

НАУЧНЫЙ ОБЗОР

УДК 553.9:543.429.2

DOI 10.17513/use.38404

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ
ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ
УГЛЯ ПРИ ТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ****Шилова Т.В., Шажко Я.В., Рыбалкин Л.А.***ФГБНУ Институт физики горных процессов, Донецк,
e-mail: shilovatanya@yandex.ru*

Изучение водородсодержащих соединений ископаемых углей является актуальной задачей при разработке газоносных пластов, определении качественных характеристик пород. Использование методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса в сочетании с термическим воздействием на образцы перспективно для решения этих задач. Целью работы является оценка эффективности методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса для исследования изменения водородсодержащих компонентов углей при тепловом воздействии. Методы исследования включают изучение найденных в литературных источниках результатов спектроскопии ядерного магнитного резонанса, которые были получены при тепловом воздействии на угольные образцы, обобщение результатов и определение закономерностей изменения водородсодержащих соединений в процессе теплового воздействия. Установлено, что применение спектрометров ядерного магнитного резонанса низкого разрешения в сочетании с непрерывным изменением температуры в процессе эксперимента дает возможность определять температурные интервалы фазовых переходов флюида в углях, подвижность водорода, динамику выхода летучих при термическом разрушении пород. Использование методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса как средства мониторинга углей при тепловом воздействии эффективно и позволяет оценивать изменение водородсодержащих соединений. Вместе с тем в современных источниках приведено мало результатов изучения углей методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса при внешних физических воздействиях. Необходимо развивать это направление, уделить особое внимание работе с насыщенными метаном образцами, что позволит прогнозировать результаты полевых работ при разработке газоносных пластов.

Ключевые слова: уголь, водородсодержащие компоненты, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, температура, малоподвижный и подвижный водород

Работа выполнена в рамках деятельности Молодежной лаборатории исследования электромагнитных свойств угля и горных пород Института физики горных процессов.

**USE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY
TO STUDY CHANGES OF HYDROGEN-CONTAINING
COMPONENTS OF COAL UNDER THERMAL INFLUENCE****Shilova T.V., Shazhko Ya.V., Rybalkin L.A.***Institute of Physics of Mining Processes, Donetsk, e-mail: shilovatanya@yandex.ru*

The study of hydrogen-containing compounds of fossil coals is actual problem in the development of gas-bearing seams, in the determining the qualitative characteristics of rocks. The use of nuclear magnetic resonance spectroscopy methods in combination with thermal action to samples is promising to solve these problems. The aim of the work is to evaluate the effectiveness of nuclear magnetic resonance spectroscopy to study changes in hydrogen-containing components of coals under thermal action. The research methods include studying the results of nuclear magnetic resonance spectroscopy found in literature sources, which were obtained during thermal action on coal samples, generalization of the results and determination of the patterns of change in hydrogen-containing compounds during thermal action. It was established that the use of low-resolution nuclear magnetic resonance spectrometers in combination with continuous temperature change during the experiment allows to determine the temperature ranges of fluid phase transitions in coals, hydrogen mobility, and the dynamics of the release of volatile matter during rock thermal destruction. The use of nuclear magnetic resonance spectroscopy methods as a means of monitoring coals under thermal influence is effective and allows to assess the change in hydrogen-containing compounds. However, modern sources provide few results of studying coals using nuclear magnetic resonance spectroscopy methods under external physical influences. It is necessary to develop this direction, pay special attention to working with methane-saturated samples, which will allow to predict the results of field work in the development of gas-bearing seams.

Keywords: coal, hydrogen-containing components, nuclear magnetic resonance spectroscopy, temperature, low-mobility and mobile hydrogen

The work was carried out within the framework of the activities of the Youth Laboratory for the Study of Electromagnetic Properties of Coal and Rocks of the Institute of Physics of Mining Processes.

