УДК 538.91:539.213.2-544.473-039.63-386

В.Г. Гаврилюк, Б.Д. Шанина, А.П. Скоблик, А.А. Кончиц, В.Н. Колесник, Е.В. Ульянова

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ УГОЛЬНОГО МЕТАНА

Смесь реакторного графита, соединений двухвалентного (сидерит $FeCO_3$) и трехвалентного (пирит FeS_2) железа и 5%-ный водный раствор H_2SO_4 в качестве источника водорода использованы для моделирования образования метана в угле. Соединения железа идентифицировали методом Мессбауэровской спектроскопии. С помощью электронного парамагнитного резонанса установлено, что оба соединения увеличивают концентрацию электронных спинов в графите, т.е. способствуют образованию оборванных связей на атомах углерода. Однако, влияние сидерита существенно выше. Методом ионной масс спектрометрии измерено выделение метана при низкотемпературном нагреве смесей и установлено, что наличие соединений железа интенсифицирует образование метана в угле и двухвалентное железо является более эффективным катализатором этого процесса.

Ключевые слова: метан, графит, сидерит, пирит, Мессбауэровская спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, ионная масс-спектрометрия.

Введение

Понимание механизма образования метана в угольных шахтах необходимо по меньшей мере по двум причинам: (i) поиск способов предотвращения выбросов метана при добыче угля, (ii) использование угольного метана в качестве источника энергии.

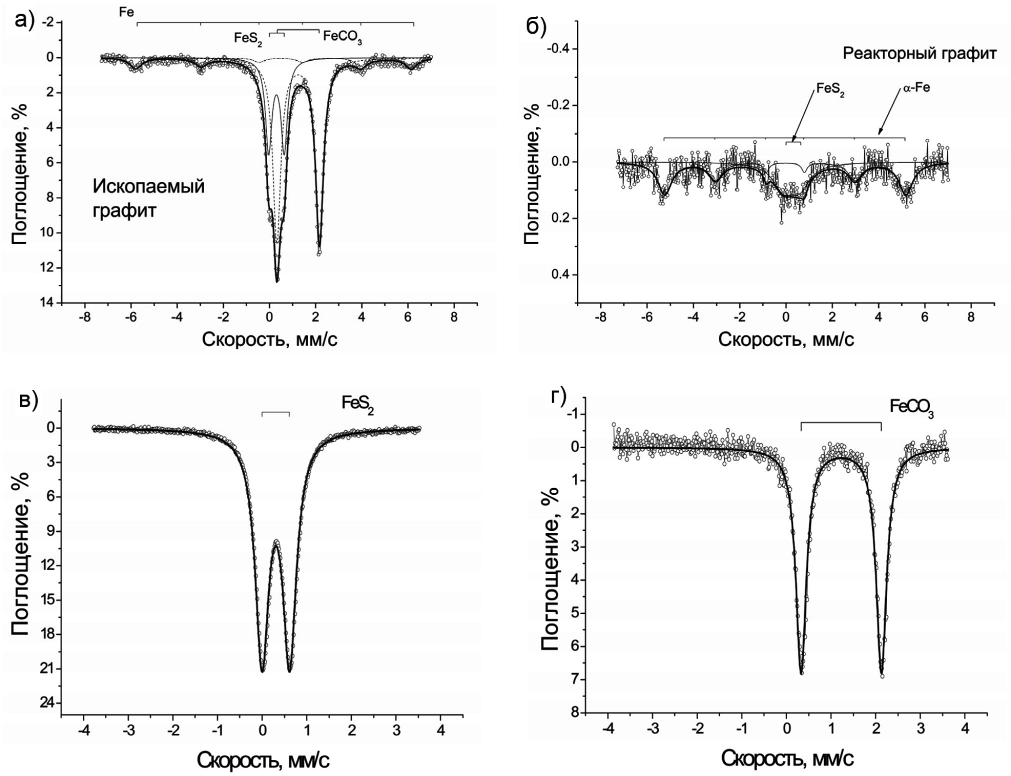
Непрерывный процесс образования метана в угле обсуждается в абиогенных моделях его природы (напр., [1–4]). В качестве возможной причины был предложен каталитический эффект соединений железа [3, 4]. Окись железа Fe_2O_3, содержащая трехвалентное железо, рассматривается в [3] как катализатор для гидрогенизации окиси углерода CO_2 с последующим выделением метана и воды. Однако, анализ содержания железа в углях шахт Донецкого бассейна, выполненный нами методом Мессбауэровской спектроскопии совместно с Институтом физики горных процессов, не обнаружил наличия в них окиси железа. Согласно [4, 5], соединения двухвалентного железа, напр., $FeCO_3$, $FeSO_4 \times nH_2O$ и др., способствуют формированию метана в угле.

Цель этой статьи – промоделировать роль соединений железа в образовании метана, исследуя его выделение при нагреве реакторного графита, не содержащего железа, и смеси графита с соединениями двух- и трехвалентного железа.

Материал и методика эксперимента

Для исследований выбран чистый графит, применяемый в ядерных реакторах и не содержащий каких-либо примесей железа, ископаемый графит и два соединения железа: сидерит $FeCO_3$ с двухвалентным и пирит FeS_2 с трехвалентным железом. С целью снабдить исследуемую смесь водородом, она выдерживалась в течение 24 часов в 5%-ном водном растворе серной кислоты.

