаций в угольных шахтах. Названные выше физические методы исследования успешно применяются в последние годы для изучения структурных особенностей и склонности углей к внезапным выбросам метана. В первую очередь в настоящей статье уделено внимание методу импедансной спектроскопии, при использовании которого обнаружены особенности процессов диффузии и электропроводности в углях ранних стадий метаморфизма при рассмотрении в широком диапазоне частот от 500 Гц до 1,5 МГц.

Электрофизические свойства среды можно описать с помощью эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) и комплексного импеданса $Z(\omega) = U(\omega)/I(\omega)$, являющегося функцией частоты ω . Поскольку уголь представляет из себя сложную гетерогенную пористую среду, возникла необходимость кроме классических элементов активного сопротивления R и емкости C ввести элемент с постоянной фазой СРЕ и элемент Варбурга конечной длины W_s . Для последнего элемента комплексный импеданс принято записывать в виде:

$$Z_{W_s}(\omega) = \frac{W_{sr}}{\sqrt{\omega}}(1-i) \tanh[W_{sc}\sqrt{i\omega}], \quad (1)$$

где W_{sr} – эквивалентен коэффициенту Варбурга ($\text{Ohm s}^{-0.5}$), описывающему полубесконечную диффузию:

$$A_w = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{D_0} C_{S,O}} + \frac{1}{\sqrt{D_R} C_{S,R}} \right] = \frac{RT}{An^2 F^2 \Theta C \sqrt{2D}},$$

где Θ обозначает часть восстановленной - Reductant и окисленной - Oxidant компонент при электрохимической реакции на электроде, i – мнимая единица, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, n – концентрация электронов, A – площадь поверхности электрода, D – коэффициент диффузии электроактивированных фракций, $C_{S,O}$, $C_{S,R}$ – поверхностная концентрация окисленной и восстановленных компонент, $W_{sc} = d/D^{0.5}$, d – толщина диффузионного слоя Нернста. Отношение d^2/D имеет размерность времени. Поэтому, обозначив $d^2/D = \tau_w = (W_{sc})^2$, мы фактически можем говорить о характерном времени диффузии через слой Нернста.

Кроме классических элементов R и C электрических цепей в ЭЭС присутствует элемент с постоянной фазой СРЕ. Формально он аппроксимирует более сложное распределение параметров объекта. Поведение элемента СРЕ можно рассматривать как проявление свойств фрактальности в пространстве частот. Таким, например, является случай диффузии, управляемой неидеальным вторым законом Фика [3], описывающим аномальную диффузию.

Самое простое описание импеданса элемента с постоянной фазой можно выразить как $Z_{CPE} = P \cdot (i\omega)^{-n}$, где P – множитель пропорциональности; n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение. Для целых значений $n = 1, 0, -1$ элемент CPE вырождается до классических элементов с сосредоточенными параметрами C, R, L . Для $n=0,5$ CPE дает диффузионный импеданс Варбурга в чистом виде. Для промежуточных значений n CPE описывает различный тип частотного распределения, аппроксимирующего поведение C, R, L и W с распределенными параметрами.

Контур, изображенный на рис. 1, является обобщением классического контура Рэндлиса [4] для полубесконечной линейной диффузии [5], содержащей элементы активного сопротивления и емкости с сосредоточенными параметрами.

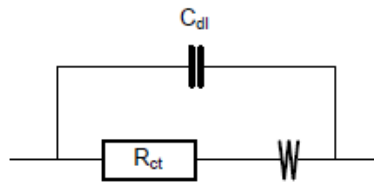


Рисунок 1. Контур Рэндлиса для полубесконечной линейной диффузии

Импеданс такого контура имеет вид:

$$Z(\omega) = \frac{-i \left((1-i)\sigma + \sqrt{\omega R_{ct}} \right)}{-i\sqrt{\omega} + (1-i)\sigma\omega C_{dl} + \omega^{\frac{3}{2}} C_{dl} R_{ct}}, \quad (2)$$

где σ – соответствует элементу Варбурга. Нормированный импеданс Z^* имеет вид, изображенный на диаграмме Найквиста (рис. 2). Такой вид зависимости был получен нами ранее для влагонасыщенных образцов угля марки К, которые были подвергнуты магнитоимпульсному воздействию с частотой 1 Гц [6].

Частотная зависимость нормированного контура Рэндлиса может быть выражена через две временные константы для фарадеевского (τ_f) и диффузионного (τ_d) процессов [7]. Нормированный импеданс представим в виде:

$$Z^*(u) = \frac{Z(u)}{R_{ct}} = \frac{(1+i)T(i+u)}{-T\sqrt{2u} + (1+i)(-1+T+iu)u},$$

где приняты обозначения

$$u = \tau_d \omega, \tau_d = R_{ct}^2 / (2\sigma^2), T = \tau_d / \tau_f, \tau_f = R_{ct} C_{dl}.$$

Тогда для предельных значений частот выполняется аппроксимация

$$\lim_{u \rightarrow 0} \operatorname{Re} Z^*(u) = 1 - \frac{1}{T} + \frac{1}{\sqrt{2u}}, \lim_{u \rightarrow 0} \operatorname{Im} Z^*(u) = -\frac{1}{\sqrt{2u}}$$

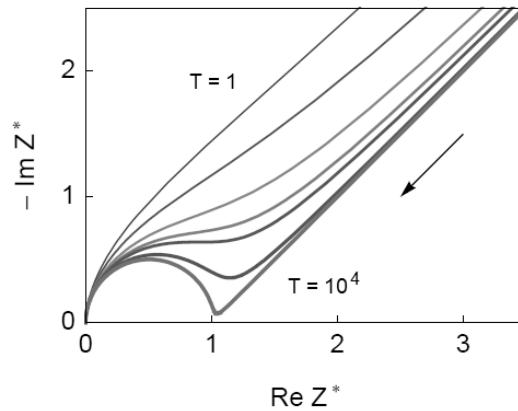


Рисунок 2. Диаграмма Найквиста нормированного импеданса контура Рэндлиса для полубесконечной линейной диффузии. Параметр $T = \tau_d/\tau_f$ принимает значения 1, 2, 5, 10, 16.4822, 10^4 . Стрелкой показано направление возрастания частоты [5]

Второй вариант контура Рэндлиса описывает ограниченную диффузию (рис. 3). Для плоского случая импеданс записывается в виде:

$$Z_f(u) = R_{ct} + R_d \frac{\tanh \sqrt{i u}}{\sqrt{i u}}, u = \tau_d \omega, \tau_d = d^2 / D \quad (3)$$

При нормировке импеданс принимает вид:

$$Z^*(u) = \frac{Z(u)}{R_{ct} + R_d} = \frac{1 + \frac{\tanh \sqrt{i u}}{\rho \sqrt{i u}}}{\left(1 + \frac{1}{\rho}\right) \left(1 + i u T + i u \frac{T \tanh \sqrt{i u}}{\rho \sqrt{i u}}\right)}$$

где

$$\rho = R_{ct} / R_d, T = \tau_f / \tau_d, \tau_f = R_{ct} C_{dl}$$

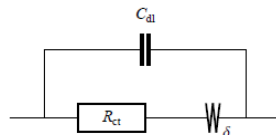


Рисунок 3. Контур Рэндлиса для ограниченной диффузии

Еще более сложная ситуация наблюдается при аномальном переносе [3]. Уравнение диффузии для концентрации c может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{\partial^\gamma c}{\partial t^\gamma} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (\gamma < 1), \quad (4)$$

где коэффициент диффузии D имеет размерность $m^2 c^{-\gamma}$. Уравнение (4) называют фрактальным. При граничном условии $c = 0$, ($x = L$) концентрация на границе остается постоянной, и реализуется случай с поглощающей границей на стенке при $x = L$. В случае с ограниченной диффузией поведение импеданса будет зависеть от характеристической частоты $\omega_d = D/L^2$. В классическом варианте импеданс Варбурга $Z(i\omega) \sim (i\omega)^{-1/2}$ реализуется в режиме высоких частот $\omega \gg \omega_d$. В случае диффузии на фракталах зависимость от частоты для импеданса будет иметь вид $Z(i\omega) \sim (i\omega)^{-\beta/2}$ ($0 < \beta < 2$), т.е., имеется отклонение показателя степени от $1/2$.

Если для нормальной диффузии в случае поглощающей границы область частот импеданса Варбурга определяется равенством:

$$Z(s) = R_w (\omega_d / s)^{1/2} \tanh \left[(s / \omega_d)^{1/2} \right], \quad (5)$$

то для аномальной диффузии имеем зависимость от частоты:

$$Z(s) = R_w (\omega_d / s)^{\gamma/2} \tanh \left[(s / \omega_d)^{\gamma/2} \right], \quad (6)$$

где $\omega_d = (D/L^2)^{1/\gamma}$, имеющая размерность рад/с. В данных равенствах $s = i\omega$.

Для граничного условия с поглощающей границей на высоких частотах импеданс будет иметь наклон меньше 45° (рис. 4б):

$$Z(s) = R_w (\omega_d / s)^{\gamma/2}.$$

На частотах $\omega < \omega_d$ адмитанс может быть записан в виде

$$Z(s)^{-1} = \frac{1}{R_w} + \frac{1}{Qs^{-\gamma}}, \quad (7)$$

где

$$Q = 3R_w \omega_d^\gamma.$$

Равенство (7) соответствует параллельному соединению активного сопротивления R_w и СРЕ, которое определяет вид импеданса на низких частотах (рис. 4б).