Введение

Ископаемый уголь – это многокомпонентная система со сложным химическим составом и широким спектром физических характеристик. Свойства углей значительно отличаются не только при переходе от одной марки к другой, но и в породах одной марки, извлеченных из разных пластов. В настоящее время существующие модели структуры углей полностью не описывают все наблюдаемые различия в их свойствах. В связи с этим большое внимание уделяется изучению распределения основных химических элементов (углерод, водород, кислород с примесями азота, сера) в угольном веществе [1–3]. Информация о водородсодержащих соединениях, прежде всего о газообразных углеводородах, необходима как для повышения безопасности работ при подземной разработке месторождений на больших глубинах, добычи метана в виде самостоятельного энергетического ресурса, так и для определения качественных характеристик извлеченного сырья [4–6]. Существует большое число инструментальных методов, позволяющих качественно и количественно оценить свойства исследуемых пород. Вопросы о вхождении, фазовом состоянии водорода в угольном веществе, процессах миграции газа при изменении внешних условий рассматриваются в работах [7, с. 35–37; 8; 9]. Отдельные химические компоненты, структурные характеристики, фильтрационные свойства определяют спектроскопическими, химическими и физическими способами, среди которых спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР ^1H спектроскопия) широко используется с конца 1970-х гг. [10–12]. На практике для исследования угля как газового резервуара чаще используют ЯМР-релаксometriю. Такой метод позволяет оценить фильтрационные свойства пласта: открытую, закрытую пористость и по различным эмпирическим моделям – проницаемость породы. Однако он не дает возможности точно определять формы нахождения, фазовые переходы, количество разного флюида в угле [13–15]. ЯМР ^1H – спектроскопия является более точным методом неразрушающего контроля, который позволяет определить структуру и функциональную принадлежность различных водородсодержащих соединений в угольном веществе [1; 16; 17]. Данный метод также применяют с целью определения качественных показателей извлеченных углей, например выхода летучих

веществ, к которым относятся водород, метан и другие водородсодержащие соединения. Результаты таких экспериментов приведены в работах [18; 19]. Изучение свойств угольного вещества можно проводить при изменении лабораторных условий, например, тепловое и/или барическое воздействие на образцы. В случае исследования форм нахождения метана в породе на стадии освоения пластов это позволяет моделировать условия, близкие к реальной разработке месторождений [20; 21]. В случае оценки качественных показателей извлеченного сырья, изучение методом ЯМР ^1H спектроскопии можно проводить *in situ* в процессе непрерывного повышения температуры и термического разложения минеральных, органических компонентов угля с образованием летучих водородсодержащих соединений [22]. В настоящей работе приведен обзор современного состояния исследований углей методами ЯМР ^1H -спектроскопии после теплового воздействия на экспериментальные образцы.

Цель работы – оценить эффективность методов ЯМР ^1H спектроскопии для исследования изменения водородсодержащих компонентов в углях при тепловом воздействии на образцы.

Материалы и методы исследования

В рамках исследования был проведен анализ научно-технической литературы по теме использования ЯМР ^1H спектроскопии в горном деле за последние 30 лет. Производился поиск публикаций с использованием зарубежных и российских научных баз: информационно-аналитические порталы Elibrary, Cyberleninka, Google Scholar, библиографические базы данных Web of Science, Scopus, электронный каталог Государственной публичной научно-технической библиотеки России. Было проанализировано более 70 источников, из которых более сорока стали основой для формирования выводов и были включены в список литературы. Обзор подготовлен в соответствии с рекомендациями стандарта PRISMA (Preferred reporting items for systematic reviews and meta-analyses) [23; 24]. Методическая часть исследования включала: изучение и анализ найденных в литературных источниках результатов ЯМР ^1H – спектроскопии, которые были получены при тепловом воздействии на угольные образцы; обобщение результатов и установление закономерностей изменения водородсодержа-

ских соединений углей в процессе теплового воздействия. Объектом исследований являются данные ЯМР ^1H спектроскопии насыщенных и не насыщенных флюидами углей различной степени метаморфизма, которые были получены при термическом воздействии на образцы.

Результаты исследования и их обсуждение

По современным представлениям, водород в угольном веществе входит как в твердофазные соединения органики – связанный или малоподвижный водород, так и во флюиды (вода, газ), которые насыщают угольное вещество, находятся в свободном и сорбированном виде в породе, а также внедряются в структуру по типу твердого раствора, но химически не связанные с ней – несвязанный или подвижный водород [25–27]. Выполненный аналитический обзор литературных источников показал, что, в зависимости от поставленных задач, исследования методами ЯМР проводят с угольными образцами разных типов. С целью изучения локализации, процесса десорбции метана, определения фазовых переходов, изменения динамических параметров воды в объеме породы, экспериментальные образцы предварительно насыщают флюидом. Стандартная методика подготовки проб включает несколько этапов: предварительное просушивание для удаления остаточного флюида из пор и трещин, вакуумирование и обработку жидкостью/газом (метан, вода и др.) в насытителевой камере под давлением. По разным данным, уголь просушивают при температуре до 120 °C и насыщают флюидом при давлениях до 15 МПа [25; 28; 29]. С целью изучения выхода летучих веществ методом вакуумирования из образцов предварительно удаляют остаточную влагу. В процессе экспериментов уголь нагревают без доступа воздуха.