Применены три экспериментальных метода: Мессбауэровская спектроско-



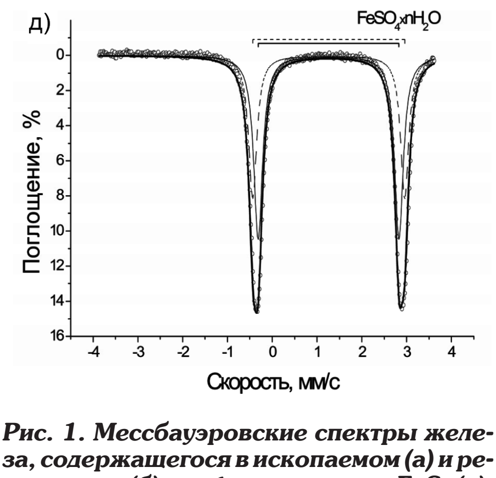


Рис. 1. Мессбауэровские спектры железа, содержащегося в ископаемом (а) и реакторном (б) графитах, пирите FeS_2 (в), сидерите $FeCO_3$ (г) и сульфате железа $FeSO_4 \times nH_2O$ (д)

пия, электронный парамагнитный резонанс, ЭПР и ионная масс спектрометрия. Мессбауэровская спектроскопия служила для идентификации состояния железа в исследуемых материалах. С помощью ЭПР мы измеряли концентрацию электронных спинов, т.е. число оборванных связей на атомах углерода. Ионная масс спетроскопия была использована для идентификации газов, выделяющихся при нагреве образцов.

Мессбауэровские спектры получали в трансмиссионном режиме, используя спектрометр WISSEL и ^{57}Co в матрице хрома активностью 50 mCi в качестве источника γ квантов. Прибор характеризуется полушириной линии 0,22 мм/с для источника γ квантов.

Измерения электронного парамагнитного резонанса проводили на ЭПР спектрометре с частотой ν = 9,38 ГГц, мощностью микроволнового поля P = = -25 децибелл, модулированным полем с амплитудой модуляции H_m = = $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ T и частотой модуляции ν_m = 10^5 Hz. Сигналы ЭПР записывали при комнатной температуре как производную микроволнового поглощения от приложенного поля. В качестве эталона для определения спиновой концентрации в процессе каждого измерения использовали образец Mgo:Cr^{3+} с 10^{15} спинов. Амплитуда сигналов оценивалась по отношению к интенсивности эталонного образца как I/I_0.

Ионный масс спектрометр, сконструированный в Институте металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, характеризуется диапазоном анализируемых масс от 1 до 200 атомных единиц массы и разрешением по массе не хуже, чем 1 М. Контролирующая программа позволяла одновременно измерять выделение 6 избранных изотопов в любом диапазоне масс. В данном исследовании измеряли температурную зависимость экстракции H_2, O_2, H_2O, CO, CO_2, CH_4.

Результаты

1. Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровские спектры двух типов графита представлены на рис. 1 *а*, *б*. Спектры соединений железа FeS_2, $FeCO_3$ и $FeSO_4 \times nH_2O$ показаны на рис. 1 *в–д*. Параметры спектральных компонент и их доля представлены в табл. 1.

Спектр ископаемого графита, рис. 1, *а*, содержит хорошо разрешенные дублеты пирита FeS_2, сидерита $FeCO_3$ (см. также рис. 1, *в*, *г*) и низкоинтенсивный секстет со сверхтонким полем 38 Т, отличающимся от такового в α-железе (33,0 Т) и окислах железа (от 44 до 48 Т, см., напр., [3]).

Напротив, как следует из рис. 1, *б*, графит для ядерных реакторов довольно чист и содержит лишь следы парамагнитного пирита и ферромагнитного α-железа.

Содержание железа в обоих типах графита было качественно оценено по площади под Мессбауэровскими спектрами (см. табл. 2). Можно заключить, что реакторный графит достаточно чист для моделирования образования метана в механической смеси углерода и соединений железа.

Выбрав реакторный графит в качестве источника углерода, пирит и сидерит как соединения с двух- и трех-

Таблица 1

Параметры спектров соединений железа

Соединение	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с
FeCO3	1,23	1,805
FeS_2 (пирит)	0,31	0,618
FeS_2 (марказит)	0,47	0,53
$FeSO_4 \times nH_2O$	1,26	3,14
	1,26	3,39

Таблица 2

Содержание железа (произв. единицы) в ископаемом и реакторном графитах, оцененные по площади под Мессбауэровскими спектрами, и доли (%) соединений железа в каждом графите по отношению к общему содержанию железа

Графит	Общая площадь, произв. ед.	Доля соединений, %		
		FeS_2	$FeCO_3$	α-железо
Ископаемый	15,1	26,0	63,0	11,0(?!)
Реакторный	1,0	39,8	–	60,2