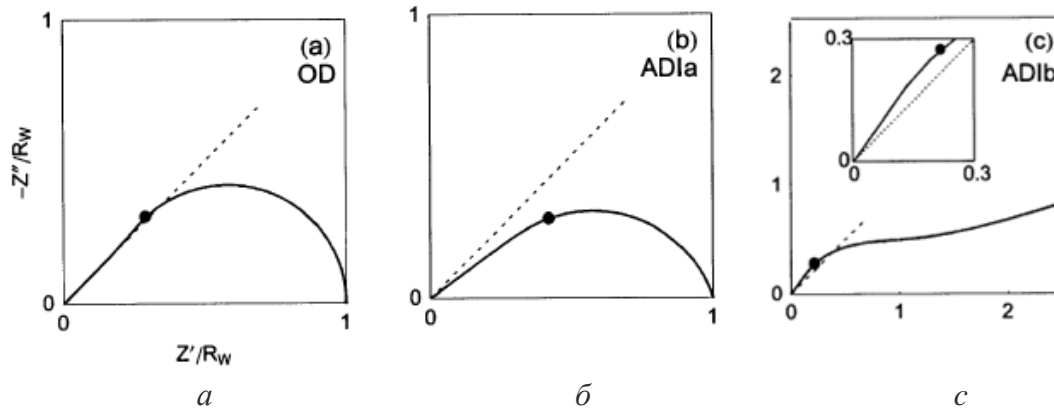


Рисунок 4. Диаграммы Найквиста для моделей импеданса нормальной (а) и аномальной диффузии ($\gamma = 0,8$) с поглощающей границей (б) и (с). Точки на графике соответствуют частоте ω_d [3]

Возможен вид аномальной диффузии, который описывает субдиффузию с помощью уравнения (4). В этом случае частицы имеют степенное распределение с длинным хвостом для времени ожидания между скачками, а поток частиц связан с градиентом концентрации равенством

$$J = -D \frac{\partial^{1-\gamma}}{\partial t^{1-\gamma}} \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (\gamma < 1) \quad (8)$$

Эта ситуация соответствует переносу дырок в аморфных полупроводниках. Для этого вида диффузии с условием поглощения на границе импеданс имеет вид:

$$Z(s) = R_w \omega_d^{\gamma-1} (\omega_d / s)^{1-\gamma/2} \tanh \left[(s / \omega_d)^{\gamma/2} \right]. \quad (9)$$

Его графическое представление дано на рис. 4с, которое для больших частот и $\gamma < 1$ соответствует зависимости

$$Z(s) = R_w \omega_d^{\gamma-1} (\omega_d / s)^{1-\gamma/2}. \quad (10)$$

На низких частотах $\omega < \omega_d$ для адмитанса можно записать выражение

$$Z(s)^{-1} = Cs + \frac{1}{Qs^{-(1-\gamma)}}. \quad (11)$$

Такой вид адмитанса означает, что эквивалентную электрическую схему можно представить как параллельное соединение емкости и СРЕ, где $C = 3R_w\omega_d$ и $Q = R_w$.

Аномальной диффузии второго типа [3] соответствует уравнение для потока в виде (8).

Поскольку вид уравнения непрерывности остается неизменным, при подстановке в него выражения для потока получаем фрактальное уравнение диффузии в виде:

$$\frac{\partial^{2-\gamma} c}{\partial t^{2-\gamma}} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} . \quad (12)$$

Данный тип аномальной диффузии соответствует переносу «с памятью», когда выполняется условие нелокальности, т.е. имеется связь потока J с концентрацией c , которая имела место на предыдущих этапах по времени. Аналогичное уравнение диффузии описывает перенос частиц во фрактальной среде.

Поскольку нас интересует электропроводность образцов, то переход от реальной части импеданса $\text{Re}(Z)$ к реальной части электропроводности σ' с помощью равенства

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{Z'(\omega)} \cdot \frac{L}{S} \quad (13)$$

дает возможность рассматривать экспериментальные зависимости реальной части импеданса $\text{Re}(Z)$ и удельной электропроводности σ от частоты $f = \omega/2\pi$. В равенстве (13) L – толщина образца, S – площадь обкладок конденсатора (образца). Представленные ниже графики удельной электропроводности $\sigma \equiv \sigma'$ в двойных логарифмических координатах на отрезках $f > 10^4$ Гц имеют степенную зависимость от частоты:

$$\sigma(f) = \sigma(0) + A \cdot f^s , \quad (14)$$

что предполагает прыжковый механизм электропроводности [8].

Для постоянного тока и ионной электропроводности имеется связь с коэффициентом диффузии в виде закона Нернста-Эйнштейна:

$$\sigma_{dc} = \frac{q^2 C \cdot D}{k_B T} , \quad (15)$$

где $q = Ze$ – заряд, C – концентрация, D – коэффициент диффузии, k_B – постоянная Больцмана, T – температура (К). При прыжковом механизме электропроводности также выполняется закон Нернста-Эйнштейна для $\sigma(\omega)$ [9]. Действительно, с помощью преобразования Лапласа для переменной $s = i\omega$ вводится величина $D(s)$, которая является обобщением обыкновенного коэффициента диффузии D :

$$D(s) = \frac{s^2}{2d} \int_0^{\infty} \langle \Delta r^2(t) \rangle e^{-st} dt ,$$

где среднеквадратическое значение пройденного пути частицей при броуновском движении связано с коэффициентом диффузии D равенством $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2Dt$.

В работе [9] показано, что при прыжковом механизме переноса выполняются неравенства:

$$\frac{d}{dt} \langle \Delta r^2 \rangle \geq 0 \quad \frac{d^2}{dt^2} \langle \Delta r^2 \rangle \leq 0$$

Тогда следствием являются выражения для $D(s)$:

$$\frac{d}{ds} D(s) \geq 0 \quad \frac{d^2}{ds^2} D(s) \leq 0$$

из которых следует, что реальная часть коэффициента диффузии всегда будет возрастающей функцией частоты ω . При этом показатель степени всегда будет лежать в пределах от нуля до единицы:

$$0 \leq \frac{d \ln D}{d \ln s} \leq 1$$

Таким образом, вследствие флуктуационно-диссипативной теоремы для заряженных частиц будет выполняться соотношение, подобное закону Нернста-Эйнштейна и для частотно-зависимой электропроводности. Потому для ее действительной части выполняются, равенства, приведенные выше для $D(s)$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

2.1 Импедансная спектроскопия

Измерения проводили с помощью измерителя-анализатора комплексного импеданса RLC-2004 в интервале частот 500 Гц – 1 МГц при амплитуде напряжения сигнала между электродами 50 мВ. Образцы в виде плоских бабочек насыщались в течение нескольких месяцев парами воды при фиксированной влажности в эксикаторе. Измерялись и записывались действительная $\text{Re}Z(f)$ и мнимая $\text{Im}Z(f)$ части импеданса в логарифмически равномерной шкале по частоте f (Гц). Файлы данных для каждого образца содержат от 70 до 100 значений по частоте. Обработка данных заключалась в построении годографов на комплексной плоскости (диаграмма Найквиста) и зависимостей $\text{Re}Z(f)$, $\text{Im}Z(f)$ от частоты. Импеданс Z представляется в виде вектора $Z = \text{Re}(Z) - i\text{Im}(Z)$, где i – мнимая единица.

С помощью программного пакета анализа импедансных спектров моделировались эквивалентные электрические схемы (ЭЭС), позволяющие описать

годографы с помощью стандартных электрических элементов активного сопротивления R , емкости C и др. [11].

Приведем результаты измерений для четырех образцов углей, насыщенных влагой при влажности воздуха 50%. Геометрические размеры образцов указаны в таблице 1.

Образцы № 8 и 9 относятся к марке ДГ, а образцы № 14 и 15 – к марке Ж. Образцы марки ДГ были отобраны из зон пласта различной степени тектонической нарушенности. Для образцов марки Ж выполнено сравнение характеристик углей, отобранных из зоны повышенного горного давления и спокойной зоны угольного пласта.

Таблица 1. Основные характеристики образцов углей

Номер образца, Место отбора пробы	Масса сухого образца, г	Влажность, %	Поперечный размер, диаметр, мм	Толщина, мм	Площадь поперечного сечения, мм ²
8 (ТНЗ $h=1,5$ м)	0,336	3,3	8,0-10,7	4	85,7
9 (ТНЗ $h=1,5$ м)	0,354	3,4	12,2	2,7	116,9
14 (ЗПГД)	0,431	1,2	12,1-11,1	3	134,3
15 (Вне ЗПГД)	0,479	0,9	10,5-10,0	3,5	105

Для исследуемых образцов не удалось аппроксимировать годограф с помощью ЭЭС, содержащей классические элементы емкости C и активного сопротивления R . Вследствие сложной гетерогенной и иерархической структуры угольной матрицы экспериментальные кривые годографа были аппроксимированы для всех образцов ЭЭС, представленной на рисунке 5, которая состояла из элемента СРЕ, сопротивления R_1 и элемента Варбурга конечной длины W_s .

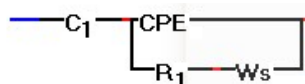


Рисунок 5. Эквивалентная электрическая схема для исследуемых образцов углей

Дополнительный элемент емкости C_1 , включенный последовательно с основной схемой, не оказывал существенного влияния на нелинейную аппроксимацию экспериментальных точек годографа. Параметры аппроксимации представлены в таблице 2 в системе СИ. Поскольку все данные аппроксимированы одним видом ЭЭС, на рис.6 показан годограф и зависимость фазового смещения от частоты для образца № 9.