Определение параметров, устанавливающих соотношение между содержанием водородсодержащего соединения и формируемым им спектром, является актуальной задачей ЯМР ^1H исследований [30; 31, с. 84–86]. Регистрация отдельных спектральных линий водорода в различных формах его существования в угле возможна спектрометрами высокого разрешения. В то же время на практике в основном используют оборудование более низкого разрешения (автодинные спектрометры) и регистрируются спектральные линии ЯМР большой ширины, которые представляют

собой суперпозицию вкладов от отдельных водородсодержащих групп (рис. 1). Ширины линии протонного резонанса колеблются от тысячных долей эрстеда (Э) в свободных газах и жидкостях до единиц и десятков эрстед в твердых телах. В угле резонансные частоты отдельных водородсодержащих компонент различаются на величину менее 200 Гц (менее $5 \cdot 10^{-2}$ Э) и располагаются по всей ширине этого диапазона [32–34]. В таком случае зафиксировать расщепление спектрометрами низкого разрешения затруднительно. Как правило, регистрируют спектр ЯМР ^1H большой ширины (несколько эрстед) с некоей резонансной частотой, который представляет собой суперпозицию вкладов от отдельных водородсодержащих компонент. При дальнейших расчетах предполагают, что все спектральные линии имеют одну и ту же резонансную частоту и отличаются друг от друга шириной и амплитудой, что связано с количеством резонирующих ядер данного типа и их подвижностью в структуре. В случае угля полный разрешаемый спектр состоит из двух главных компонент – широкой ($\Delta H_2 \sim 6\text{Э}$) и узкой ($\Delta H_1 \sim 1\text{Э}$). В широкую компоненту вносит вклад связанный малоподвижный водород, сосредоточенный в органике угля, в узкую – более подвижный, химически не связанный (рис. 1) [25, 32]. Стандартные методы обработки и разделения спектров на широкие, узкие компоненты описаны в работах [35–37]. Разделение вкладов в узкую полосу от флюидов разных типов (вода, метан) затруднительно без использования специальных методов обработки образцов, поэтому большое значение имеет пробоподготовка образцов, включающая насыщение образцов определенным типом флюида.

Использование ЯМР-исследований при тепловом воздействии на образцы является полезным инструментом для определения изменения подвижности водорода, фазовых переходов флюидов в угле. Выполнен анализ результатов ЯМР ^1H спектроскопии коксующихся углей бассейнов Witbank, Goonyella, полученных в процессе непрерывного теплового воздействия на породу и представленных в работе [38]. Эксперименты проводили с ненасыщенными углями, остаточная влага была предварительно удалена из образцов методом вакуумирования. В процессе экспериментов уголь непрерывно нагревали от 25 до 325 °C со скоростью 3 °C в минуту и фиксировали изменения в образцах через 50 °C (регистрировали спектры ЯМР H^1).