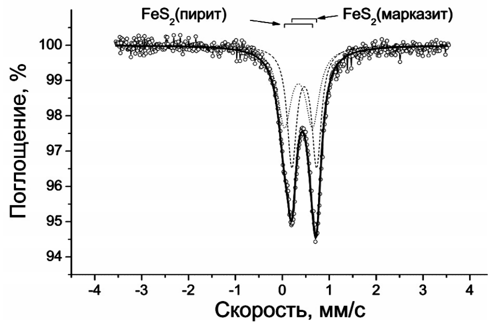


Рис. 2. Мессбауэровский спектр железа в смеси реакторного графита и пирита FeS_2 после выдержки в течение 24 часов в 5%-ном водном растворе H_2SO_4. Частичное превращение пирита в марказит

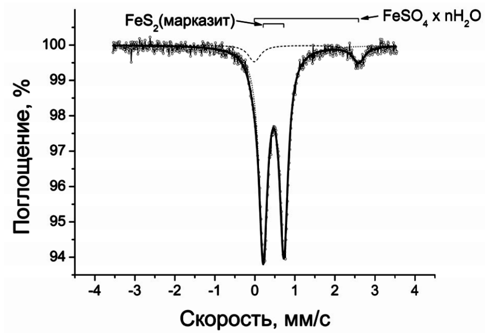


Рис. 3. Мессбауэровский спектр железа в смеси реакторного графита и сидерита $FeCO_3$ после выдержки в течение 24 часов в 5%-ном водном растворе H_2SO_4. Полное превращение сидерита в смесь марказита и $H_2SO_4{\times}nH_2O$

Таблица 3

Относительное содержание соединений железа (%) в смеси реакторного графита с пиритом FeS_2 или сидеритом $FeCO_3$ после выдержки в течение 24 часов в 5%-ном водном растворе H_2SO_4

Материал	Пирит FeS_2	Марказит FeS_2	$FeSO_4{\times}nH_2O$
Графит + FeS_2	48,2	51,8	–
Графит + $FeCO_3$	–	88,7	11,3

валентным железом и 5%-ный водный раствор серной кислоты как источник водорода, мы провели Мессбауэровские измерения этих смесей. Соответствующие спектры представлены на рис. 2 и 3.

Как следует из рис. 2, выдержка смеси графита с пиритом в водном растворе серной кислоты приводит к частичному превращению трехвалентного пирита а трехвалентный марказит, описываемый идентичной формулой. Более сложный эффект получен для сидерита (рис. 3), который полностью исчезает, превращаясь в смесь марказита и гидросульфата железа $FeSO_4{\times}nH_2O$ (ср. с рис. 1, *г*). В отсутствие графита, смесь сидерита с водным раствором серной кислоты полностью превращается в гидросульфат железа. Количественные данные о превращенных соединениях железа представлены в табл. 3.

Исследование природы этих превращений находится вне рамок данного исследования.

2. Электронный парамагнитный резонанс

2.1. Графит и соединения железа. ЭПР спектр реакторного графита представлен узким одиночным сигналом (рис. 4). Три сигнала наблюдают-

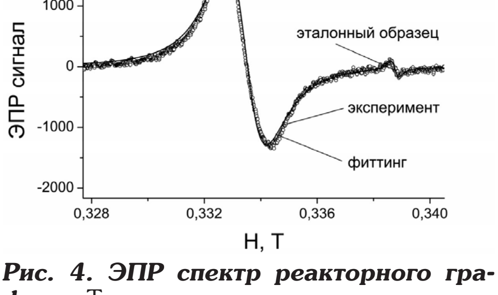


Рис. 4. ЭПР спектр реакторного графита. Точки – эксперимент, сплошная линия – фиттинг

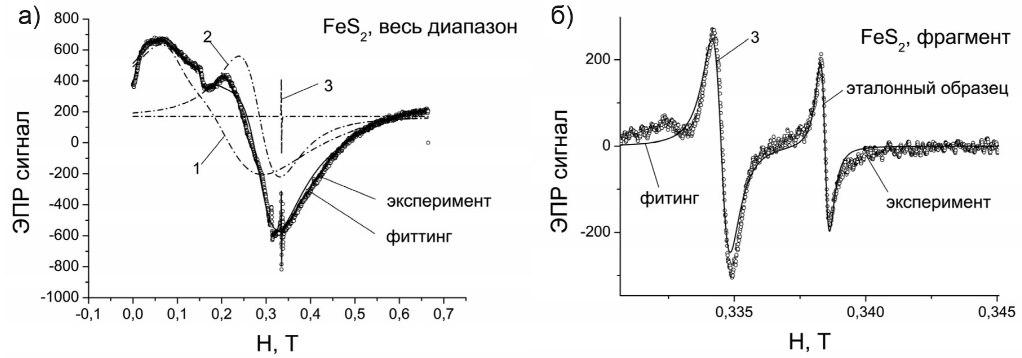


Рис. 5. ЭПР спектр пирита FeS_2: весь спектр, где сигнал 1 принадлежит суперпарамагнитным кластерам, а сигналы 2 и 3 обусловлены парамагнитными атомами железа – ближайшими соседями суперпарамагнитных кластеров и удаленными от них (а), фрагмент спектра с сигналом 1 и сигналом от эталонного образца Mgo:Cr^{3+} с известной концентрацией спинов (б)

ся в спектрах пирита FeS_2 и сидерита $FeCO_3$ (рис. 5, *а*, 6, *а* и табл. 4).

