

ГЕОМЕХАНИКА

УДК 544.032.76

ВКЛАД МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В НАКОПЛЕНИЕ И УДЕРЖАНИЕ МЕТАНА В УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ

В. Н. Захаров, Е. В. Ульянова, О. Н. Малинникова

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: ulyanova_e@ipkonran.ru, malinnikova_o@ipkonran.ru,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Проведенные исследования показали, что газонасыщенность угля в призабойной зоне пласта пропорциональна содержанию пирита в угле, которое рассчитывалось по определенному на РФ-спектрометре содержанию железа и серы в этом угле. Полученные результаты подтверждают гипотезу образования метана в угле при восстановлении оксидов углерода в присутствии железосодержащих минералов, в частности пирита и воды, и объясняют различное содержание метана в углях одной стадии метаморфизма. Полученная обратно пропорциональная связь газонасыщенности угля в призабойной зоне пласта с сорбционной поверхностью угля позволяет предположить, что основной объем газов, накопленный в угольных пластах, сосредоточивается в “твердом растворе” и закрытой пористости, т. е. непосредственно в структуре угля, из-за чего он сложнее и дольше извлекается из угля, чем находящийся в открытых порах и трещинах метан, быстро покидающий уголь в призабойной зоне.

Угольный пласт, газонасыщенность, призабойная зона, пирит, сорбционная поверхность

DOI: 10.15372/FTPRPI20230501

Состояние промышленной безопасности на угольных шахтах Кузбасса при ведении подземных горных работ во многом зависит от прогноза возможных газодинамических явлений и газовыделения в горные выработки. Из 40 действующих в Кузбассе угольных шахт 8 относятся к третьей категории по метану; 26 шахт — сверхкатегорные. Если в 2020 г. на шахтах Кузбасса зарегистрировано десять случаев смертельного травматизма горняков, где гибель шестерых произошла из-за плохой работы транспорта, демонтажа/монтажа оборудования и обрушений, то в 2021 г. все смертельные травмы были вызваны только действием динамических явлений. Так что если с травматизмом, вызванным техническими причинами, удастся справиться, то урон от динамических явлений (по четыре случая в 2020 и 2021 г.) по-прежнему остается весомым.

Несмотря на имеющиеся технологии и методы борьбы с динамическими явлениями, точность прогнозов и надежность мер их предотвращения недостаточны при применении современных темпов ведения проходческих и очистных работ. Возможно, это обусловлено тем, что при прогнозе контролировались статистически взаимосвязанные следствия, в то время как физиче-

ские первопричины явлений все еще не установлены [1–3]. Это происходит из-за сложности учета большого количества взаимодействующих факторов, определяющих кинетику горных процессов, и в значительной мере от неоднородности структуры угля на микроуровне и сорбционных центров, находящихся непосредственно в структуре угля [4].

Цель настоящей работы — определение связи минеральных включений в угле с его газосодержанием и кинетикой газовыделения для более точного прогнозирования мест возможных скоплений метана в угольных пластах и расчетов газовыделений в горные выработки при ведении подземных горных работ.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

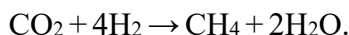
Природа происхождения газов, содержащихся в угленосных отложениях, окончательно не установлена. Предполагается, что метан — основной газ среди газов угольных месторождений (60–98 %), образовался в процессе генезиса при биохимическом разложении растительного вещества, а также из газов, оставшихся частично от торфяной стадии образования [5]. Эти процессы происходили при попеременно сменяющихся аэробных и анаэробных условиях. При этом считается, что газ угольных месторождений не претерпел существенных изменений в течение многих миллионов лет и находится в угле преимущественно в связанном состоянии [1, 5]. Основными параметрами, определяющими количество связанного метана в угле, являются давление и температура, зависящие в основном от глубины залегания пласта, а общее количество адсорбированного газа определяется количеством и размером пор, которые зависят от степени метаморфизма угля. Однако эксперименты, воспроизводящие в лабораторных условиях метаморфизм керогенов, показали, что состав газовых продуктов, полученных при термолизе как в сухих, так и во влажных условиях, не соответствует составу природного газа [6–9].

Другой, не менее распространенной моделью происхождения угольного метана, является сорбционная модель. В соответствии с этой моделью в процессе дегазации мантии интенсивные потоки мантийных газов — водород, метан и другие газы, достигающие угольных пластов, сорбировались порами и трещинами угля. Рост сорбционной способности углей возрастал с повышением степени метаморфизма в процессе преобразования угольного вещества. Насыщение угленосной толщи путем сорбции экзогенных газов также происходило в далеком историческом периоде [10–15].