Вспомним, что отношение d^2/D имеет размерность времени. Поэтому обозначив $d^2/D = \tau_w = (W_{sc})^2$, мы можем вычислить характерное время диффузии через слой Нернста. На основе данных из таблицы 2 для образцов № 8 и № 9 получаем $\tau_{w8} = (5,19)^2 = 27$ с и $\tau_{w9} = (0,0167)^2 = 2,8 \cdot 10^{-4}$ с. Можно сделать вывод

о чрезвычайно медленной диффузии в образце № 8, отобранного из тектонически нарушенной зоны ($h = 1,5$ м).

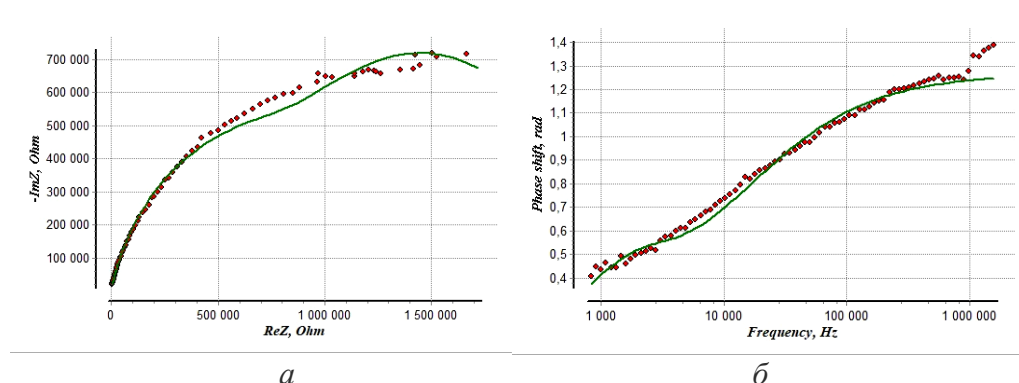


Рисунок 6. Годограф импеданса (а) и фазовая диаграмма (б) для образца № 9, полученные при моделировании ЭЭС. Сплошной линией показана нелинейная аппроксимация экспериментальных данных

Для второй пары образцов № 14 и № 15 имеем значения $\tau_w(14) = (0,002673)^2 = 7,15 \cdot 10^{-6}$ с и $\tau_w(15) = (2,621)^2 = 6,87$ с. Медленная диффузия имеет место в образце № 15 (вне зоны повышенного горного давления).

Таблица 2. Параметры эквивалентной электрической схемы для образцов

Параметр	№ 8	№ 9	№ 14	№ 15
C_1	$5,98 \cdot 10^{-11}$	0,00205	$4,579 \cdot 10^{-11}$	$1,778 \cdot 10^{-11}$
R_1	$2,620 \cdot 10^6$	$1,071 \cdot 10^6$	$1,905 \cdot 10^6$	$2,348 \cdot 10^6$
P	$2,584 \cdot 10^{-11}$	$9,99 \cdot 10^{-11}$	$6,084 \cdot 10^{-11}$	$3,654 \cdot 10^{-11}$
n	0,8680	0,8065	0,8277	0,849
W_{sr}	$4,024 \cdot 10^4$	$5,045 \cdot 10^7$	$6,473 \cdot 10^6$	$3,391 \cdot 10^7$
W_{sc}	5,19	0,0167	0,002673	2,621

В таком отношении должны находиться электропроводности образцов. Для вычисления $\sigma(f)$ мы воспользовались равенством (13). На построенных в двойных логарифмических координатах зависимостях реальной и мнимой частей комплексного импеданса можно выделить линейные отрезки (рис. 7). Поэтому можно ожидать, что для $\sigma(f)$ будет выполняться степенная зависимость от частоты вида (14), а поверхность порового пространства обладает свойством фрактальности. Действительно, для $\text{Im}Z$ это условие выполняется на отрезке $10^5 - 10^6$ Гц (рис. 7). Тангенс угла наклона к оси абсцисс равен $-0,730$. Для $\text{Re}Z$ на отрезке $4 \cdot 10^4 - 10^6$ Гц $\text{tg}\alpha = -0,961$. Аналогично, для образца №8 получены значения тангенса наклона зависимостей. Для $\text{Im}Z$ это условие выполняется на отрезке $10^5 - 10^6$ Гц. Тангенс угла наклона к оси абсцисс равен $-0,884$. Для $\text{Re}Z$ на отрезке $2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ Гц $\text{tg}\alpha = -1,15$.

После вычисления электропроводности согласно (13) получены зависимости $\sigma(f)$ (рис. 8а).

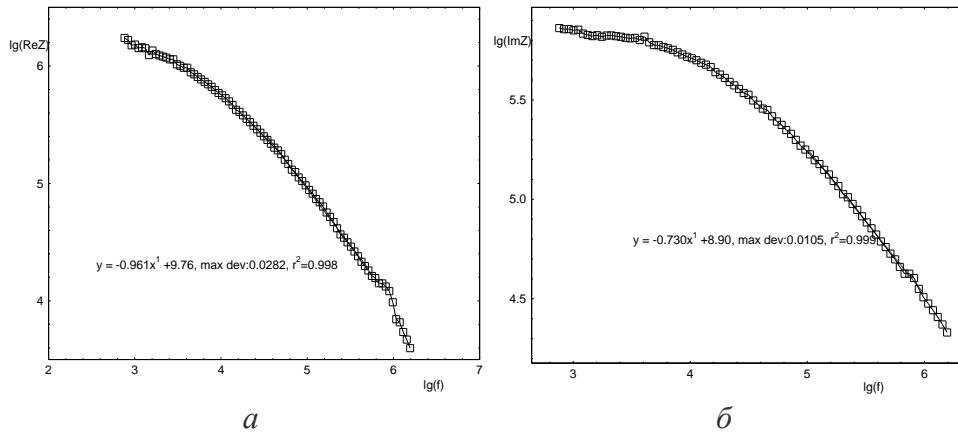


Рисунок 7. Зависимость реальной (а) и мнимой (б) компонент импеданса от частоты в двойных логарифмических координатах для образца № 9

Поскольку действительная часть электропроводности σ' и мнимая часть диэлектрической проницаемости ϵ'' связаны равенством

$$\sigma(f) - \sigma(0) = \epsilon_0 \epsilon''(f) 2\pi f, \quad (17)$$

где $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ – диэлектрическая постоянная, то показатель степени в зависимости $\epsilon''(f) \sim f^s$ или $\epsilon''(\omega)$, где $\omega = 2\pi f$, будет отличаться на единицу $s = \text{tg}\alpha - 1$. В нашем примере для образца № 9 имеем $s = +0,922 - 1 = -0,078$. Из рис. 8б следует, что в низкочастотной области также наблюдается степенная зависимость для $\epsilon''(f)$ с показателем $s = -0,611$.

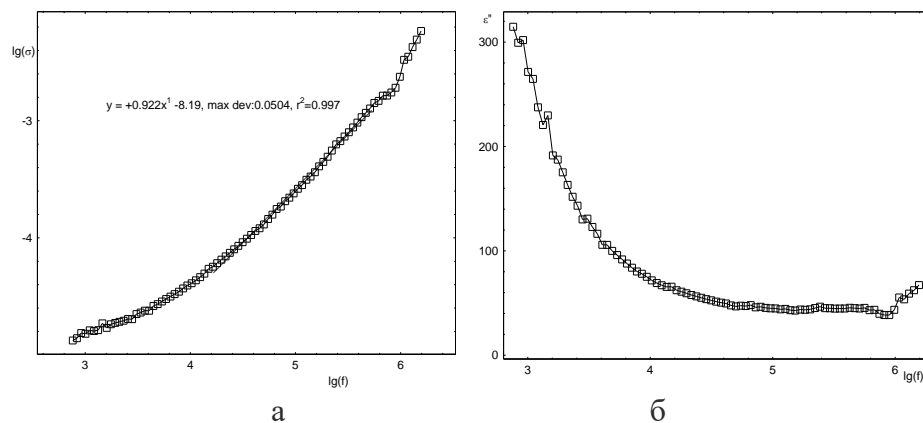


Рисунок 8. Зависимость удельной электропроводности (а) и мнимой части диэлектрической проницаемости (б) от частоты для образца № 9

Согласно [8, 9], показатель степени $s = \text{tg}\alpha = (D_f - 1)/2$ в равенстве (14) для $\sigma(f)$, где D_f – фрактальная размерность поверхности ($2 < D_f < 3$). В нашем случае (образец № 9) имеем $D_f = 0,922 \cdot 2 + 1 = 2,844$. Для образца № 8 $\text{tg}\alpha = 1,16$, что не позволяет считать поверхность пор фрактальной, т.к. в этом случае $D_f > 3,0$ (рис. 9).