Сигнал 1 в обоих спектрах с полушириной 1700 и 2600 Gs, соответственно для FeS_2 и $FeCO_3$, слишком широк для парамагнитных центров. Поскольку Мессбауэровские спектры пирита и сидерита не содержат каких-либо следов

Таблица 4

Параметры ЭПР спектров и спиновые концентрации в реакторном графите, пирите FeS_2 и сидерите $FeCO_3$

Материал	Масса, г	Сигнал	g-фактор	ΔH, G	I/I_0, a. u.	N, 10^{20} спин/г
Графит	0,025	1	2,0112	12,3	$2{,}7\cdot10^2$	0,11
Пирит FeS_2	0,101	1	3,3506	1700	5,9·105	59
		2	2,3933	900	$1{,}65\cdot10^5$	16,5
		3	2,0021	6	5,1	$5{,}1\cdot10^{-4}$
Сидерит $FeCO_3$	0,112	1	3,0465	2600	$1\cdot10^6$	89,3
		2	2,2119	400	$7{,}2\cdot10^4$	6,4
		3	2,0096	15	86	$7{,}7\cdot10^{-3}$

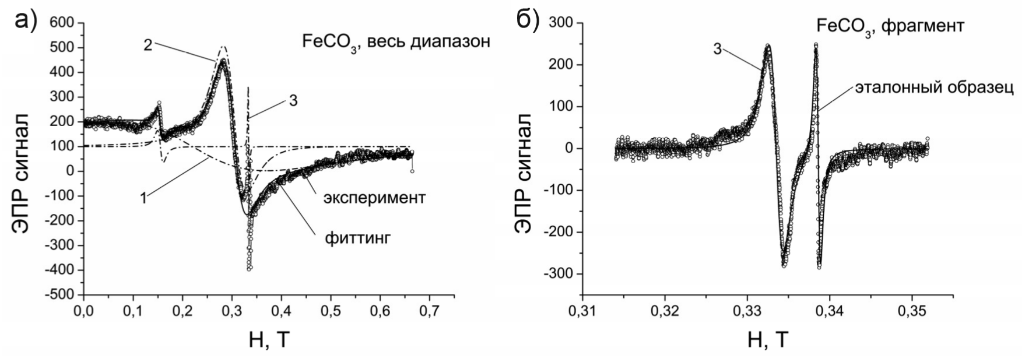


Рис. 6. ЭПР спектр сидерита $FeCO_3$. Обозначения те же, что и на рис. 5

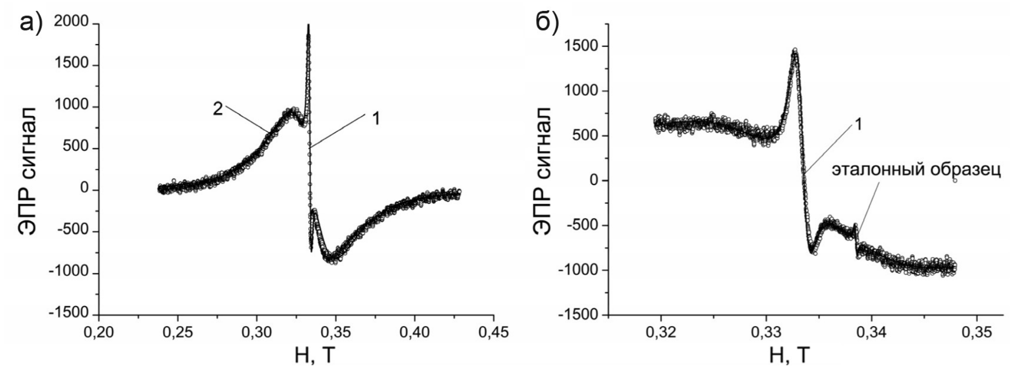


Рис. 7. ЭПР спектр смеси реакторного графита и пирита FeS_2 после выдержки в 5%-ном водном растворе H_2SO_4 в течение 24 часов: весь спектр, где сигнал 1 принадлежит графиту и сигнал 2 обусловлен образовавшейся смесью пирит + марказит (а), фрагмент спектра с сигналом 1 и сигналом эталонного образца (б)

ферромагнетизма (рис. 1, *в*, *г*), можно заключить что уширение вызвано суперпарамагнитными кластерами.

Широкий сигнал 2 обусловлен системой парамагнитных атомов, соседствующих с суперпарамагнитными кластерами. Весьма узкий сигнал 3 принадлежит парамагнитным спинам атомов Fe^{3+} (g-фактор = 2,0021) и Fe^{2+} (g-фактор = 2,0096) с малой концентрацией, удаленными от суперпарамагнитных кластеров.

Вблизи сигнала 3 виден второй узкий сигнал от эталонного образца MgO:Cr^{3+} с g-фактором 1,9797 (см. рис. 5, *б* и 6, *б*).

В обоих спектрах наблюдается слабый сигнал в поле H_{res} = 155 mT с g-фактором 4,4, связанный с запрещенным переходам второго порядка по микроволновому полю из-за поглощения двух фотонов.