К концу XX началу XXI в. появились работы, указывающие на возможность абиогенного образования метана на катализаторах в угле. В фундаментальном исследовании Д. Д. Райса [16] и в [4] на основании измерений изотопного состава углерода показано, что большинство угольных бассейнов США и Европы содержат газ более позднего происхождения, не связанного с метаморфизмом угля, которое в [16] охарактеризовано как абиогенное или термогенное. Биогенный газ преобладает на небольших глубинах (до 500 м), а на средних глубинах обычно выделяется смесь биогенного и термогенного газов. Выводы работ указывают на возможное образование части метана в недавние времена, не связанные с метаморфизмом углей.

В [4, 16–19] рассмотрено каталитическое действие железосодержащих глин в процессах абиогенного образования метана, а железо — наиболее распространенный металл, содержащийся в угольном веществе, преимущественно в виде пирита FeS_2 . Высокодисперсные железосодержащие минералы обнаруживаются в угольных пластах в достаточно больших концентрациях от 1 % Fe и выше [17]. Железо обнаруживается в угле также в форме карбонатов типа сидерита FeCO_3 , розенита $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, мелантерита $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [16] и слюдоподобных глинистых минералов, содержащих железо (иллит); органически связанного железа и железа, связанного с карбоксильными группами [19–23].

В [17] описан эксперимент, где оксид железа Fe_2O_3 является катализатором образования метана при гидрировании углекислого газа CO_2 в присутствии воды [17]:



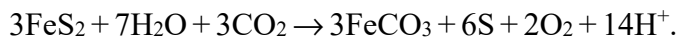
Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что около 6 % от исходного соединения (Fe_2O_3) превратилось в чистый металл и участвовало в эксперименте:



Этой малой доли металлического железа оказалось достаточно для генерации метана со скоростями, значительными в геологических масштабах времени. В процессе эксперимента метан, как и монооксид углерода, этан, пропан и вода, обнаружен уже после 1 ч выдержки при температуре 192 °С [17]. Установленная реакция гидрирования CO_2 в таких условиях порождает метан и легкие углеводороды с составом, близким к природному газу, и содержанием метана свыше 90 %. Обязательное условие протекания реакции — присутствие воды. В контрольных экспериментах без железосодержащего катализатора метан не обнаружен. Это подтверждает предположение, что ключевой момент в образовании природного газа — присутствие железа как катализатора.

Учитывая протяженность геологических эпох (10^6 – 10^7 лет) и полученную скорость образования метана, рассмотрим гипотезу в качестве основного механизма возникновения природного газа в угольных пластах [17]. Слабым местом этой гипотезы считается недостаток присутствия в угольной системе свободного водорода, количество которого в составе угольного газа не более 0.3 %. Термическое расщепление всегда присутствующей в угле воды возможно только в состоянии пара при температурах не ниже 150–300 °С. Поступление свободного водорода из недр земной коры по тектоническим разломам является спорным.

В этом плане интересно существование реакции окисления сульфида железа (пирита) в присутствии воды, которая происходит с выделением достаточно большого количества водорода:



Тем более следует учитывать, что наиболее распространенный железосодержащий минерал в угле — именно пирит FeS_2 .

В пользу гипотезы образования абиогенного метана свидетельствует и то, что специалистами горнодобывающей промышленности США, непосредственно работающими с базами данных по метанодобывающим скважинам и геологией бассейнов, отмечается, что производительность скважин по добыче угольного метана (как пиковая, так и начальная) не коррелирует ни с мощностью пластов, ни с глубиной их залегания, ни с расстоянием между скважинами (площадью дренажа), ни с временем с момента ее запуска. Однако она коррелирует с содержанием серы в угле, количество которой контролировалось [13–15].

В связи с этим проблема кинетики горных процессов приобретает особую актуальность. Однозначных представлений о том, почему угли в пределах одной марки, но разных пластов или даже в пределах пласта отличаются разным содержанием газа и сорбционными характеристиками, все еще нет.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Газовыделения в выработки при разрушении и транспортировке угля зависят от газонасыщенности призабойной зоны пласта, так как уголь вблизи обнажения, несмотря на предварительную и естественную дегазацию, все еще содержит довольно большое количество газа, зависящее от свойств самого угля [24–26].