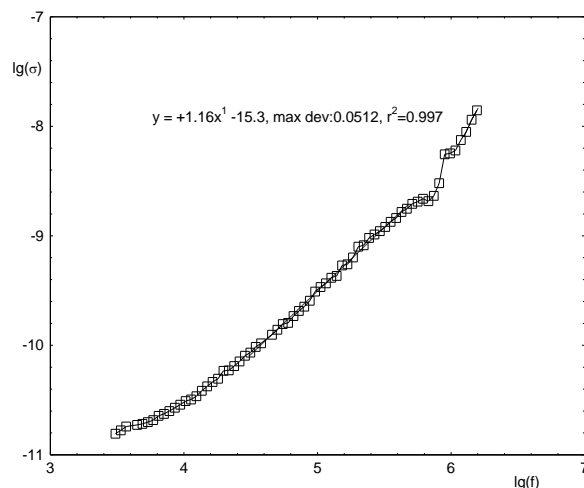


Рисунок 9. Зависимость удельной электропроводности от частоты для образца № 8

Большое различие подвижности носителей заряда, полученное для образцов № 8 и 9, подтверждается различием электропроводностей. Это непосредственно видно из графиков, построенных в логарифмических координатах. Экстраполяция зависимостей $\sigma(f) \rightarrow \sigma(0) = \sigma_0$ дает значение $\sigma_0 = 8 \cdot 10^{-11}$ для образца № 8, и $\sigma_0 = 1,5 \cdot 10^{-5}$ для образца № 9 (рис. 10).

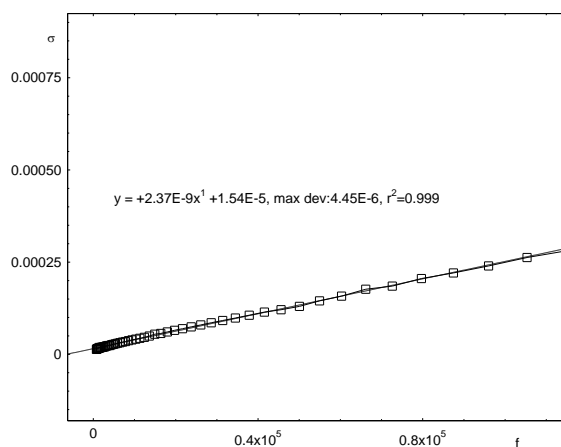


Рисунок 10. Аппроксимация электропроводности на низких частотах для образца № 9

Образцы № 14 и 15 незначительно отличаются по своим характеристикам. Электропроводности $\sigma(f)$, вычисленные из измеренных значений $\text{Re}Z$ согласно выражению (13), также имеют степенную зависимость в избранных интервалах частоты (рис. 11)

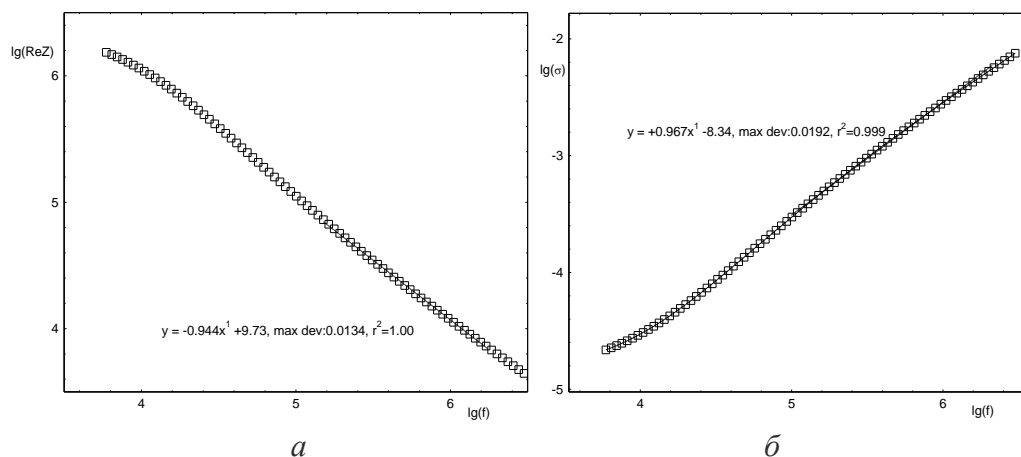


Рисунок 11. Зависимость от частоты ReZ (а) и электропроводности в двойных логарифмических координатах для образца № 15 вне ЗПГД

Из тангенса угла наклона зависимости $\sigma(f)$ (рис. 11б) вычислена фрактальная размерность поверхности $D_f = 0,967 \cdot 2 + 1 = 2,934$. Для образца № 14 $\text{tg}\alpha = 1,02$, что означает, что его структуру нельзя характеризовать фрактальной поверхностью. Значение $D_f \approx 3$ является граничным при делении фракталов на поверхностные и массовые [12].

Экстраполяция по частоте $f \rightarrow 0$ для электропроводности дает $\sigma(0) = 5,4 \cdot 10^{-6}$ для образца № 14 и $8,7 \cdot 10^{-6}$ для образца № 15 (рис. 12). В отличие от образцов № 8 и № 9 электропроводности отличаются незначительно. Электропроводность угля вне зоны повышенного горного давления в 1,6 раза больше, чем σ в ЗПГД.

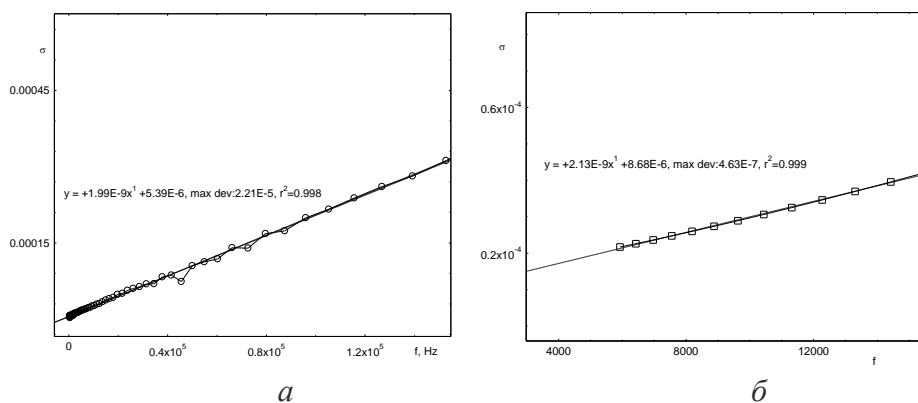


Рисунок 12. Аппроксимация электропроводности образцов (а) № 14 и (б) № 15 на низких частотах

2.2 Структурные и сорбционные характеристики образцов

Проведем анализ структурных и сорбционных особенностей образцов углей на основе результатов измерений с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), низкотемпературной адсорции азота и рамановской спектроскопии (Спектроскопия комбинационного рассеяния – СКР).

Малоугловое рассеяние нейтронов. Основной целью наших исследований методом МУРН является определение удельной поверхности S/V и полной пористости. Исходными данными экспериментов по рассеянию тепловых нейтронов на спектрометре малоуглового рассеяния ЮМО [13] являются кривые интенсивности рассеяния в абсолютных единицах (рис. 13). Нормировка кривых рассеяния $I(q)$ в интервале векторов рассеяния $q = (0,071 - 2,94) \text{ нм}^{-1}$ проведена с помощью ванадиевого стандарта. Модуль вектора рассеяния связан с углом рассеяния 2θ равенством $q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$. Длина волны λ тепловых нейтронов на импульсном реакторе ИБР2 равна 0,73 нм.

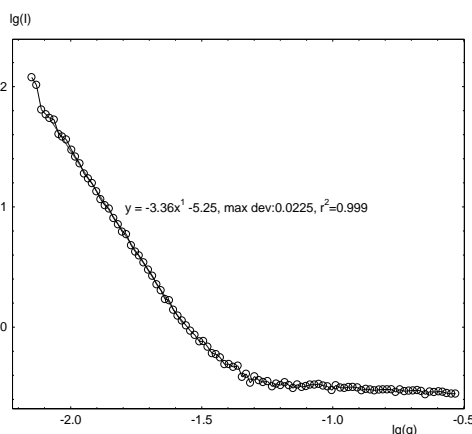


Рисунок 13. Экспериментальная кривая рассеяния нейтронов для образца № 15 в двойных логарифмических координатах

Тангенс угла наклона кривой рассеяния к оси абсцисс α связан с фрактальной размерностью: 1) если $\alpha < 3$, то $\alpha = D_m$; 2) если $3 < \alpha < 4$, то $\alpha = 6 - D_s$. Первый вариант соответствует структурной организации в виде массового фрактала, второй вариант – поверхностному фракталу [14, 15].

Для образцов № 8 и 9 показатель α степенной зависимости интенсивности рассеяния $I(q)$ нейтронов $\alpha < 3$ (таблица 3). Это означает, что структура углей может рассматриваться как массовый фрактал с фрактальной размерностью $D_m = \alpha$. Другой вариант предполагает наличие степенного (фрактального) распределения пор по размерам

$$f(r) = a \cdot r^{-(\alpha+1)}.$$

Данные измерений импедансной спектроскопии, представленные выше, не исключают такой возможности.

Таблица 3. Основные данные МУРН для образцов № 8 и № 9

№ обр.	Место отбора пробы	α	V^{daf} , %	SLD, 10^{10}см^2	$Z \cdot 10^{21}$	Пористость
8	Нарушение (1,5 м)	2,97	37,6	2,47	0,753	0,067
9	Нарушение (1,1 м)	2,85	40,6	2,42	0,748	0,069

Поровую структуру образцов углей №14 и № 15 можно рассматривать, как поверхностные фракталы, т.к. $\alpha > 3$ (таблица 4). Для пористого вещества, которым является уголь, рассеяние нейтронов происходит на границах раздела пор и твердой матрицы. Потому фрактальная размерность характеризует степень гладкости (изрезанности) поверхности порового пространства. Именно для таких образцов имеет смысл вычислять удельную поверхность.