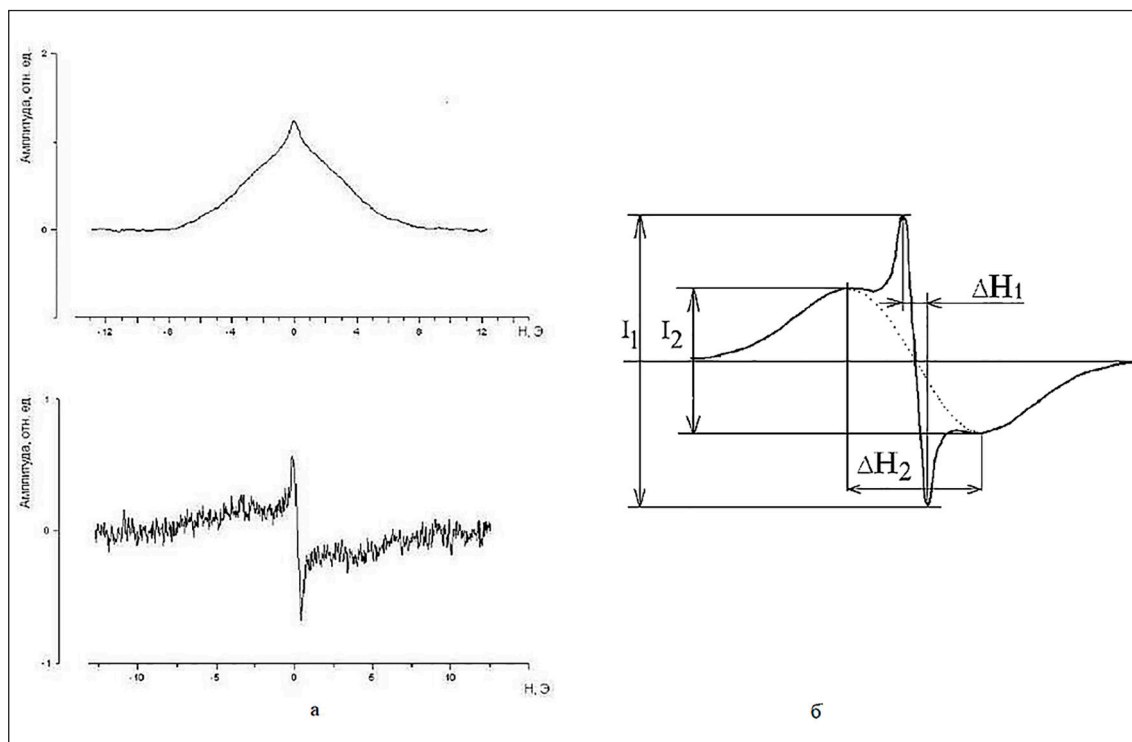


Рис. 1. а – Пример линии поглощения ЯМР ^1H в угле (сверху) и ее производная (снизу); б – стилизованное изображение спектра ЯМР ^1H в системе «уголь – флюид», ΔH_1 – ширина спектральной линии, соответствующей несвязанному водороду, ΔH_2 – ширина спектральной линии, соответствующей связанному водороду угольной структуры, I_1 – интенсивность узкой линии ЯМР-спектра от протонов несвязанного водорода, I_2 – интенсивность широкой линии ЯМР-спектра от протонов связанного водорода угольной структуры [25, 32]

Анализ полученных данных был выполнен с целью изучения подвижности водорода по мере повышения температуры угля. На полученных ЯМР ^1H спектрах наблюдаются вклады от малоподвижного и подвижного водорода. Спектры были разложены на компоненты наблюдаемых типов водорода [38]. Установлено, что в процессе теплового воздействия доля подвижного водорода в угольном веществе значительно увеличивается, выделяются летучие соединения, к которым относятся метан, его гомологи, водород и др. Это подтверждается более четкими пиками на спектрах, полученных при высоких температурах (рис. 2). Резкий рост подвижности водорода в исследованных образцах отмечается при температуре выше 225°C . Для углей бассейна Goonyella доля подвижного водорода увеличивается примерно на 2–3 % и на 9–10 % в температурных диапазонах $25\text{--}225^\circ\text{C}$ и $225\text{--}325^\circ\text{C}$ соответственно. В случае углей бассейнов Witbank эти значения составляют примерно 1–2 % и 5–6 % для аналогичных диапазонов (участки I

и II на рисунке). Температуры начала интенсивного выхода летучих углей, установленные по ЯМР ^1H исследованиям, близки, но ниже типовых значений, полученных при лабораторных исследованиях термического разрушения углей [39; 40]. Значительные отличия между образцами бассейнов Goonyella, Witbank связаны с разным содержанием, составом летучих, входящих в угольное вещество, которые изменяются в процессе теплового воздействия.

Результаты ЯМР ^1H спектроскопии насыщенных флюидом углей, полученные при тепловом воздействии на образцы в процессе экспериментов, приведены в работах [25, 41]. Исследования были выполнены для пород разной степени метаморфизма, от антрацитов до длиннопламенных углей Донецкого бассейна. Предварительно насыщенные парами воды и охлажденные до температуры 115 К образцы постепенно нагревали до 308 К, фиксируя спектры ЯМР ^1H . Измерения проводили на стационарном ЯМР-спектрометре на резонансной частоте 20 MHz.