2.2. Смесь графита, соединений железа и серной кислоты. Смешивание существенно меняет характер спектров (рис. 7, 8 и табл. 5). Ферромагнитное поглощение исчезает. Узкий сигнал 1 принадлежит графиту, а сигнал 2 обусловлен соединениями железа. Согласно Мессбауэровскому спектру (см. рис. 2), сигнал 2 на рис. 7, *а* получен от смеси пирит + марказит, превращенной

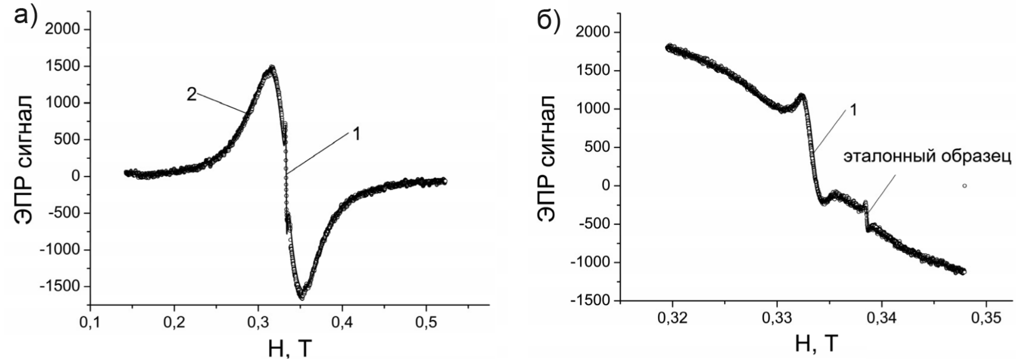


Рис. 8. ЭПР спектр смеси реакторного графита и сидерита $FeCO_3$ после выдержки в 5%-ном водном растворе H_2SO_4 в течение 24 часов: весь спектр, где сигнал 1 принадлежит графиту и сигнал 2 обусловлен превращенными соединениями железа (пирит + $FeSO_4 \times nH_2O$) (а), фрагмент спектра с сигналом 1 и сигналом от эталонного образца (б)

Таблица 5

Параметры ЭПР спектров и спиновые концентрации в смеси реакторного графита с соединениями железа и 5%-ным водным раствором H_2SO_4

Материал	Масса, г	Сигнал	g-фактор	ΔH, G	I/I_0, a. u.	N, 10^{20} спин/г
$C + FeS_2 + H_2SO_4$	0,01	1	2,0107	12,3	$1{,}9 \cdot 10^2$	0,19
		2	2,0071	200	$4{,}8 \cdot 10^4$	48
$C + FeCO_3 + H_2SO_4$	0,01	1	2,0104	15	$2{,}6 \cdot 10^2$	0,26
		2	2,0098	360	$5{,}3 \cdot 10^5$	530

из пирита в процессе выдержки в H_2SO_4 в течение 24 часов. На рис. 8, *а* он обусловлен смесью пирит + $FeSO_4 \times nH_2O$, превращенной из сидерита (см. рис. 3).

Как следует из сравнения рис. 5, *а*, 6, *а* с рис 7, *а*, 8, *а*, широкий сигнал 2 в спектрах соединений железа сдвинут к малым полям благодаря влиянию суперпарамагнитных кластеров.

Анализ полученных ЭПР спектров (см. табл. 4 и 5) позволяет сделать вывод о том, что смешивание графита и соединений железа в присутствии водного раствора серной кислоты усиливает парамагнитные сигналы и, соответственно, увеличивает спиновую концентрацию в графите в два раза в смеси с FeS_2 и в три раза в смеси с $FeCO_3$. Этот результат означает, что влияние соединений железа сводится к увеличению числа оборванных связей на атомах углерода.

3. Ионная масс спектрометрия

Спектры представлены на рис. 9–14. Из данных на рис. 9 и 10 следует, наличие соединений железа в ископаемом графите способствует выделению небольшого количества метана в процессе нагрева, в то время как дегазация метана из реакторного графита пренебрежимо мала.

Выдержка в водном растворе серной кислоты несколько интенсифицирует образование (рис. 11), по-видимому, благодаря увеличению содержания атомов водорода, что может быть оценено по количеству выделившегося водорода. Примечательной является идентичная температурная зависимость выделения метана и водорода.

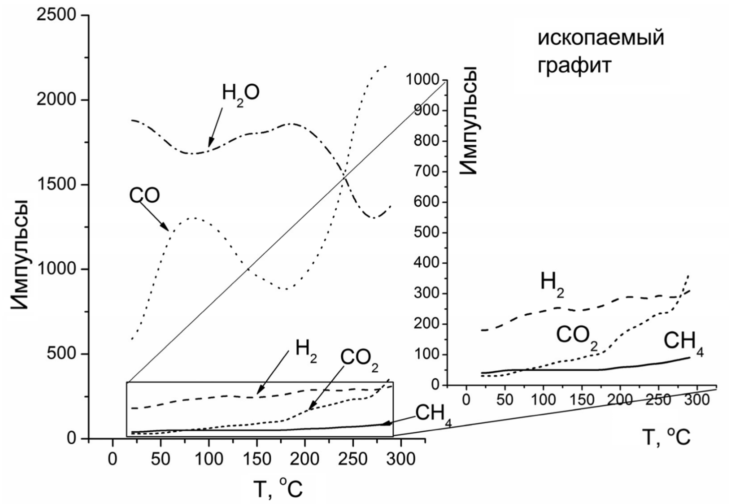


Рис. 9. Выделение газов из ископаемого графита при его нагреве. Максимум выделения приближается к 100 единицам массы