Поскольку наклон кривой рассеяния к оси абсцисс отличается от значения, следующего из классического закона Порода ($\alpha = 4$), необходимо при вычислении удельной поверхности пор S/V учитывать фрактальность распределения [2, 16], а также контраст $\Delta\rho = \rho_{\text{solid}} - \rho_{\text{pore}} - (\text{SLD})$: разность между плотностями длины рассеяния нейтронов для твердой фазы образца и пор [16]. Вычисление пористости (таблица 3 и 4) выполнено на основании инварианта Порода Z , который определяется как площадь под кривой графика, построенного в координатах $q^2 I(q) - q$ (график Кратки):

$$Z = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq. \quad (18)$$

Вид графика в координатах Кратки для образцов № 8 и № 9 показан на рис. 14. Сравнение этих графиков позволяет оценить вклад пор различного масштаба в рассеяние нейтронов на конечном интервале q , ограниченном предельными углами рассеяния малоуглового спектрометра. Действительно, правая часть графика при больших значениях модуля вектора рассеяния q соответствует вкладу микропор в рассеяние, малые значения q характеризуют рассеяние нейтронов макропорами.

Как следует из таблицы 3, характеристики среды данных образцов отличаются незначительно. Однако, рис. 14 позволяет сделать вывод о различном вкладе пор определенного масштаба в рассеяние нейтронов, что наиболее эффективно проявилось в различной электропроводности образцов № 8 и № 9 согласно измерениям ИС. Графики указывают на преобладание в рассеянии нейтронов на частицах малых размеров в образце № 9. В образце № 8 преобладает вклад более крупных центров рассеяния. Можно считать, что эти объекты соответствуют микропорам и макропорам. Действительно, согласно измерениям низкотемпературной адсорбции азота (таблица 5), средний размер микропор в образце № 9 $R_{\text{cp}} = 1,4$ нм, а в нарушении $h = 1,5$ м (№ 8) $R_{\text{cp}} = 1,9$ нм. Это означает, что роль микропор в процессах переноса и структуре угольного вещества в зоне геологического нарушения $h = 1,1$ м (№ 8) преобладает над макропористостью. Этот вывод подтверждается данными МУРН и БЭТ.

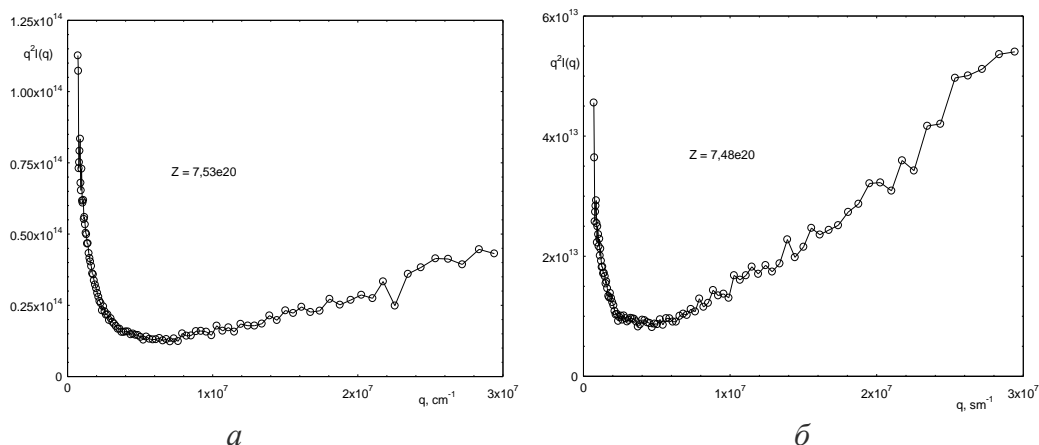


Рисунок 14. График Кратки для образца № 8 (а) и № 9 (б)

Вид графика в координатах Кратки для образцов № 14 и № 15 показан на рис. 15.

Для вычисления пористости образцов использовали инвариант Порода, который для двухфазной среды связан с объемным содержанием фаз следующим равенством:

$$Z = 2\pi^2\varphi_1(1 - \varphi_1)\Delta\rho^2, \quad (19)$$

где φ_1 – объемное содержание одной из фаз, $\Delta\rho^2$ – контраст двух фаз. В случае пористой среды $\Delta\rho = \rho_f - \rho_s$ – разность SLD флюида, заполняющего поры и SLD твердой матрицы. В случае газовой среды при низких давлениях в порах достаточно считать, что $\Delta\rho = \rho_s$.

Согласно равенству (19) для определения пористости необходимо решить квадратное уравнение. Решение примет вид:

$$\varphi_1 = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 - 4C} \right),$$

где

$$C = \frac{Z}{2\pi^2\Delta\rho^2}$$

- так называемая, «константа Порода» [15]. Из рисунка 15 для графика Кратки вклад микропористости рассеяние нейтронов в обоих образцах существенен (правая часть графиков).

Для пористости образцов из зоны повышенного горного давления (ЗПГД) и вне ее для образцов № 14 и 15 получены значения, представленные в таблице 4. Отличие относительной пористости вдвое, при этом удельная поверхность в ЗПГД S/V меньше, чем вне ЗПГД. Согласно данным БЭТ (таблица 5) имеется более развитая сеть микропор для образца № 14 в ЗПГД, но благодаря

более высокому значению D_f , вклад макропор в полную пористость приводит к ее более высокому значению вне ЗПГД (в два раза больше, чем в ЗПГД). Рамановские спектры указывают на хрупкое деформирование угля в ЗПГД, приводящее к нарушению молекулярных связей в алифатической компоненте структуры угля (см. ниже).

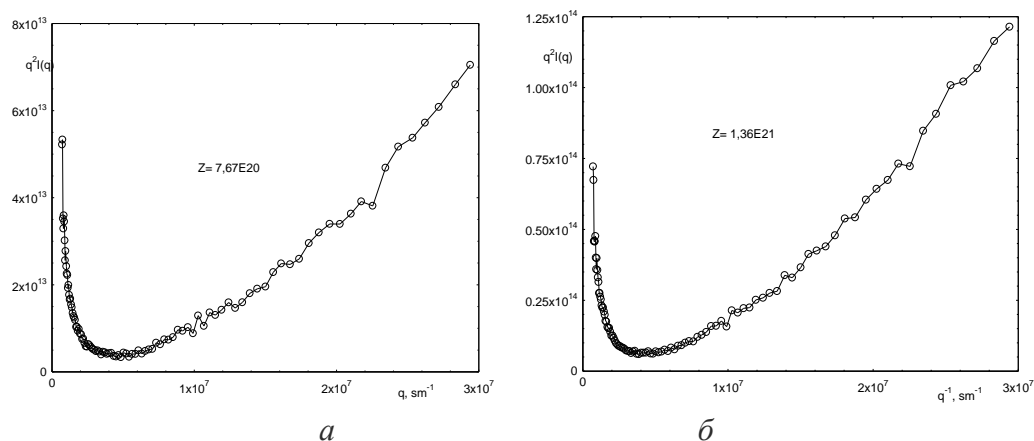


Рисунок 15. Графики Кратки: (а) – для образца № 14; (б) – для образца № 15

Таблица 4. Основные данные МУРН для образцов №14 и № 15

№ обр.	Место отбора пробы	α	D_f	Выход летучих, V_{daf} , %	SLD, 10^{10} см^2	S/V , $\text{см}^2/\text{см}^3$	Пористость
14	В ЗПГД	3,41	2,59	32,0	2,58	$2,0 \cdot 10^3$	0,062
15	Вне ЗПГД	3,37	2,63	32,7	2,57	$2,9 \cdot 10^3$	0,118

Низкотемпературная адсорбция азота. Для определения сорбционных свойств образцов углей использовалась стандартная методика построения адсорбционной кривой азота при температуре 77 К. Методом БЭТ вычислены удельные поверхности A ($\text{м}^2/\text{г}$), энергетический параметр C , средний размер микропор $R_{\text{ср}}$. Кроме того, из адсорбционных кривых определялись фрактальные размерности. При этом предполагалось, что кривая может быть аппроксимирована моделью Френкеля-Хелси-Хилла (ФНН), в которой адсорбированный объем зависит от давления по степенному закону [17]:

$$\theta = KA^{-\nu}, \quad (20)$$

где $\theta = V/V_m$ – адсорбированный объем сорбата, ν – показатель степени, $A = \ln(P/P_0)$ – адсорбционный потенциал, K – постоянная, V_m, P_0 – максимальные значения адсорбированного объема сорбата и давления на изотермы сорбции соответственно. Показатель степени $\nu = 3 - D_s$, где D_s – поверхностная фрактальная размерность ($2 < D_s < 3$).

После построения полной кривой адсорбции в лог. координатах: $\ln(V/V_m) - \ln[\ln(P_0/P)]$ можно вычислить тангенсы угла наклона кривой к оси абсцисс. В

таблице 5 приведены данные для линейного участка при достаточно больших насыщениях (область капиллярной адсорбции). В последнем столбце даны значения тангенса наклона для БЭТ области (малые значения $P/P_0 < 0,35$).