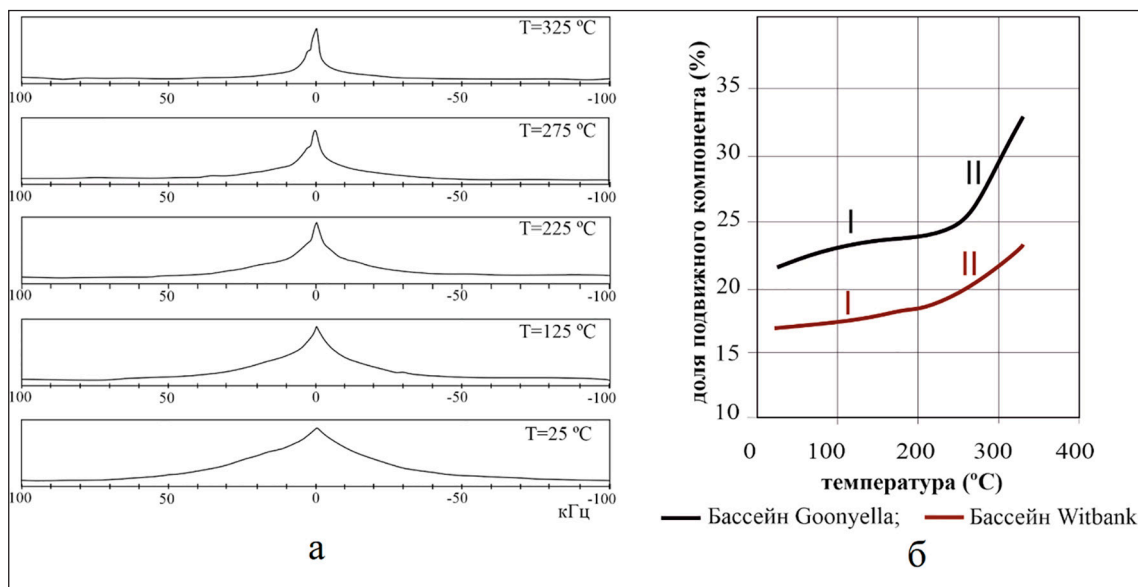


Рис. 2. а – ЯМР ^1H спектры, полученные для углей бассейна Witbank при температурах 25–325 °С; б – изменение доли подвижного водорода в углях в зависимости от температуры.

I – постепенный рост доли подвижного водорода в угольном веществе;

II – начало выхода водородсодержащих компонентов

Источник: составлено авторами на основе [38]

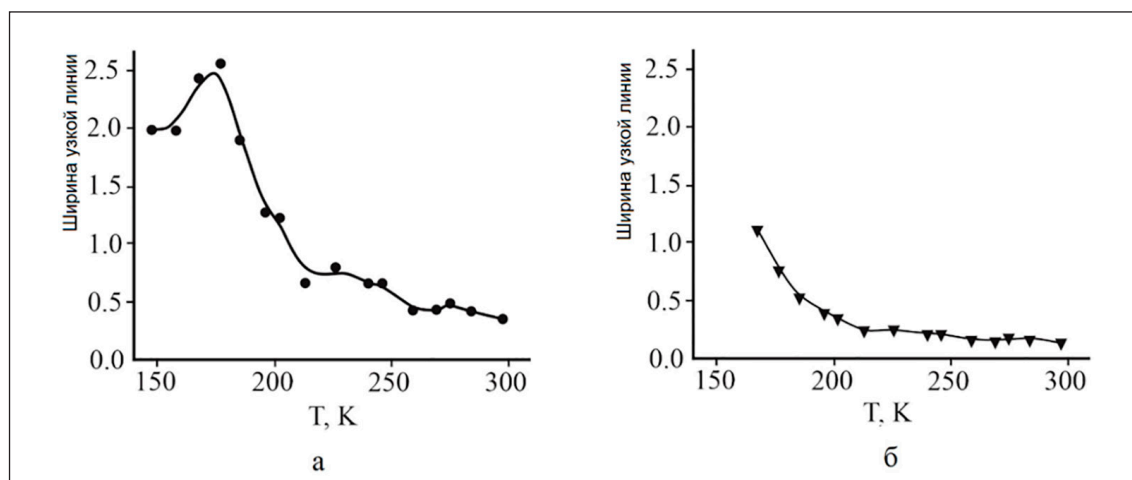


Рис. 3. Зависимость ширины узкой линии ЯМР-спектра двух компонент воды антрацита от температуры: а – сорбированная; б – свободная вода

Источник: составлено авторами на основе [41]

Для обработки данных был использован метод ЯМР широких линий (см. описание методов), с помощью которого при фиксированной ширине линии, соответствующей спинам ^1H водородсодержащей химически связанной воде, выделяли узкую линию, относящуюся к насыщенному образцу флюиду, и ее, в свою очередь, разделяли на две компоненты: более широкую – соответствующую сорбированной воде; более уз-

кую – соответствующую свободному флюиду, сосредоточенному в открытых порах и трещинах породы [41]. При повышении/снижении температуры, когда происходит переход сорбата в другое фазовое состояние, изменяется подвижность его молекул, что может отражаться в вариации ширины линии, измеряемой с помощью стационарного ЯМР-спектрометра. Такие результаты представлены в работе [41]. Приведены за-

