



УДК 535.33;535.36;533.7;539.21;546.2;544.13;553.93

© 2012

Член-кореспондент НАН України М. Я. Валах,
А. А. Кончиць, І. Б. Янчук, Б. Д. Шаніна,
член-кореспондент НАН України А. Д. Алексєєв, Т. А. Василенко,
О. М. Молчанов, А. К. Кірилов

Структурні та магніторезонансні дослідження викопного вугілля Донецького басейну

Проведено систематичне дослідження локальної структури і магнітних властивостей зразків природного вугілля різних типів з Донецького басейну методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), комбінаційного розсіювання світла (КРС) та електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Встановлено, що залежність відношення інтенсивностей основних смуг КРС I_D/I_G обернено пропорційно вмісту летких речовин V^{daf} . Детальне вивчення кінетики ширини сигналів ЕПР у процесах сорбції-десорбції водню зразками вугілля дозволило одержати величину дифузійного коефіцієнта водню, що дорівнює $D_H = (2 \div 7) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при кімнатній температурі.

Згідно з прийнятою в даний час “двофазною” моделлю, основу структури вугілля утворює макромолекулярна фаза, що складається з ригідної тривимірної макромолекулярної сіткової структури з поперечними зв’язками. В неї вбудовано безліч відносно малих молекул (кластерів) різної структури, що формують “мобільну фазу” [1–4]. На тлі розвитку сучасних нанотехнологій розширюються перспективи застосування в різних областях активованих нановуглецевих матеріалів штучного та природного походження, наприклад, у водневій енергетиці з метою створення ефективних та дешевих матеріалів для запасання водню. Для новітніх технологій видобутку метану з вугільних пластів важливі знання кількості запасеного метану та швидкості його емісії, що, в свою чергу, залежать від ступеня метаморфізму вугілля та особливостей його локальної структури. Однією з найважливіших в цьому ряді є також проблема викиднебезпечності метану [4, 5].

Спектроскопічні методи досліджень, такі, як електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) і комбінаційне розсіювання світла (КРС), застосовувалися для з’ясування природи різних парамагнітних центрів (ПЦ), їх зв’язку зі структурою матеріалу та дією зовнішніх впливів (механічних, хімічних, термічних тощо) [5–8]. Проте до теперішнього часу не встановлено чіткого зв’язку між мікроструктурними характеристиками вугілля різних типів, їх магнітних властивостей, з одного боку, і викиднебезпечності вугільних пластів, з іншого.

В даній роботі наведено результати дослідження методами КРС, ЕПР та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) локальної структури і магнітних властивостей природного вугілля різних типів з Донецького басейну. Мета роботи — встановити загальні закономірності в поведінці цих властивостей у природному вугіллі різного ступеня метаморфізму, в тому числі, вплив пористості на процеси газообміну. Більш віддалена мета наших досліджень — зрозуміти механізми зв'язку між згаданими мікро- і наноструктурними властивостями вугілля та їх викидонебезпечністю.

Експеримент. Природне вугілля різних типів було отримане з різних шахт Донецького басейну. Для дослідження зразки розміром $\sim 3 \times 2 \times 2$ мм³ вирізувалися із стандартних проб розміром $\sim 1 \times 1 \times 1$ см³, які вирізалися безпосередньо у розроблюваних вугільних пластах. В ході експериментів у деякі зразки вводився метан (під тиском 120 атм протягом 21 дня), кисень або водень (1,1 атм протягом 1–20 днів). Сумарна характеристика зразків, вивчених в даній роботі, наведена в табл. 1, де вони розташовані в порядку зростання номінальної величини виходу летких речовин V^{daf} (згідно з прийнятою класифікацією). Електронна мікроскопія зразків проводилася з використанням СЕМ типу Tescan Mira 3 MLU. Спектри КРС збуджувалися Ar–Kr лазером з довжиною хвилі 488 нм за допомогою мікроскопа і реєструвалися на спектральному комплексі Jobin Ivon T64000, оснащеному охолоджуванним CCD (Charged Coupled Device) детектором. ЕПР виміри проводилися в X-діапазоні (з частотою мікрохвильового поля $\approx 9,4$ ГГц) при кімнатних температурах на ЕПР спектрометрі “Radioran” з модуляцією магнітного поля 100 кГц. Вимірювалися концентрація спінів N_s , величина g -фактора та ширина ліній ΔH_{pp} .