Таблица 5. Данные низкотемпературной адсорбции азота

№ обр.	Место отбора пробы	C	A , ВЕТ $\text{м}^2/\text{г}$	$R_{\text{ср}}$, нм	D_s	tg, ВЕТ
8	Нарушение (1,5 м)	25,42	4,2	1,9	2,57	1,45
9	Нарушение (1,1 м)	7,65	5,9	1,4	2,45	1,80
14	В ЗПГД	8,53	5,9	1,5	2,4	1,74
15	Вне ЗПГД	9,05	2,1	1,8	2,6	1,77

Согласно данным МУРН и БЭТ в геологическом нарушении (образец № 9) более значительную роль в процессах адсорбции и эмиссии метана играют микропоры. Нарушение не является источником повышенной скорости эмиссии метана. Образец № 8 из нарушения 1,5 м имеет наибольшее значение энергетического параметра $C = 25,4$, то есть, адсорбция азота проходила при условиях, достаточно удаленных от состояния конденсации. Для нарушения 1,1 м (образец № 9) условия переноса метана близки к классическому в соответствии с уравнением Дарси, поскольку фрактальная размерность близка к значению $D_s = 2,5$. Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, свойства второй пары образцов отличаются заметно только по параметру удельная поверхность. В зоне повышенного горного давления (№ 14) поверхность более, чем в два раза, превышает поверхность угля, отобранного вне ЗПГД. Это может означать более развитую микропористость в образце № 14. Действительно, объем микропор в этом образце в два раза превышает объем пор в образце № 15. Фрактальная размерность D_s тоже отличается для этих образцов, что характеризует различные условия эмиссии газа из этих двух зон пласта. С учетом значений D_s условия выхода метана более благоприятны вне ЗПГД, чем в ЗПГД, если в последней не проведена разгрузка пласта и предварительная дегазация.

Рамановское рассеяние. Основными характерными особенностями спектра комбинационного рассеяния (рамановского) углеродсодержащих материалов являются полосы поглощения D – диффузная и G – графитоподобная, с пиками вблизи 1350 и 1580 см^{-1} (рис. 16). Полоса D , а точнее D_1 , относится к связям атома углерода C-C состояния sp^2 между ароматическими кольцами. Согласно [18] положение полос поглощения зависит от длины волны λ лазера, используемых в рамановских спектрометрах. Положение полосы D будет смещаться от 1360 см^{-1} при $\lambda = 488 \text{ нм}$ до $1285\text{-}1327 \text{ см}^{-1}$ на длине волны 1264 нм . [19].

Изменение полной интенсивности поглощения полосы D характеризует изменение количества дефектов во вторичной структуре углеродных связей, а смещение положения полосы может указывать на вид тектонических деформаций – упругих или пластических.

Полоса G в рамановском спектре образована колебаниями моды E_{2g}^2 связей графита C=C ароматических колец. Потому ее интенсивность характеризует

степень ароматичности углеродсодержащих материалов, каковым является ископаемый уголь. Возрастание отношения полных интенсивностей полос поглощения A_D/A_G будет указывать на увеличение нарушений в связях атомов углерода и возрастание неупорядоченных микроструктур.

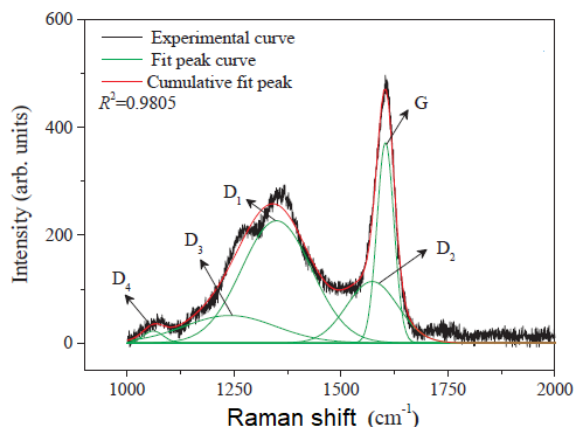


Рисунок 16. Рамановский спектр угля LM (содержание углерода 86%, выход летучих $V^{daf} = 23,8\%$) [18]

При анализе рамановских спектров ископаемых углей выделяют пять компонент для полос поглощения D и G , характеризующих связи атомов углерода в состояниях sp^2 и sp^3 . Кроме того, полосу G разделяют еще на две компоненты: G_1 (1575-1590 cm^{-1}) – идеальная решетка графита (E_{2g} – симметрия) и G_2 (1600-1610 cm^{-1}) – решетка графита с дефектами (E_{2g} – симметрия) и поверхностные графеновые слои.

Отношение A_D/A_G и разность положений полос ΔK_{G-D} могут быть использованы как важные параметры, для оценки степени кристаллизации или неупорядоченности углеродных структур [20]. В отличие от полосы D_1 положение полосы G более устойчиво (рамановский сдвиг $\Delta K_G \approx 1580$ cm^{-1}).

Спектры образцов получены при комнатной температуре с использованием лазерного сканирующего конфокального «КАРС» микроскопа (SOL Instruments, Беларусь). Источником возбуждения служил He-Ne лазер (633 нм). Мощность излучения для лазера на образце составляла 4,7 мВт в нормальной Рамановской моде. Время накопления сигнала составляло 10 с.

Имеет смысл провести анализ данных, полученных методом рамановской спектроскопии (таблица 6), сравнивая образец № 7 из ненарушенной зоны угольного пласта и образцы № 8 и 9 из геологических нарушений (рис. 17). Наибольшие отличия имеются для образца № 8 из нарушения ($h = 1,5$ м). Положение полосы G сместилось на 8 cm^{-1} к меньшим значениям по сравнению с образцом № 7. При этом общий сдвиг положения пиков полос D и G относительно друг друга, ΔK_{G-D} , достиг 227 cm^{-1} . Отношение амплитуд полос $I_0(D)/I_0(G)$ приблизилось к единице. По виду рамановского спектра уголь в образце № 8 находится на более поздней стадии метаморфизма, так как полоса G имеет максимальный сдвиг вправо (1585 cm^{-1}). В то же время относи-

тельное смещение полос D и G достигает наибольшего значения из трех образцов. Нарушение происходило по механизму хрупкой деформации, о чем свидетельствует сдвиг полосы D . Ее смещение к меньшим значениям ΔK_D указывает на наличие нарушений связей атомов углерода в алифатической части угольного вещества.

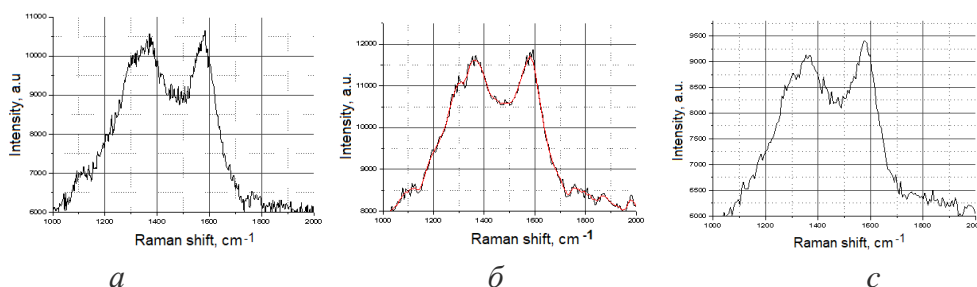


Рисунок 17. Вид рамановского спектра для полос D и G : (а) - Образец № 7 (вне тектонически нарушенной зоны); (б) - Образец № 8 (Нарушение $h=1,5$ м); (в) – Образец № 9 (Нарушение $h=1,1$ м)

В отличие от образца № 8, образец № 9, скорее всего, характеризует угольное вещество из зоны пластической деформации, поскольку рамановское смещение ΔK_D полосы D практически не изменилось, но относительное содержание ароматики увеличилось, хотя положение полосы G сместилось к меньшим значениям (1372 см^{-1}). Действительно, выход летучих для этого образца равен $40,6\%$ в отличие от $38,2\%$ для образца из спокойной зоны.

Характер изменения параметров рамановского спектра для образцов № 14 и № 15, а именно: уменьшение рамановского сдвига полосы D , ΔK_D , и увеличение отношения интенсивностей $I_0(D)/I_0(G)$ (таблица 6), указывает на деформирование угля в ЗПГД по механизму хрупкой деформации, при которой образуются дефекты и возрастает количество разрушенных алифатических связей углерода [18].

Таблица 6. Данные рамановской спектроскопии

№ обр.	Место отбора пробы	ΔK_D , см^{-1}	ΔK_G , см^{-1}	$I_0(D)/I_0(G)$	ΔK_{G-D} , см^{-1}
7	Спокойная зона	1368	1580	0,985	212
8	Нарушение ($h=1,5$ м)	1358	1585	0,998	227
9	Нарушение ($h=1,1$ м)	1365	1572	0,979	207
14	В ЗПГД	1340	1586	1,05	246
15	Вне ЗПГД	1346	1580	1,02	234

Вне ЗПГД смещение положения полосы D к более высоким значениям $\Delta K_D = 1346 \text{ см}^{-1}$ указывает на более быстрый процесс метаморфизации угля, чем это происходило в ЗПГД (рис. 18). Действительно, содержание витринита в образце № 15 $Vt = 82,4\%$, в то время как в образце № 14 $Vt = 80,6\%$.