висимости ширины линий различных типов несвязанного водорода углей от температуры. Резкое уширение линий водорода в несколько раз соответствует изменению фазового состояния флюида в процессе теплового воздействия на образцы. Для сорбированной воды углей наиболее высокой степени метаморфизма, антрацитов, фазовый переход наблюдается в температурном интервале 213–177 К, чему соответствует уширение линии до величины 2,55 Gs (рис. 3). Значительное уширение линий водорода отмечается и для углей низких степеней метаморфизма. В случае длиннопламенных углей установленный интервал температур фазовых переходов от жидкого к твердому состоянию сорбированной воды составил 203–243 К. Близкие значения получены для жирных углей, среднее значение температуры фазового перехода в насыщенных углях марки Ж составило 230 К [41].

Заключение

Использование методов ЯМР ^1H спектроскопии как средства мониторинга ископаемых углей при тепловом воздействии эффективно и позволяет определять динамику изменения водородсодержащих соединений в них. Анализ современного состояния исследований показал, что применение ЯМР-спектрометров низкого разрешения в сочетании с непрерывным изменением температуры в процессе эксперимента дает возможность достаточно точно определять температурные интервалы фазовых переходов флюида в насыщенных углях разной степени метаморфизма, подвижность водорода, динамику выхода летучих при термическом разрушении пород. В то же время выполненные исследования показали, что в современных литературных источниках приведено мало результатов изучения ископаемых углей методами ЯМР ^1H спектроскопии при внешних физических воздействиях. Необходимо развивать это направление, проводить лабораторные исследования в условиях непрерывного изменения давления и температур, особый акцент сделать на работу с насыщенными метаном углями, что позволит прогнозировать результаты полевых работ при разработке газоносных угольных пластов.

Список литературы

1. Cheng Y., Jiang H., Zhang X., Cui J., Song C., Li X. Effects of coal rank on physicochemical properties of coal and on methane adsorption // *International Journal of Coal Science & Technology*. 2017. Vol. 4. P. 129–146. DOI: 10.1007/s40789-017-0161-6.
2. Журавлева Н.В., Хабибулина Е.Р., Исмагилов З.Р., Потокина Р.Р., Созинов С.А. Изучение взаимосвязи строения ископаемых углей и содержания в них полициклических ароматических углеводородов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. Vol. 24. № 3. P. 355–361. DOI: 10.15372/KhUR20160310.
3. Yan H., Nie B., Peng C., Liu P., Wang X., Yin F., Lin S. Molecular model construction of low-quality coal and molecular simulation of chemical bond energy combined with materials studio // *Energy & Fuels*. 2021. Vol. 35. № 21. P. 17602–17616. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c02658.
4. Lin B., Song H., Zhao Y., Liu T., Kong J., Huang Z. Significance of gas flow in anisotropic coal seams to underground gas drainage // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019. Vol. 180. P. 808–819. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.06.023.
5. Mohamed T., Mehana M. Coalbed methane characterization and modeling: review and outlook // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2020. P. 1–23. DOI: 10.1080/15567036.2020.1845877.
6. Мусин Р.А., Асанова Ж.М., Халикова Э.Р., Джусупов Н.Д., Голик А.В. Разработка технологических критериев оценки для выбора перспективных участков добычи угольного метана // *Уголь*. 2024. Т. 1179. № 4. С. 102–108. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-4-102-108.
7. Speight J.G. Handbook of coal analysis. John Wiley & Sons: 2015. 368 p. URL: https://books.google.ru/books?hl=ru&lr=&id=E4EZBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA163&dq=Handbook+of+coal+analysis&ots=6QL4bPITYW&sig=MpJVugi-Oqx-IQOd_xSieSKYSYRM&redir_esc=y#v=onepage&q=Handbook%20of%20coal%20analysis&f=false (дата обращения: 12.03.2025).
8. Zhao Y., Liu T., Lin B., Sun Y. Evaluation of compressibility of multiscale pore–fractures in fractured low-rank coals by low-field nuclear magnetic resonance // *Energy & Fuels*. 2021. Vol. 35. № 16. P. 13133–13143. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c02232.
9. Рыбалкин Л.А., Понамарева Е.А., Шилова Т.В., Сердюк И.М. Использование методов ядерного магнитного резонанса для исследования метана в углепородном массиве // *Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук*. 2024. Т. 11. № 3. С. 42–49. DOI: 10.15372/FPVGN2024110307.
10. Guo J.C., Zhou H.Y., Zeng J., Wang K.J., Lai J., Liu Y.X. Advances in low-field nuclear magnetic resonance (NMR) technologies applied for characterization of pore space inside rocks: a critical review // *Petroleum science*. 2020. Vol. 17. P. 1281–1297. DOI: 10.1007/s12182-020-00488-0.
11. Maciel G.E., Bartuska V.J., Miknis F.P. Characterization of organic matter in coal by proton-decoupled ^{13}C nuclear magnetic resonance with magic angle spinning // *Fuel*. 1979. Vol. 58. P. 391–394. DOI: 10.1016/0016-2361(79)90159-5.
12. Федорова Н.И. Анализ технологических и физико-химических свойств каменных углей технологической марки ГЖ // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2024. Т. 164. № 4. С. 79–85. DOI: 10.26730/1999-4125-2024-4-79-85.
13. Liu Z., Liu D., Cai Y., Yao Y., Pan Z., Zhou Y. Application of nuclear magnetic resonance (NMR) in coalbed methane and shale reservoirs: A review // *International Journal of Coal Geology*. 2020. Vol. 218. P. 103261. DOI: 10.1016/j.coal.2019.103261.
14. Pan J., Du X., Wang X., Hou Q., Wang Z., Yi J., Li M. Pore and permeability changes in coal induced by true triaxial supercritical carbon dioxide fracturing based on low-field nuclear magnetic resonance // *Energy*. 2024. Vol. 286. P. 129492. DOI: 10.1016/j.energy.2023.129492.
15. Ji X., Song D., Zhao H., Li Y., He K. Experimental analysis of pore and permeability characteristics of coal by low-field NMR // *Applied Sciences*. 2018. Vol. 8. № 8. P. 1374. DOI: 10.3390/app8081374.
16. Smirnov V.G., Lyrshchikov S.Y., Manakov A.Y., Rodionova T.V., Ismagilov Z.R. High-resolution ^1H MAS NMR spectra of water sorbed by various types of coals // *International*