Результати СЕМ аналізу. На рис. 1, *a, б* показані результати електронно-мікроскопічних вимірювань для зразків двох типів вугілля з наведених в табл. 1. Видно, що вугілля різного ступеня метаморфізму має різну поверхню. В антрациті можна спостерігати, що поверхня вугілля сформована нанорозмірними кластерами (рис. 1, *a*). У вугіллі з низьким метаморфізмом (*K*), окрім пор мікронних та субмікронних розмірів, спостерігається протяжна волокниста структура (рис. 1, *б*).

КРС результати. Спектроскопія КРС використовувалася для вивчення структури вугілля і фіксації можливої присутності метану в закритих порах. У [9–11] КРС вугілля інших родовищ досліджувалося в діапазоні від 1000 до 3000 см⁻¹. Рис. 2, *a* демонструє одержані нами КРС спектри вугілля різних типів, що реєструвалися в широкому діапазоні до

Таблиця 1. Характеристика зразків, що вивчалися в даній роботі

Зразок	A1	A2	A3	A4	A5	2	3	4	5	6
Тип	A	A	A	A	A	OC	K	Ж	Г	Д
V^{daf} , % (вар.)	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	21,4	27	30	35,1	42
$\Delta H_1, G$	95	48	79	105	0,9	4	5,4	5,2	6,5	5,7
$\Delta H_2, G$	12	9,6	0,8	10	0,3	1,4	—	0,8	2	3
I_2/I_{sum}	0,009	0,08	0,01	0,01	0,5	0,07	$\leq 0,01$	0,01	0,02	0,03
Після відкачування кисню										
$\Delta H_1, G$	0,85	1,7	0,7	1,0	0,9	2,6	5,45	5,15	6	6
$\Delta H_2, G$	0,37	0,6	0,24	0,23	0,3	0,65	0,65	0,8	0,9	1,5
I_2/I_{sum}	0,55	0,38	0,35	0,5	0,5	0,17	0,025	0,01	0,013	0,05
$I_{\text{vac}}/I_{\text{oxy}}$	1,1	0,5	1	0,4	1,6	1,1	0,90	2,2	1,1	1,4

Примітка. $\Delta H_i, I_i$ — ширина та інтенсивність окремих ліній ЕПР; I_{sum} — сумарна інтенсивність спектра; $I_{\text{oxy}}, I_{\text{vac}}$ — інтенсивності спектрів в атмосфері кисню та після його відкачування, відповідно