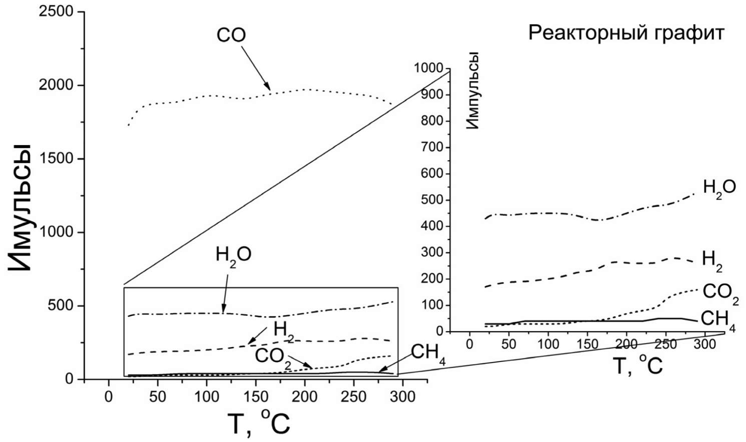


Рис. 10. Выделение газов из реакторного графита при его нагреве. Максимум выделения менее 50 единиц массы

Напротив, выдержка реакторного графита в серной кислоте не оказала влияния на выделение метана при последующем нагреве (рис. 12), причина чего несомненно связана с пренебрежимым содержанием железа.

Ионная масс спектрометрия смеси реакторного графита с соединениями железа и водным раствором серной кислоты позволяет сравнить вклад трехвалентного и двухвалентного железа на образование метана (рис. 13, 14).

Из сравнения данных на рис. 13 и 14 следует, что сидерит, содержащий двухвалентное железо, является более активным катализатором образования метана, что коррелирует с более высокой спиновой концентрацией в смеси графита с сидеритом в сравнении со смесью графит+пирит (табл. 5).

Как и в предыдущем случае, обращает внимание идентичная температурная зависимость выделения метана

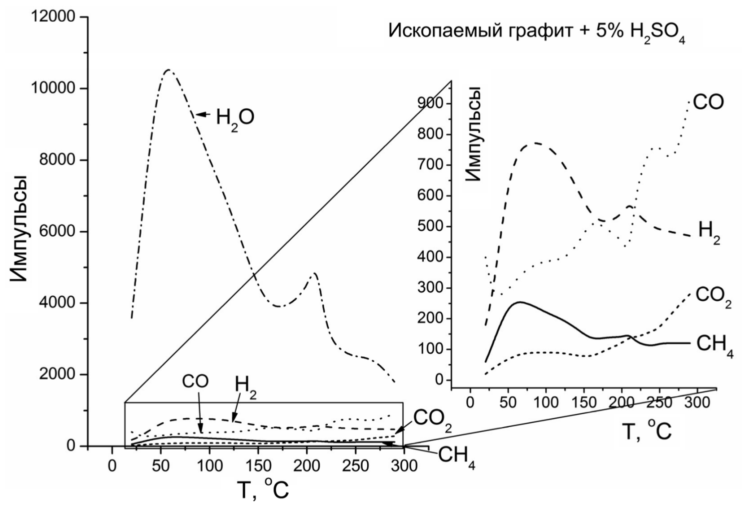


Рис. 11. Выделение газов из смеси ископаемого графита с 5%-ным водным раствором H_2SO_4 в процессе нагрева. Максимальное выделение метана (около 260 единиц массы) происходит при 65 °С. Температуры дегазации водорода и метана идентичны

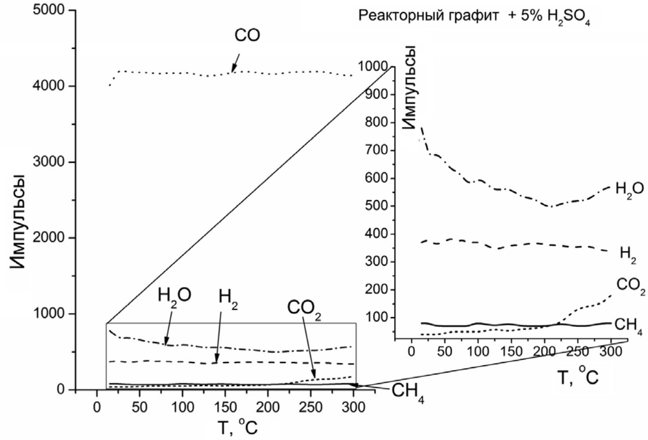


Рис. 12. Выделение газов из смеси реакторного графита с 5%-ным водным раствором H_2SO_4 в процессе нагрева. Выделение метана остается неизменным в температурной области от 30 до 300 °C (менее 50 единиц массы)

и водорода с максимумом при 140–150 °C. Нагрев до более высоких температур интенсифицирует выделение кислорода и окоси углерода CO_2.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные приводят к выводу, что механизм влияния железа на образование метана в угле заключается в повышении концентрации электронных спинов, т.е. увеличении числа оборванных связей на атомах углерода (см. обработку ЭПР спектров в табл. 4 и 5). Эти оборванные связи могут заполняться атомами водорода. Соединения двухвалентного железа более эффективны для этой цели в сравнении с таковыми трехвалентного железа.