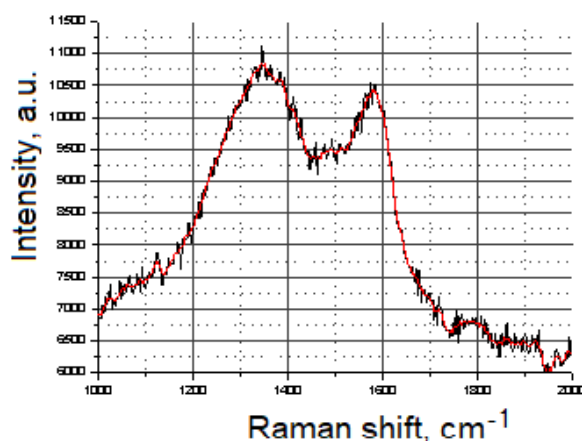


Рисунок 18. Спектр образца № 15 вне ЗПГД

3. РЕЗУЛЬТАТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДАМИ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ АЗОТА И РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В отличие от традиционных исследований, где получены результаты, показывающие изменение структурных и сорбционных свойств углей в зависимости от стадии метаморфизма [1, 21], мы попытались выявить чувствительность данных методов к изменению физических характеристик угля в геологических нарушениях. С целью установления закономерностей были проведены измерения для образцов из нарушений и спокойной зоны угольного пласта. Наиболее чувствительным методом для анализа тектонических нарушений оказался метод СКР, позволяющий проследить характеристики типа деформаций (пластические или упругие) в нарушенных зонах, что проявляется в незначительном, но заметном изменении степени углефикации, которая определяется такими физическими характеристиками, как горное давление и температура пласта.

Методы БЭТ и МУРН необходимы для понимания изменения рамановских спектров угля из нарушений. Так, увеличение удельной поверхности и фрактальных поверхностных размерностей свидетельствует о потенциальной опасности выбросов в зоне тектонических нарушений. Если фрактальные размерности близки к значению 2,5, то будут маловероятны отклонения транспортных свойств системы газ-уголь от классических.

Электрофизические характеристики угольных образцов заметно меняются при переходе от одного образца к другому. Наиболее существенно изменяются транспортные свойства образцов марки ДГ при переходе от “спокойной” зоны угольного пласта к зоне геологического нарушения, которое, согласно рамановской спектроскопии, происходило по механизму хрупкой деформации. Действительно, в тектонически нарушенной зоне $h = 1,5$ м электропроводность и связанная с ней диффузия уменьшается на 5-6 порядков по сравнению с малоамплитудным тектоническим нарушением $h = 1,1$ м. Удельная электропроводность на постоянном токе в первом образце (№ 8), при прочих равных условиях подготовки образцов к измерениям методом импедансной

спектроскопии, равна $\sigma_0 = 8 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, во втором образце (№ 9) $\sigma_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Следует отметить, что, согласно импедансной спектроскопии, структурная организация угля в образце № 8 отличается от иерархической, поскольку не удалось вычислить поверхностную фрактальную размерность из зависимости электропроводности от частоты.

Удельные электропроводности в образцах угля марки Ж, полученных из зоны повышенного горного давления (№ 14) и вне ее (№ 15), отличаются в меньшей степени. Тем не менее, полученные значения $\sigma(0) = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для образца № 14 и $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для образца № 15 находятся в согласии с физическими представлениями об изменении электропроводности в пористых средах при механизме хрупкого деформирования, приводящего к разрушению связей в молекулярной алифатической части угольного вещества.

Экспериментальные данные показывают, что для исследованных образцов углей марок ДГ и Ж, являющихся перспективными для получения графеновых квантовых точек (КТ) [22], достаточно однородных по своим физическим свойствам, необходимо проводить ряд физико-химических процедур, которые позволили бы извлечь КТ, имеющие уникальные электрофизические свойства.

Работа выполнена при частичном финансировании МОН Украины в соответствии с приказом № 199 от 10 февраля 2017 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Konchits, A.A., Shanina, B.D., Valakh, M.Ya., Yanchuk, I.B., Yukhymchuk, V.O. et al. (2012). Local structure, paramagnetic properties, and porosity of natural coals: Spectroscopic studies. *J. Appl. Phys.* 112, 043504. DOI: 10.1063/1.4745015
2. Василенко, Т., Исламов, А., Кириллов, А., & Дорошкевич, А. (2018). Исследование иерархической структуры ископаемых углей методом малоуглового рассеяния тепловых нейтронов. *Горный информационно-аналитический бюллетень (сб. научн. трудов)*, № 11, (спец. Выпуск №49), 33–48. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-11-49-33-48
3. Bisquert, J., & Compte, A. (2001). Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 499.112–120.
4. Randles, J.E.B. (1947). Kinetics of rapid electrode reactions. *Discuss. Faraday Soc.*, 1, 11–19. DOI: 10.1039/DF9470100011
5. Diffusion Impedance. Handbook, 2001, 22p.
6. Василенко, Т.А., Кириллов, А.К., Соболев, В.В., Дорошкевич, А.С., & Пронский, Е.А. (2017). Изменение электрофизических параметров увлажненного каменного угля при магнитоимпульсном воздействии. *Фізико-технічні проблеми гірничого виробництва*. – Вип. 19. – Дніпро: Інститут фізики гірничих процесів НАН України, 5–18.
7. VanderNoot, T.J. (1991). Limitations in the analysis of ac impedance data with poorly separated faradaic and diffusional processes. *J. Electroanal. Chem.*, 300, 199–210. doi.org/10.1016/0022-0728(91)85395-6
8. Wong, P.Z. Fractal surfaces in porous media (1987). *Physics and Chemistry of Porous Media*. Vol. 2, eds. Bahavar J.P., Koplik J. & Winkler K.W. – Am. Inst. Phys., Vol. 154, 304–318.

9. Dyre, J. (1994). Studies of ac hopping conduction at low temperatures. *Physical Review. B* 49, 11709.
10. Chelidze, T.L., Gueguen, Y., & Ruffet, C. (1999). Electrical spectroscopy of porous rocks: a review – II. Experimental result and interpretation. *Geophys. J. Int.* 137. 16–34.
11. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/> – [Электронный ресурс] – Программа для анализа и моделирования спектров импеданса.
12. Яшина, Е.Г., & Григорьев, С.В. (2017). Малоугловое рассеяние нейтронов на фрактальных объектах. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 9, 5–16. DOI: 10.7868/S0207352817090013
13. Kuklin, A.I., Rogachev, A.V., Soloviov, D.V., et al. (2017). Neutronographic investigations of supramolecular structures on upgraded small-angle spectrometer YuMO. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 848, 012010. DOI: 10.1088/1742-6596/848/1/012010
14. Cherny, A.Yu., Anitas, E.M., Osipov, V.A., & Kuklin, A.I. (2017). Scattering from surface fractals in terms of composing mass fractals. *J. Appl. Cryst.* 50, 919–931. <https://doi.org/10.1107/S1600576717005696>
15. Свругун, Д.И., & Фейгин, Л.А. (1986). *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*. Москва: Наука.
16. Snook, I., Yarovsky, I., Hanley, H. J., Lin, M. Y., Mainwaring, D., Rogers, H., & Zulli, P. (2002). Characterization of Metallurgical Chars by Small Angle Neutron Scattering. *Energy & Fuels*, 16(5), 1009–1015. DOI: 10.1021/ef010107n
17. Avnir, D., Jaroniec, M. (1989). An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials. *Langmuir* 5, 1431–1433.
18. Xiaoshi Li, Yiwen Ju, Quanlin Hou, Zhuo Li, & Junjia Fan. FTIR and Raman Spectral Research on Metamorphism and Deformation of Coal. *Journal of Geological Research*. - Volume 2012, ID 590857-8. DOI: 10.1155/2012/590857.
19. Manoj, B., & Kunjomana, A.G. (2010). FT-Raman Spectroscopic Study of Indian Bituminous and Sub-bituminous Coal. *Asian Journal of Material Science* 2(4), 204–210.
20. He Xueqiu, Liu Xianfeng, Nie Baisheng, & Song Dazhao. (2017). FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals. *Fuel* 206, 555–563.
21. Ulyanova, E.V., Molchanov, A.N., Prokhorov, I.Y., & Grinyov V.G. (2014). Fine structure of Raman spectra in coals of different rank. *International Journal of Coal Geology* 121, 37–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2013.10.014>
22. Ye, R., Xiang, Ch., Lin, J. et al. (2013). Coal as an abundant source of graphene quantum dots. *Nature Communications* 4, 3943. DOI: 10.1038/ncomms3943

REFERENCES

1. Konchits, A.A., Shanina, B.D., Valakh, M.Ya., Yanchuk, I.B., Yukhymchuk, V.O. et al. (2012). Local structure, paramagnetic properties, and porosity of natural coals: Spectroscopic studies. *J. Appl. Phys.* 112, 043504. DOI: 10.1063/1.4745015
2. Vasilenko, T., Islamov, A., Kirillov, A., & Doroshkevich, A. (2018). Issledovaniye iyerarkhicheskoy struktury iskopayemykh ugley metodom malouglovogo rasseyaniya teplovykh neytronov. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' (sb. nauchn. trudov)*, № 11, (spets. Vypusk №49). DOI: 10.25018/0236-1493-2018-11-49-33-48
3. Bisquert, J., & Compte, A. (2001). Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 499.112–120.
4. Randles, J.E.B. (1947). Kinetics of rapid electrode reactions. *Discuss. Faraday Soc.*, 1, 11–19. DOI: 10.1039/DF9470100011