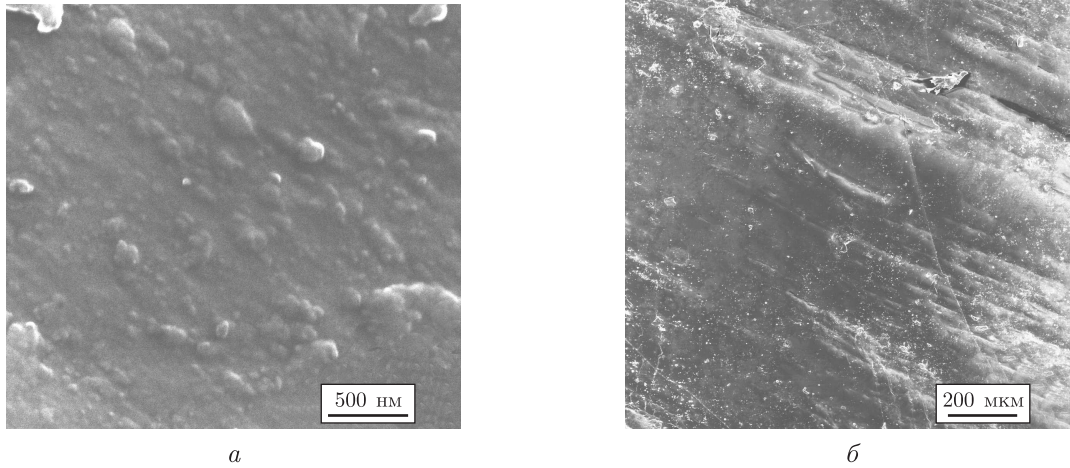


Рис. 1. Типова поверхня зразків викопного вугілля при різних збільшеннях: *a* — антрацит А5; *б* — зразок вугілля К

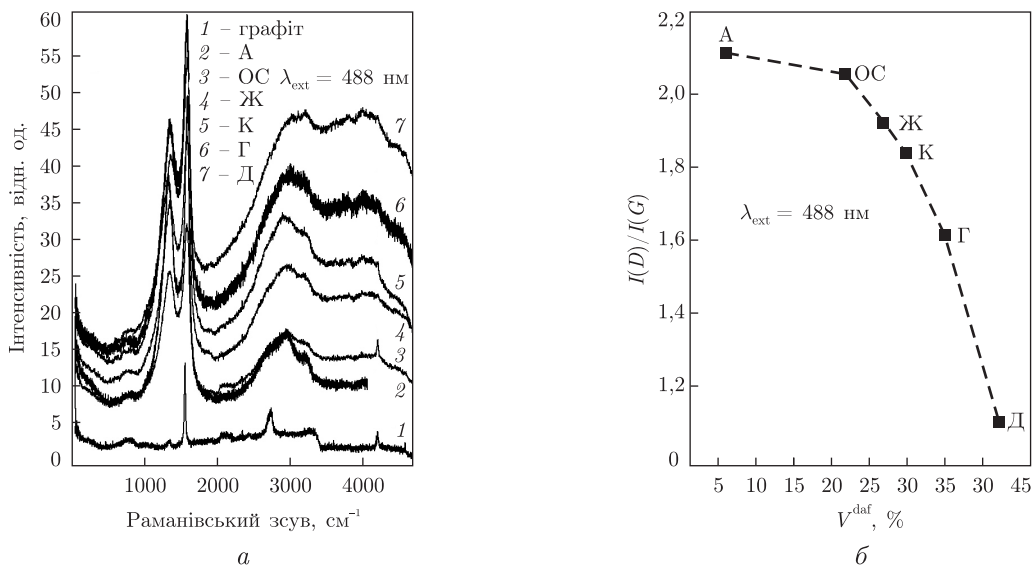


Рис. 2. КРС результати: *a* — спектри КРС різних типів вугілля; *б* — зміна співвідношення інтегральних інтенсивностей I_D/I_G в різних типах вугілля залежно від величини виходу летких речовин

4500 cm^{-1} . На всіх спектрах можна розрізнити такі смуги: 1000–2000 cm^{-1} (чіткі *D*- та *G*-смуги, пов'язані з відомими A_{1g} — та E_{2g} -модами коливань атомів вуглецю з sp^2 -гібридизованими зв'язками [12]); від 2700 до 3200 cm^{-1} (розмиті смуги, характерні для C–H зв'язків); від 2500 до 5000 cm^{-1} (розмитий сигнал, інтенсивність якого зростає з ростом кількості летких речовин V^{daf} у вугіллі). Ця закономірність спостерігається вперше.

У спектральній області 1000–2000 cm^{-1} (рис. 2, *a*) положення *G*-піка в різних марках вугілля практично не змінюється ($\sim 1592 \text{ cm}^{-1}$), на відміну від положення *D*-піка, частота якого зростає від 1355 cm^{-1} в антрациті до 1387 cm^{-1} у вугіллі марки Д. Було проаналізовано величину співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг I_D/I_G для різних типів вугілля, що дало змогу побудувати криву залежності I_D/I_G від величини V^{daf} (рис. 2, *б*). Видно, що величина I_D/I_G обернено пропорційна вмісту летких речовин у вугіллі.