Уместно заметить, что в сравнении с углем реакторный графит, используемый в настоящем исследовании, не содержит пор, в которых метан мог бы аккумулироваться в соответствии с общепринятой моделью формирования метана (см., напр., [6, 7]). Следовательно, полученные результаты согласуются с идеей [8] о метане не только в порах, но и в «твердом растворе угля», и позволяют интерпретировать экспериментальные данные [9, 10], где было показано, что угли с меньшим общим объемом пор содержат большее количество метана.

Основываясь на Мессбауэровских данных, представленных на рис. 2 и 3,

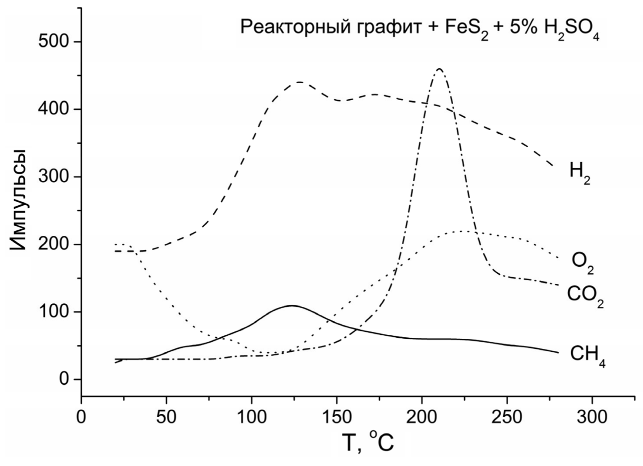


Рис. 13. Выделение газов из смеси реакторного графита с пиритом FeS_2 и 5%-ным водным раствором H_2SO_4 в процессе нагрева. Максимальное выделение метана (около 120 условных единиц) при 150 °C. Температуры дегазации водорода и метана идентичны

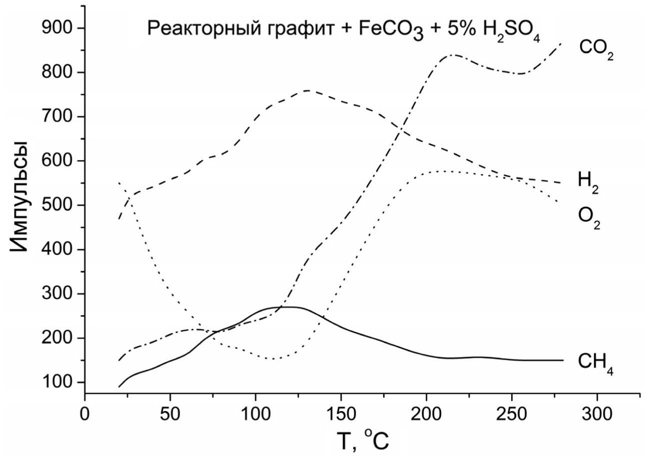


Рис. 14. Выделение газов из смеси реакторного графита с сидеритом $FeCO_3$ и 5%-ным водным раствором H_2SO_4 в процессе нагрева. Максимальное выделение метана (около 2700 условных единиц) при 140 °С. Температуры дегазации водорода и метана идентичны

можно предположить, что трехвалентный марказит является одним из конечных продуктов реакций, где соединения двух- и трехвалентного железа интенсифицируют процесс образования метана.

Выводы

1. Влияние соединений железа на структуру графита сводится к увеличению концентрации электронных спинов, т.е. образованию оборванных связей на атомах углерода.

2. Оба типа соединений, и двухвалентного и трехвалентного железа, являются катализаторами образования метана в угле в присутствии водорода. Однако эффективность двухвалентного железа существенно выше.

3. В процессе реакций образования метана пирит превращается в марказит, в то время как сидерит трансформируется в смесь марказита и сульфата железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Horita J., Berndt M.E.* Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions // Science. – 1995. – V. 285. P. 1055–7.

2. *Scott H.P., Hemley R.G., Mao H.* Generation of methane in the earth mantle: in situ high pressure-temperature measurements of carbonite reduction // Proc Natl Acad Sci. – 2004. – V. 101. – P. 14023–6.

3. *Medina J.C., Butala S.J., Bartholomew C.H, Lee M.L.* Iron-cathalized CO_2 formation as a mechanism for the coal-bed gas formation // Fuel. – 2000. – V. 79. – P. 89–3.

4. *Ульянова Е.В., Разумов О.Н., Скоблик А.П.* Железо и его связь с накоплением метана в углях // Физико-технические проблемы горного производства. – 2006. – № 9. – С. 20–31.

5. *Могильный Г.С., Скоблик А.П., Разумов О.Н., Гаврилюк В.Г., Ульянова Е.В.* Влияние соединений железа на структуру угля // Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. – Т. 31. – № 6. – С. 815–826.

6. *Clarkson C.R., Bustin R.M.* The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. 1. Isotherms and pore volume distributions // Fuel. – 1999. – V. 78. – P. 1333–44.

7. *Nodzenski A.* Sorption and desorption of gases (CH_4, CO_2) on hard coal and active carbon at elevated pressures // Fuel. – 1998. – V. 77. – P. 1243–6.

8. *Alexeyev A.D., Ayruni A.T., Vasyuchkov V.F., Zverev I.V., Sinolitsky V.V., Dolgova M.O., Etinger I.D.* A property of organical coal substance to form with gases metastable single phase systems like solid solutions. Diploma for discovery № A-016, Moscow: 1994.