5. Diffusion Impedance. Handbook, 2001, 22p.
6. Vasilenko, T.A., Kirillov, A.K., Sobolev, V.V, Doroshkevich, A.S., & Pronskiy, Ye.A. (2017). Izmeneniye elektrofizicheskikh parametrov uvlazhnennogo kamennogo uglya pri magnitimpul'snom vozdeystvii. *Fizyko-tekhnichni problemy hirnychoho vyrobnytstva*. – Vyp. 19. – Dnipro: Instytut fizyky hirnychykh protsesiv NAN Ukrayiny
7. VanderNoot. T.J. (1991). Limitations in the analysis of ac impedance data with poorly separated faradaic and diffusional processes. *J. Electroanal. Chem.*, 300, 199–210. doi.org/10.1016/0022-0728(91)85395-6
8. Wong, P.Z. Fractal surfaces in porous media (1987). *Physics and Chemistry of Porous Media*. Vol. 2, eds. Bahavar, J.P., Koplik, J. & Winkler, K.W. – Am. Inst. Phys., Vol. 154, 304–318.
9. Dyre, J. (1994). Studies of ac hopping conduction at low temperatures. *Physical Review B* 49, 11709.
10. Chelidze, T.L., Gueguen, Y., Ruffet, C. (1999). Electrical spectroscopy of porous rocks: a review – II. Experimental result and interpretation. *Geophys. J. Int.* 137. 16–34.
11. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/> – [Electronic Resource] – A program for the analysis and modeling of impedance spectra.
12. Yashina, Ye.G., & Grigor'yev, S.V. (2017). Malouglovoye rasseniye neytronov na fraktal'nykh ob'yektakh. Poverkhnost'. Rentgenovskiy, sinkhrotronnyye i neytronnyye issledovaniya. DOI: 10.7868/S0207352817090013
13. Kuklin, A.I., Rogachev, A.V., Soloviov, D.V., et al. (2017). Neutronographic investigations of supramolecular structures on upgraded small-angle spectrometer YuMO. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 848, 012010. DOI: 10.1088/1742-6596/848/1/012010
14. Cherny, A.Yu., Anitas, E.M., Osipov, V.A., & Kuklin, A.I. (2017). Scattering from surface fractals in terms of composing mass fractals. *J. Appl. Cryst.* 50, 919–931. <https://doi.org/10.1107/S1600576717005696>
15. Svergun, D.I., & Feygin, L.A. (1986). Rentgenovskoye i neytronnoye malouglovoye rasseyaniye. Moskva: Nauka.
16. Snook, I., Yarovsky, I., Hanley, H. J., Lin, M. Y., Mainwaring, D., Rogers, H., & Zulli, P. (2002). Characterization of Metallurgical Chars by Small Angle Neutron Scattering. *Energy & Fuels*, 16(5), 1009–1015. DOI: 10.1021/ef010107n
17. Avnir, D., & Jaroniec, M. (1989). An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials. *Langmuir* 5, 1431–1433.
18. Xiaoshi, Li, Yiwen, Ju, Quanlin, Hou, Zhuo, Li, & Junjia, Fan. FTIR and Raman Spectral Research on Metamorphism and Deformation of Coal. *Journal of Geological Research*. - Volume 2012, ID 590857-8. DOI: 10.1155/2012/590857.
19. Manoj, B, & Kunjomana, A.G. (2010). FT-Raman Spectroscopic Study of Indian Bituminous and Sub-bituminous Coal. *Asian Journal of Material Science* 2(4), 204–210.
20. He, Xueqiu, Liu, Xianfeng, Nie, Baisheng, & Song, Dazhao. (2017). FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals. *Fuel* 206, 555–563.
21. Ulyanova, E.V., Molchanov, A.N., Prokhorov, I.Y., & Grinyov, V.G. (2014). Fine structure of Raman spectra in coals of different rank. *International Journal of Coal Geology* 121, 37–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2013.10.014>
22. Ye, R., Xiang, Ch., Lin, J. et al. (2013). Coal as an abundant source of graphene quantum dots. *Nature Communications* 4, 3943. DOI: 10.1038/ncomms3943

ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

Мета дослідження. Обґрунтувати критерії та параметри прогнозу викиднебезпечності вугільного пласта в умовах його розробки на великих глибинах, використовуючи неінвазивні методи дослідження.

Методи. Імпедансна спектроскопія, малокутове розсіювання нейтронів, раманівська спектроскопія і низькотемпературна адсорбції азоту використовувалися при вивченні транспортних і структурних характеристик вугілля різного ступеня вуглефікації. В першу чергу, приділено увагу методу імпедансної спектроскопії, за допомогою якого виявлені особливості процесів дифузії та електропровідності у вугіллі ранніх стадій метаморфізму при розгляді в широкому діапазоні частот від 500 Гц до 1,5 МГц.

Результати. Електрофізичні характеристики вугільних зразків помітно змінюються при переході від одного зразка до іншого. Найбільш істотно змінюються транспортні властивості зразків марки ДГ при переході від "спокійної" зони вугільного пласта до зоні геологічного порушення, яке, згідно раманівської спектроскопії, відбувалося за механізмом крихкої деформації. Як впливає з імпедансної спектроскопії, структурна організація вугілля в зразку з тектонічного порушення відрізняється від ієрархічної. Її можна характеризувати як масовий фрактал.

Наукова новизна. Досліджено чутливість методів, що застосовуються, до зміни фізичних характеристик тектонічно порушеного вугілля. Найбільш чутливим методом для аналізу тектонічних порушень виявився метод раманівської спектроскопії, що дозволяє простежити характеристики типу деформацій (пластичні або пружні) в порушених зонах. Імпедансна спектроскопія дозволяє за вимірними значеннями електропровідності в широкому діапазоні частот отримати уявлення про транспортні властивості флюїдів у поровому просторі вугілля в спокійних і тектонічно порушених зонах вугільного пласта.

Практична значимість. Результати дослідження демонструють можливість діагностики транспортних властивостей вугілля за вимірами їх електрофізичних властивостей, а також можливість використання неінвазивних методів аналізу для прогнозу викиднебезпечних зон вугільного пласта при видобутку вкопного вугілля на великих глибинах.

Ключові слова: імпедансна спектроскопія, розсіювання нейтронів, електропровідність, вкопне вугілля, тектонічне порушення, низькотемпературна адсорбція, фрактальна розмірність

ABSTRACT (IN RUSSIAN)

Цель исследования. Обосновать критерии и параметры прогноза выбросоопасности угольного пласта в условиях его разработки на больших глубинах, используя неинвазивные методы исследования.

Методы. Импедансная спектроскопия, малоугловое рассеяние нейтронов, рамановская спектроскопия и низкотемпературная адсорбции азота использовались при изучении транспортных и структурных характеристик углей различной степени углефикации. В первую очередь, уделено внимание методу импедансной спектроскопии, с помощью которого обнаружены особенности

процессов диффузии и электропроводности в углях ранних стадий метаморфизма при рассмотрении в широком диапазоне частот от 500 Гц до 1,5 МГц. **Результаты.** Электрофизические характеристики угольных образцов заметно меняются при переходе от одного образца к другому. Наиболее существенно изменяются транспортные свойства образцов марки ДГ при переходе от “спокойной” зоны угольного пласта к зоне геологического нарушения, которое, согласно рамановской спектроскопии, происходило по механизму хрупкой деформации. Как следует из импедансной спектроскопии, структурная организация угля в образце из тектонического нарушения отличается от иерархической. Ее можно характеризовать как массовый фрактал.

Научная новизна. Исследована чувствительность применяемых методов к изменению физических характеристик тектонически нарушенных углей. Наиболее чувствительным методом для анализа тектонических нарушений оказался метод рамановской спектроскопии, позволяющий проследить характеристики типа деформаций (пластические или упругие) в нарушенных зонах. Импедансная спектроскопия позволяет по измеренным значениям электропроводности в широком диапазоне частот получить представление о транспортных свойствах флюидов в поровом пространстве углей в спокойных и тектонически нарушенных зонах угольного пласта.

Практическая значимость. Результаты исследования демонстрируют возможность диагностики транспортных свойств углей по измерениям их электрофизических свойств, а также использования неинвазивных методов анализа для прогноза выбросоопасных зон угольного пласта при добыче ископаемого угля на больших глубинах.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, рассеяние нейтронов, электропроводность, ископаемый уголь, тектоническое нарушение, низкотемпературная адсорбция, фрактальная размерность

ABOUT AUTHORS

Vasilenko Tatyana, Doctor of Technical Science, Principal Researcher, Institute for Physics of the Mining Processes of National Academy of Sciences of Ukraine, 2A Simferopolskaya Street, Dnipro, Ukraine, 49600. E-mail: ta.vasilenko1961@gmail.com

Kirillov Andrey, Doctor of Technical Science, Head of Laboratory, Institute for Physics of the Mining Processes of National Academy of Sciences of Ukraine, 2A Simferopolskaya Street, Dnipro, Ukraine, 49600. E-mail: kirillov1953@ukr.net

Sobolev Valerii, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Construction, Geotechnics and Geomechanics Department, Dnipro University of Technology, 19 Yavornytskoho Ave., 7/1301, 49005, Dnipro, Ukraine. E-mail: velo1947@ukr.net

Doroshkevich Aleksander, Candidate of Physics and Mathematics, Senior Researcher, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin of the National Academy of Sciences of Ukraine, 46 Nauki Ave., 03680, Kyiv, Ukraine. E-mail: nelyador@gmail.com

Doroshkevich Nelya, Candidate of Agricultural Sciences, Junior Researcher, Vasyl' Stus Donetsk National University, 21 600-ruchchia Street, 21021, Vinnytsia, Ukraine. E-mail: nelyador@gmail.com