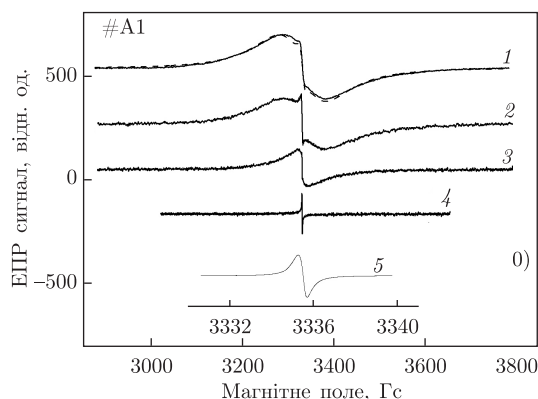


Рис. 3. ЕПР спектри зразка А1 на повітрі (крива 1, $n = 9$) і при відкачуванні при $T = 338$ К протягом 0,5; 1; 2 і 4 год (криві 2–5, відповідно). Амплітуда модуляції магнітного поля $H_{\text{mod}} = 2,5; 1,25; 0,25; 0,025$ і $0,0125$ Гс для кривих 1–5, відповідно. Криву 5 наведено у збільшеному масштабі (підсилення : 100). Штрихова лінія біля кривої 1 — підганяльна крива (сума двох лоренцевих ліній); $\nu = 9350$ МГц, $T = 300$ К

Проведено відпал зразків вугілля при температурі 700 °С в динамічному вакуумі з метою видалення зв'язків з домішковими атомами Н, О, S, N та вологи. В результаті відпалу розмитий сигнал у високочастотній області перестав реєструватися. В той же час спектр антрацитів практично не змінився. У всіх типах зразків після відпалу з'явилася смуга в області $2000\text{--}2200$ cm^{-1} та, вірогідно, її другий порядок (~ 4200 cm^{-1}). Можна припустити, що ця смуга пов'язана з утворенням в процесі відпалу лінійних ланцюжків вуглецевих атомів внаслідок трансформації залишків органічних волокон типу спостережуваних у зразку К на рис. 1.

Результати ЕПР вимірювань. ЕПР дослідження проводилися на тих же зразках, що і в СЕМ та КРС експериментах (див. табл. 1).

Спектр ЕПР досліджуваних зразків вугілля складається звичайно з двох (іноді трьох) ліній, які мають Лоренцеву форму та характеризуються g -фактором $g \cong 2,0026 \div 2,0032$ і шириною лінії ΔH (ΔH — ширина Лоренцевої функції, що пов'язана з часом життя спінового стану T_2 співвідношенням $T_2 = (g\mu_B\Delta H/\hbar)^{-1}$, μ_B — магнетон Бора). Деякою мірою виняток становлять зразки 5 і 6, де одна з ліній має форму Гаусса. Величина ΔH змінюється залежно від типу вугілля і попередньої історії зразків у межах від 0,2 до 100 Гс. В табл. 1 наведені характеристики спектрів ЕПР як для початкових зразків, так і для тих самих зразків після їх відкачування протягом 1–2 год при $T \approx 100$ °С. Видно, що парамагнітні властивості зразків вугілля різних типів значно відрізняються. Більш того, через природне походження матеріалу деякі характеристики можуть варіюватися від зразка до зразка в межах одного типу, як це видно з даних табл. 1 для антрацитів. Відкачування зразків призводить до зміни їх парамагнітних властивостей, причому для антрацитів і близьких до них типів вугілля (ОС, Д) ці зміни виявляються радикальними.