Для ответа на вопрос, с какими параметрами угольного вещества наиболее связана газоносность призабойных зон, проведены исследования содержания газа в углях ряда шахт Кузбасса. Информация о газоносности угля в призабойной зоне пластов в отрабатываемых очистных и проходческих забоях в непосредственной близости от их обнажения получена с использованием методики, разработанной в ИПКОН РАН [27]. На этих же угольных образцах определялись: технический анализ угля, площадь поверхности пор (сорбционной поверхности), количество железа и серы, входящих в состав минеральных включений.

Определение общей сорбционной поверхности образцов углей осуществлялось на приборе AUTOSORB-1 фирмы Quantachrome Instruments в диапазоне парциальных давлений азота 0.001 – 0.9995 атм. По полученным данным рассчитывалась площадь поверхности адсорбента многоточечным методом БЭТ. Метод БЭТ позволяет определять площадь поверхности пор с точностью до 10 % при наличии пор в образцах более 1 м²/г. Технические характеристики образцов углей получены на термогравиметрическом анализаторе TGA-701 фирмы Лесо. Сравнение данных технического анализа (V^{daf} — выход летучих, A^d — зольность, W — влажность угля), вычисленных по ГОСТ Р 55660-2013, и сорбционных исследований ($S_{\text{пор}}$ — сорбционная поверхность), выполненных на установке AUTOSORB-1, с газоносностью угля в призабойной зоне пласта Q представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Результаты технического анализа, площади сорбционной поверхности и газоносности угля в призабойной зоне пласта, %

Номер образца	Место отбора проб, шахта, пласт		Дата отбора	Q , м ³ /т	$S_{\text{сорб}}$, м ² /г	V^{daf}	A^d	W
213	ш. Имени Кирова, пл. Поленовский	Проходка	22.03.19	11.3	0.29	38.7	2.5	1.9
220		Выработка КП 25-97	03.04.19	11.2	0.60	41.7	3.0	1.5
233		Лава 25-97	14.05.20	9.4	0.41	39.3	3.7	2.3
235		Путевой штрек 25-04	28.05.20	10.6	0.32	37.7	4.9	2.5
236		ВП 25-98	28.05.20	7.6	0.30	39.3	3.9	2.2
237		ВП 25-98, люковая печь 15	28.05.20	7.6	0.41	37.4	4.5	2.3
272		Лава 25-98, КШ	25.11.21	7.6	0.40	38.6	3.5	1.3
250		ППШ 25-04, МТ 1237+33 м	28.05.20	1.4	1.31	31.2	4.0	2.5
243	ш. Имени Кирова, пл. Болдыревский	КШ	06.08.20	9.1	0.46	31.2	4.0	2.5
253		ЦМКШ, 24-03 МТ 1491	22.09.20	9.1	0.47	39.5	3.7	2.2
256		Лава 24-63, ВШ 24-63	08.04.21	9.4	0.35	38.7	2.7	1.9
256а		Лава 24-63	30.04.21	8.7	0.36	38.3	2.8	1.8
261		24-64 КП, МТ1530 +100 м	24.06.21	10.3	0.38	38.0	4.6	1.3
268		Лава 24-63, КШ 24-63	28.10.21	8.6	0.58	37.7	3.7	1.5
252	ш. Комсомолец, пл. Толмачевский	Вентиляционный штрек 1849	28.09.20	10.8	0.27	35.9	3.4	2.1
255	ш. Имени Рубана, пл. Полысаевский-2	Путевой штрек 809	18.02.21	6.6	0.56	41.3	1.3	3.9
248		участок Благодатный	23.12.20	3.2	1.01	40.3	6.4	3.4
214		Лава	22.03.19	1.3	0.94	40.0	1.2	4.4
234			21.05.20	1.3	1.36	37.7	1.9	6.3
221		Лава 814	15.05.19	3.8	1.25	38.5	11.3	4.2
249	ш. Имени 7 ноября – Новая, пл. Сычевский	Вентиляционный штрек 26-8,	13.11.20	1.7	0.67	38.3	3.7	3.1
257		Вентиляционный штрек 26-8	30.07.20	2.4	1.42	37.4	2.3	3.9

Для образцов углей, показавших значения $S_{\text{сорб}} < 1 \text{ м}^2/\text{г}$, исследования проводились на трех и более образцах. После этого для них рассчитывалась погрешность, которая составила около 15 %. Несмотря на невысокую точность определения $S_{\text{сорб}}$, общий тренд изменения газонасыщенности призабойной зоны пласта в зависимости от $S_{\text{сорб}}$ хорошо просматривается (рис. 1).