- al Journal of Coal Preparation and Utilization. 2024. P. 1–22. DOI: 10.1080/19392699.2024.2441841.
17. Li H., Xu C., Ni G., Lu J., Lu Y., Shi S., Ye Q. Spectroscopic (FTIR, ¹H NMR) and SEM investigation of physico-chemical structure changes of coal subjected to microwave-assisted oxidant stimulation // *Fuel*. 2022. Vol. 317. P. 123473. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123473.
18. Lv T., Fang M., Zeng X., Yan J., Huang Y., Cen J., Wang Q. Carbon Structure of Coal from the CP/MAS ¹³C NMR Spectra: Effect of Contact Time and Potential Quantitative Modification // *Energy & Fuels*. 2024. Vol. 38. № 5. P. 3740–3754. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c04714.
19. Krivdin L.B. Recent advances in liquid-phase NMR of the coal-derived products // *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2024. Vol. 62. № 11. P. 775–802. DOI: 10.1002/mrc.5476.
20. Yu Y., Meng Z., Gao C., Lu Y., Li J. Experimental investigation of pore pressure effect on coal sample permeability under different temperatures // *Natural Resources Research*. 2022. Vol. 31. № 3. P. 1585–1599. DOI: 10.1007/s11053-022-10033-y.
21. Тайлаков О.В., Макеев М.П., Уткаев Е.А. Определение коллекторских свойств угля на основе численного моделирования и в лабораторных исследованиях // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2022. № 9. С. 99–108. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_9_0_99.
22. Zhang Y., Zhang Y., Li Y., Shi X., Che B. Determination of ignition temperature and kinetics and thermodynamics analysis of high-volatile coal based on differential derivative thermogravimetry // *Energy*. 2022. Vol. 240. P. 122493. DOI: 10.1016/j.energy.2021.122493.
23. Moher D., Liberati A., Tetzlaff J., Altman D.G., Prisma Group. Preferred reporting items for systematic reviews and meta-analyses: the PRISMA statement // *International journal of surgery*. 2010. Vol. 8. № 5. P. 336–341. DOI: 10.1016/j.ijsu.2010.02.007.
24. Parums D.V. Review articles, systematic reviews, meta-analysis, and the updated preferred reporting items for systematic reviews and meta-analyses (PRISMA) 2020 guidelines // *Medical science monitor: international medical journal of experimental and clinical research*. 2021. Vol. 27. P. e934475-1. DOI: 10.12659/MSM.934475.
25. Алексеев А.Д., Калугина Н.А., Молчанов А.Н. Формы нахождения метана в ископаемом угле // *Форум горняков – 2009: материалы I международной конференции «Подземные катастрофы: модели, прогноз, предотвращение»* (Днепропетровск, НГУ, 30 сентября – 03 октября 2009 г.). 2009. С. 7–17.
26. Keshavarz A., Abid H., Ali M., Iglauer S. Hydrogen diffusion in coal: Implications for hydrogen geo-storage // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. Vol. 608. P. 1457–1462. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.10.050.
27. Liu A., Liu S. Hydrogen sorption and diffusion in coals: Implications for hydrogen geo-storage // *Applied Energy*. 2023. Vol. 334. P. 120746. DOI: 10.1016/j.apenergy.2023.120746.