На рис. 3 показана модифікація спектра ЕПР в типовому зразку антрацитів А1 у процесі відкачування. Спектр ЕПР вихідного зразка (крива 1) може бути апроксимований сумою двох Лоренцевих ліній різної ширини (див. табл. 1), але із g -факторами, що збігаються ($g = 2,0027$). При цьому інтегральна інтенсивність широкої лінії (з $\Delta H_1 = 95$ Гс) на два порядки перевищує інтенсивність вузької лінії (з $\Delta H_2 = 12$ Гс). Відкачування зразка поступово призводить до драматичного звуження спектра так, що на кінцевому етапі величина ΔH_{pp} (відстань між максимумами похідної) стає в ~ 300 разів менше, ніж до відкачування

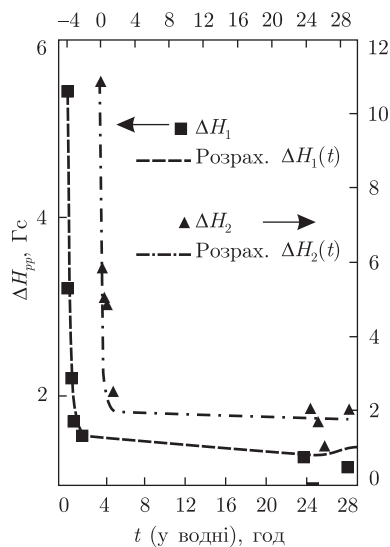


Рис. 4. Еволюція ширин ліній у спектрі ЕПР в процесі сорбції водню для зразка А2. Для кривої $\Delta H_1(t)$ шкала X зсунута вліво для зручності; $T = 300$ К

(рис. 3). Інтегральна інтенсивність спектрів приблизно однакова до і після відкачування (див. I_{vac}/I_{oxy} в табл. 1).

У процесі дослідження були проведені виміри спектрів ЕПР близько 30 зразків антрациту з різних джерел. Виявлено, що деякі зразки з самого початку мають дуже вузькі лінії ЕПР, які надалі практично не змінюються при відкачуванні. У табл. 1 такі властивості наведені зразком А5. Витримка цього зразка в кисні протягом 35 днів також не привела до помітної зміни ΔH .

Відпалення при 700 °С у вакуумі (піролізація) зразків антрацитів призводить до збільшення їх провідності та зміни форми лінії ЕПР на асиметричну (дайсонову). Подібний ефект спостерігався нами також у природно піролізованих зразках антрацитів.

Зразки типів 2–6 (табл. 1) демонструють іншу поведінку. Так, зразки 4–6 мало змінюють свої характеристики при відкачуванні, і значної трансформації широких ліній ЕПР у вузькі в них не спостерігається (див. табл. 1). Зразки 2 і 3 займають в цьому сенсі проміжне положення. Ефект звуження лінії ЕПР при відкачуванні в зразках 2 і 3 впевнено реєструється, однак він помітно слабкіший. Загалом, із зростанням номера зразка в табл. 1 відбувається поступовий перехід від ситуації практично повного перетворення широкого контуру поглинання на вузький, через проміжну ситуацію для вугілля типу К і ОС, до ситуації слабкої чутливості до відкачування для зразків 5, 6. Все це відображено в табл. 1, де показаний відносний внесок ліній різної ширини в загальну інтенсивність спектра (I_{narr}/I_{sum}) як у вихідних зразках на повітрі, так і в умовах відкачування.

Для глибокого розуміння локальної структури вугілля, ролі пористості в його властивостях, з'ясування чинників, що впливають на викидонебезпечність вугільних пластів, важливим є вивчення процесів взаємодії вугілля з такими газами, як кисень, метан і водень. Рис. 4 показує для прикладу часову еволюцію ширини спектральних ліній (складових спектра ЕПР) зразка антрациту в процесі сорбції водню.

Аналіз і дискусія. Раманівська спектроскопія. Встановлено (рис. 2, б), що величина відношення інтенсивностей раманівських смуг D і G є кількісною характеристикою

концентрації накопичених летких речовин у вугіллі: чим вище ступінь метаморфізму, тим менше у вугіллі летких речовин і тим більше співвідношення I_D/I_G . Для аналізу такої поведінки спектрів ми використали модель “траєкторії аморфізації” Феррарі–Робертсона [12]. Згідно з нею, високочастотний зсув смуги D і одночасне зменшення величини I_D/I_G свідчить про зростання розупорядкування структури викопного вугілля, що збігається зі збільшенням кількості летких речовин.