9. *Alexeyev D.D., Ayruni A.T., Zverev I.V.* Decomposition of gas-coal solid solutions // Physical-Technical Problems of Exploitation of Mineral Deposits (in Russian). – 1994. – № 3. – P. 65–70.

10. *Skoblik A.P., Shanina B.D., Okulov S.M., Ulyanova E.V., Shpak A.P., Gavrilyuk V.G.* Effect of Iron Compounds on Hyperfine Interactions and Methane Formation in the Coal // Accepted for publication in J Appl Phys, – 2011. – V. 110. 013706–12 013706 (1–12). ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Гаврилюк Валентин Геннадиевич[1] – доктор технических наук, профессор, заведующий отделом, e-mail: gavr@imp.kiev.ua,
Скоблик Александр Петрович[1] – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник,
Колесник Вениамин Никитич[1] – ведущий инженер,
Шанина Белла Дмитриевна[2] – доктор физико-математических наук, профессор, ведущий сотрудник,
Кончиц Андрей Александрович[2] – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник,
Ульянова Екатерина Васильевна – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: ekaterina-ulyanova@yandex.ru, ИПКОН РАН,
[1] Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова (ИМФ им. Г.В. Курдюмова) НАН Украины,
[2] Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева (ИФП им. В.Е. Лашкарева) НАН Украины.

UDC 538.91:539.213.2-544.473-039.63-386

A MECHANISM FOR FORMATION OF COAL METHANE

Gavrilyuk V.G.[1], Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department, e-mail: gavr@imp.kiev.ua,
Skoblik A.P.[1], Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher,
Kolesnik V.N.[1], Leading Engineer,
Shanina B.D.[2], Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Leading Researcher,
Konchits A.A.[2], Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher,
Ulyanova E.V., Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher, e-mail: ekaterina-ulyanova@yandex.ru, Institute of Problems of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of Russian Academy of Sciences, 111020, Moscow, Russia,
[1] G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics N.A.S. Ukraine, Ukraine,
[2] V.E. Lashkarev Institute for Semiconductoir Physics N.A.S. Ukraine, Ukraine.

The mixture of reactor graphite, compounds of divalent (siderite $FeCO_3$) and trivalent (pyrite FeS_2) iron and 5% aqueous solution of H_2SO_4 as the source of hydrogen used to simulate the formation of methane in coal. Iron compounds were identified by Mцssbauer spectroscopy. Using electron paramagnetic resonance is established that both compounds increase the concentration of electronic spins in graphite, i.e. contribute to the formation of dangling bonds on carbon atoms. However, the influence of siderite is significantly higher. Method ion mass spectrometry measured methane at low temperature heating of mixtures and found that the presence of iron compounds intensifies the formation of methane in coal and ferrous iron is a more effective catalyst for this process.

Key words: methane, graphite, siderite, pyrite, Mцssbauer spectroscopy, electron paramagnetic resonance, Ion mass spectrometry.

REFERENCES

1. Horita J., Berndt M.E. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*. 1995. V. 285. P. 1055–7.
2. Scott H.P., Hemley R.G., Mao H. Gene-ration of methane in the earth mantle: in situ high pressure-temperature measurements of carbonite reduction. *Proc Natl Acad Sci*. 2004. V. 101. P. 14023–6.
3. Medina J.C., Butala S.J., Bartholomew C.H, Lee M.L. Iron-cathalized CO_2 formation as a mechanism for the coal-bed gas formation. *Fuel*. 2000. V. 79. P. 89–3.
4. Ul'yanova E.V., Razumov O.N., Skoblik A.P. *Fiziko-tekhnicheskie problemy gornogo proizvodstva*. 2006, no 9, pp. 20–31.
5. Mogil'nyy G.S., Skoblik A.P., Razumov O.N., Gavrilyuk V.G., Ul'yanova E.V. *Metallofizika i noveyshie tekhnologii*. 2009, vol. 31, no 6, pp. 815–826.
6. Clarkson C.R., Bustin R.M. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. 1. Isotherms and pore volume distributions. *Fuel*. 1999. V. 78. P. 1333–44.
7. Nodzenski A. Sorption and desorption of gases (CH_4, CO_2) on hard coal and active carbon at elevated pressures. *Fuel*. 1998. V. 77. P. 1243–6.
8. Alexeyev A.D., Ayruni A.T., Vasyuchkov V.F., Zverev I.V., Sinolitsky V.V., Dolgova M.O., Etinger I.D. A property of organical coal substance to form with gases metastable single phase systems like solid solutions. *Diploma for discovery № A-016*, Moscow, 1994.
9. Alexeyev D.D., Ayruni A.T., Zverev I.V. Decomposition of gas-coal solid solutions. *Physical-Technical Problems of Exploitation of Mineral Deposits* (in Russian). 1994, no 3. P. 65–70.
10. Skoblik A.P., Shanina B.D., Okulov S.M., Ulyanova E.V., Shpak A.P., Gavrilyuk V.G. Effect of Iron Compounds on Hyperfine Interactions and Methane Formation in the Coal. *Accepted for publication in J Appl Phys*, 2011. V. 110. 013706-12 013706 (1–12).