28. Li H., Liu W., Lu J., Lu Y., Shi S., Wang Z., Jia Z. Effect of microwave-assisted acidification on the microstructure of coal: XRD, ¹H-NMR, and SEM studies // *International Journal of Mining Science and Technology*. 2023. Vol. 33. № 7. P. 919–926. DOI: 10.1016/j.ijmst.2023.03.009.
29. He J., Li H., Lu J., Yang W., Lin B., Liu M., Ye Q. Variations in the pore structure and fluid mobility under anionic surfactant assisted matrix acidification of coal based on nuclear magnetic resonance T1–T2 spectra // *Fuel*. 2024. Vol. 355. P. 129488. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129488.
30. Шаждо Я.В. Экспресс-метод определения давления и количества метана в угольных пластах // *Физико-технические проблемы горного производства*. 2011. № 14. С. 60–67.
31. Ульянова Е.В., Алексеев А.Д., Зайденварг В.Е., Синолицкий В.В. Радиофизика в угольной промышленности. М.: Недра, 1992. 184 с.
32. Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Васильковский В.В., Дегтярь С.Е. Влияние нарушения угольного пласта на кинетику выхода метана // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2008. № 13. С. 54–65.
33. Шаждо Я.В., Вишняк А.И. Концепция портативного спектрометра ядерного магнитного резонанса // *Труды РАНИ-МИ*. 2024. Т. 1. № 3 (41). С. 277–287.
34. Wang N., Du Y., Fu C., Ma X., Zhang X., Wang J., Wang N. Experimental study on spontaneous imbibition of coal samples of different ranks based on the NMR relaxation spectrum // *ACS omega*. 2023. Т. 8. № 37. С. 33526–33542. DOI: 10.1021/acsomega.3c03534.
35. Ye S., Aboutanios E., Thomas D.S., Hook J.M. Localised high resolution spectral estimator for resolving superimposed peaks in NMR signals // *Signal Processing*. 2017. Vol. 130. P. 343–354. DOI: 10.1016/j.sigpro.2016.07.024.
36. MacDonald R., Sokolenko S. Detection of highly overlapping peaks via adaptive apodization // *Journal of Magnetic Resonance*. 2021. Vol. 333. P. 107104. DOI: 10.1016/j.jmr.2021.107104.
37. Азаров А.В., Ефремов Р.А., Борисенко Э.В. Использование метода ядерного магнитного резонанса в горном деле и проблема обработки сигналов // *Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук*. 2024. Т. 11. № 3. С. 9–15. DOI: 10.15372/FPVGN2024110302.
38. Saito K., Kanehashi K., Komaki I. Applications of NMR techniques to coal science // *Annual reports on NMR Spectroscopy*. 2001. Vol. 44. P. 23–74. DOI: 10.1016/S0066-4103(01)44003-8.
39. Mullagaliyeva L.F., Baimukhametov S.K., Portnov V.S., Yurov V.M. On the issue of thermal destruction of coal matter // *Engineering Journal of Satbayev University*. 2022. Vol. 144. № 1. P. 57–61. DOI: 10.51301/ejsu.2022.i1.09.
40. Chen C., Yang Q., Zhang R., Liu D. Assessment on combustion chemistry of coal volatiles for various pyrolysis temperatures // *Journal of the Energy Institute*. 2022. Vol. 104. P. 22–34. DOI: 10.1016/j.joei.2022.07.001.
41. Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Кириллов А.К., Молчанов А.Н., Троицкий Г.А., Дончук А.В. Изменение динамических параметров воды в объеме пор ископаемых углей в зависимости от температуры // *Физика и техника высоких давлений*. 2010. Т. 20. № 2. С. 143–151.