Причиною появи в області $2500\text{--}4500\text{ см}^{-1}$ розмитого сигналу може бути наявність хімічних зв'язків, що утворюють між собою можливі у вугіллі атоми С, Н, О, S та N в процесі вуглефікації, та наявність вологи. Оскільки сорти досліджуваного вугілля знаходяться на різних стадіях структурно-молекулярного перетворення (метаморфізму), то, відповідно, вміст таких зв'язків повинен бути різний, а значить інтенсивності смуг КРС в області $2500\text{--}4500\text{ см}^{-1}$ можуть залежати від ступеня метаморфізму. Дійсно, з рис. 2 видно, що спектр антрациту (остання стадія метаморфізму), окрім D - та G -смуг, містить лише смуги, частоти яких свідчать про наявність С–Н зв'язків. На відміну від антрациту, сорти Д та Г містять у спектрах додаткові розмиті інтенсивні смуги.

Таким чином, ступінь метаморфізму визначає структуру та хімічний склад викопного вугілля. Останні ж впливають на характеристику, пов'язану з кількістю летких речовин і визначають відмінності спектральних характеристик КРС різних типів вугілля.

Аналіз результатів ЕПР спектроскопії. Існує декілька принципових положень, що впливають із загального аналізу одержаних результатів. Зіставлення даних ЕПР і КРС показує наявність кореляції між змінами локальної структури вугілля та ступенем трансформації спектрів ЕПР в бік звуження їхньої ширини при відкачуванні кисню із зразків. Фактично, із зростанням номера зразка в табл. 1 (що відповідає зростанню величини V^{daf}) змінюється не тільки локальна структура вугілля, але і їх здатність до реалізації зворотних процесів сорбції/десорбції кисню (і, ймовірно, інших газів).

Незважаючи на те, що різні зразки антрацитів показують широкий спектр властивостей відносно сорбції кисню і, відповідно, різні ширини ліній у природних зразках, жоден з досліджених нами зразків типу А не виявляє наявності “накопиченої” ширини лінії ЕПР. Тобто, якою б не була ширина лінії у зразка антрациту, завжди можливо звужити її у процесі відкачування зразка до кінцево малих значень $\Delta H_{pp} \approx (0,3\text{--}0,7)$ Гс, які визначаються дипольними та обмінними взаємодіями електронних спінів. Ця властивість прямо протилежна тому, що спостерігається для зразків типів 4–6, де має місце “накопичена” величина $\Delta H_{pp} \approx 5\text{--}7$ Гс, яку не вдається істотно знизити помпуюванням навіть при $T \sim 180$ °С. (Більш детально властивості таких типів вугілля будуть вивчені в окремій роботі.)

Аналіз динаміки газообміну із спектрів ЕПР. З Рис. 4 видно, що зі зростанням тривалості витримки зразка у водні ширини спектральних ліній зменшуються. Причина цього полягає в наступному. Як показано в роботі [13], поглинання кисню у вугіллі приводить до розширення ліній ЕПР пропорційно концентрації адсорбованого кисню. Оскільки основним чинником розширення сигналів ЕПР є присутність кисню в оточенні ПЦ, нерівноважно великий вміст водню приводить до значного звуження сигналів ЕПР внаслідок витиснення кисню і зменшення концентрації ПЦ, що мають атоми кисню в найближчому оточенні. Зменшення концентрації таких парамагнітних центрів (позначимо їх ПЦ*) пропорційне концентрації витиснених атомів кисню, і, отже, зміна ширини сигналу пропорційна зміні концентрації кисню, витисненого воднем. Цей процес пов'язаний з дифузією атомів водню від поверхні зразка в його об'єм з коефіцієнтом дифузії D_H . Зменшення концентрації ПЦ* у процесі дифузії водню у зразок описано нами кінетичним рівнянням, яке містить

ймовірність зустрічі частинки водню (атому або молекули) і ПЦ* $w_c = \sigma v$ з поперечним перерізом зіткнення σ та швидкістю руху водню v , концентрацію водню $N_H(x, t)$ в пункті x зразка для моменту часу t . $N_H(x, t)$ є відомим розв'язком дифузійного рівняння [14] для водню з початковими і граничними умовами, що відповідають умовам сорбції водню прямокутним зразком. Залежність від координати усереднювалася по зразку для кожного моменту часу.

В результаті чисельного розрахунку, використовуючи програмне забезпечення FORTRAN, ми знайшли основні параметри дифузії водню, зміни концентрації ПЦ* та зміну ширини ЕПР сигналу при узгодженні з експериментом. Штрихові лінії на рис. 4 обчислені у відповідності з теорією і знайденими значеннями параметрів $w_c N_{H,0} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$; $D_H = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{c}$ для ПЦ1 і, відповідно, $w_c N_{H,0} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$; $D_H = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{c}$ для ПЦ2. Отримані величини швидкості дифузії є середніми по зразку, оскільки там одночасно діють різні механізми дифузії – пряма дифузія в порах, поверхнева дифузія на інтерфейсах і стрибкова дифузія по вузлах. Порівнюючи отримані величини з відомими швидкостями дифузії H і H_2 в різних середовищах (наприклад, в напівпровідниках $D(H)$ змінюється в межах $10^{-9} \div 7,5 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{c}$, тоді як $D(H_2) = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{c}$ у воді [15]), можна зробити висновок, що у вугіллі швидкість дифузії водню досить велика, протікає по порах, а водень є молекулярним.

Таким чином, за даними КРС встановлено, що для вуглецевих зразків різних типів відношення інтенсивностей смуг I_D/I_G обернено пропорційно вмісту летких речовин V^{daf} . Цей факт дозволяє запропонувати незалежну класифікацію типів вугілля на підставі КРС спектроскопії їх локальної структури. Зіставлення даних КРС і ЕПР показує наявність кореляції між змінами локальної структури вугілля і можливою мірою трансформації спектрів ЕПР при відкачуванні зразків, зумовленою різною ефективністю оборотних процесів сорбції/десорбції кисню. Детальний аналіз спектрів ЕПР у вугіллі показує, що природа ПЦ в них зумовлена наявністю обіраних вуглецевих зв'язків.

Принципова відмінність антрацитів від інших типів вугілля полягає у відсутності в них “запасеної” ширини лінії ЕПР, в протилежність вугіллю з високими значеннями V^{daf} , якому така властивість притаманна. Як наслідок, в антрацитах досягаються гранично вузькі лінії ЕПР в умовах відкачування. Зразки ж вугілля середньої і малої міри метаморфізму (2–6 в табл. 1) слабо схильні до впливу кисню і кількість ПЦ, що формують гранично вузьку лінію ЕПР у процесі відкачування зразків, зостається на один-два порядки меншою, ніж загальна кількість ПЦ.

В антрацитах адсорбція водню істотно знижує ширину ліній ЕПР обох сигналів (широкого і вузького) за однакового механізмом, пов'язаним з тим, що водень витісняє кисень у найближчому оточенні ПЦ, вимикаючи основний механізм розширення сигналу, зумовлений диполь-дипольною взаємодією ПЦ з киснем. При цьому часовий темп звуження ЕПР ліній визначається дифузією водню. Коефіцієнт дифузії при кімнатній температурі $D = (2 \div 7) \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{c}$ дозволяє припустити, що має місце дифузія молекулярного водню.

1. Davidson R. M. Studying the structural chemistry of coal // Report CCC/82. – 2004. – Chapter 2. – 122 p.
2. Levine D. G., Schlosberg R. H., Silbernagel Be. G. Understanding the chemistry and physics of coal structure (a review) // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1982. – **79(10)**. – P. 3365–3370.
3. Barsky V., Vlasov G., Rudnitsky A. Composition and structure of coal organic mass. Analytical review // Chemistry & Chem. technology. – 2009. – **3**, No 4. – P. 315–319.
4. Alsaad D., Elie M., Izart A. et al. Distribution of thermogenic methane in Carboniferous coal seams of the Donets Basin (Ukraine): Applications to exploitation of methane and forecast of mining hazards // Intern. J. of Coal Geology. – 2009. – **78**. – P. 27–37.

5. Evans J. C., Rowlands C. C., Cross R. M., Rigby N. EPR studies of outburst-prone anthracite coal // Fuel. – 1984. – **63**. – P. 1471–1472.
6. Кононенко К. И., Костюк Е. А. Влияние кислорода на электронный парамагнитный резонанс в антрацитах // Укр. физ. журн. – 1968. – **13(12)**. – С. 2057–2061.
7. Wieckowski A. B., Wojtowicz W., Pilawa B. EPR characteristics of petrographically complex coal samples from durain and clarain // Fuel. – 2000. – **79**. – P. 1137–1141.
8. Pilawa B., Wieckowski A. B., Lewandowski M. Application of EPR spectroscopy to the characterization of magnetic interactions in thermally decomposed coal // Magnetic Resonance in Chemistry. – 1999. – **37**. – P. 12871–12877.
9. Nestler K., Dagmar D., Witke K. et al. Thermogravimetric and Raman spectroscopic investigations on different coals in comparison to dispersed anthracite found in permineralized tree fern *Psaronius* sp // J. Molecular Structure. – 2003. – **661–662**. – P. 357–362.
10. Potgieter-Vermaak S., Maledi N., Vagner N. Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review // J. Raman Spectrosc. – 2011. – **42**, iss. 2. – P. 123–129.
11. Quirico E. et al. Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals // Earth and Planetary Sciences Letters. – 2009. – **287**. – P. 185–193.
12. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. – 2000. – **61**, No 20. – P. 14095–14107.
13. Grinberg O. Y., Williams B. B., Runge A. E. et al. Oxygen effect on the EPR signals from wood charcoals: experimental results and the development of a model // J. Phys. Chem. B. – 2007. – **111**. – P. 13316–13324.
14. Кошляков Н. С. Основные дифференциальные уравнения математической физики. – Ленинград: Гос. тех.-теорет. изд-во, 1932 г. – 512 с.
15. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – Москва: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

Інститут фізики напівпровідників
НАН України, Київ
Інститут фізики гірських процесів
НАН України, Донецьк

Надійшло до редакції 01.12.2011

Член-корреспондент НАН України **М. Я. Валах, А. А. Кончиц, И. Б. Янчук, Б. Д. Шанина**, член-корреспондент НАН України **А. Д. Алексеев, Т. А. Василенко, А. Н. Молчанов, А. К. Кириллов**

Структурные и магниторезонансные исследования ископаемого угля Донецкого бассейна

Проведено систематическое исследование локальной структуры и магнитных свойств образцов природного угля различных типов из Донецкого бассейна методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), комбинационного рассеяния света (КРС) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Установлено, что зависимость отношения интенсивностей основных полос КРС I_D/I_G обратно пропорционально содержанию летучих веществ V^{daf} . Детальное изучение кинетики ширины сигналов ЭПР в процессах сорбции-десорбции водорода образцами угля позволило определить величину диффузионного коэффициента водорода $D_H = (2 \div 7) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при комнатной температуре.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. Ya. Valakh,**
A. A. Konchits, I. B. Yanchuk, B. D. Shanina,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. D. Alexeev, T. A. Vasilenko,**
A. N. Molchanov, A. K. Kirillov

Study of structural and magnetic resonance properties of raw coal from the Donets basin

Systematic research of a local structure and magnetic properties for different types of raw coal samples from the Donets basin is carried out by the methods of scanning electron microscopy, Raman scattering of light (RS), and electron paramagnetic resonance (EPR). It is established that the ratio of the integral intensities of the main RS bands I_D/I_G is in the inverse ratio to the amount of volatiles V^{daf} . Kinetics of the EPR line width in processes of H_2 sorption-desorption by coal samples is studied in detail, and the diffusion coefficient for hydrogen in coal at room temperature is found to be equal to $D_{\text{H}} = (2 \div 7) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.