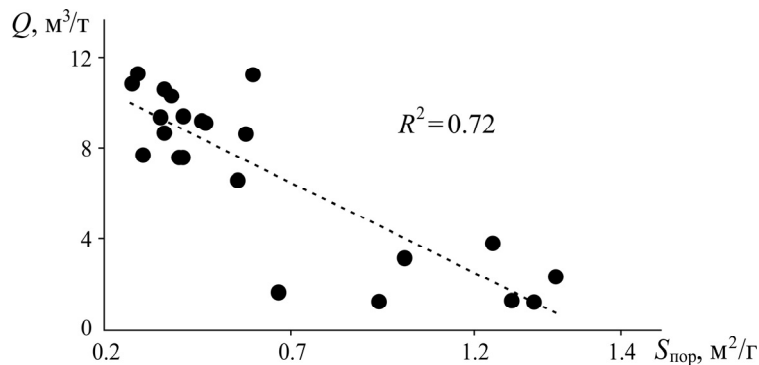


Рис. 1. Корреляция между общей сорбционной поверхностью образцов углей $S_{\text{пор}}$ и газонасыщенностью призабойной зоны пласта Q

Установлено, что угли с большой сорбционной поверхностью (выделено курсивом в табл. 1) содержат меньшее количество газа в призабойной зоне пласта, в то время как углям с большим содержанием газа (выделено жирным шрифтом) соответствуют меньшие значения $S_{\text{пор}}$. Наличие подобного тренда предполагает два вывода: во-первых, угли с меньшей общей сорбционной поверхностью менее проницаемы, поэтому дегазация газа в призабойной зоне происходит с меньшей скоростью; во-вторых, метан, содержащийся в угле, удерживается не только открытыми порами, а вероятнее всего, самой угольной структурой.

Для исследуемых углей определялся элементный состав минеральных включений на рентгенофлуоресцентном (РФ) спектрометре фирмы Olympus XRF серии X-5000. Полученные зависимости показали (рис. 2), что общий тренд увеличения количества железа и серы коррелирует с увеличением количества метана, хотя коэффициент корреляции небольшой ($R^2 \approx 0.5$).

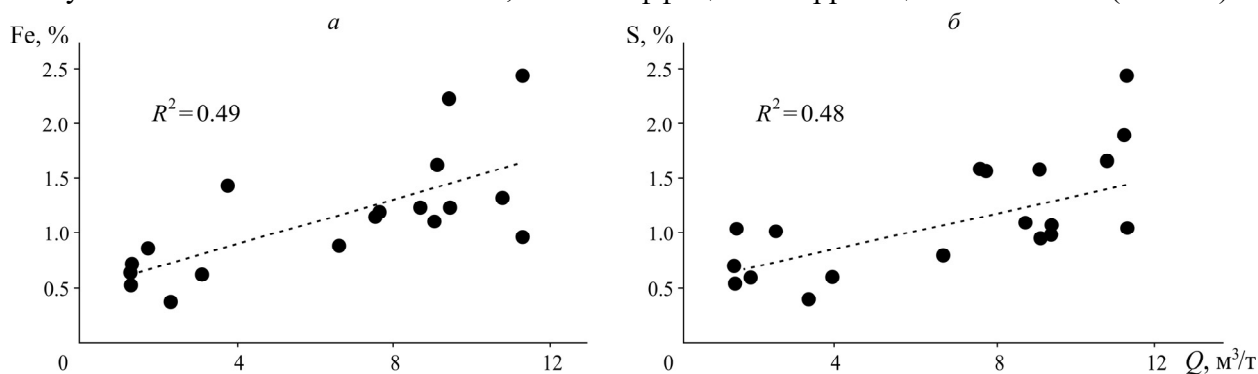


Рис. 2. Корреляция между газонасыщенностью призабойной зоны пластов и содержанием железа (а) и серы (б) — минеральных составляющих, содержащихся в углях

Учитывая, что пирит является одним из наиболее распространенных минералов, находящихся в угле, количество железа и серы, определенное на РФ-спектрометре, пересчитано на возможное их содержание в пирите в стехиометрическом соотношении формулы FeS_2 . Принимая во внимание, что один моль пирита содержит 57 г/моль железа и 64 г/моль серы, составлялась пропорция с полученными на РФ-спектрометре значениями железа и серы. Результаты расчета представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. Общее количество железа и серы и возможное содержание пирита в углях с разной остаточной газоносностью, %

Номер образца	Q , м ³ /т	Общее содержание Fe	Возможное содержание в пирите Fe	Общее содержание S	Возможное содержание в пирите S	Возможное содержание пирита FeS ₂
213	11.30	0.97	0.95	1.06	1.06	2.00
220	11.20	2.44	1.69	1.90	1.90	3.59
233	9.40	2.24	0.89	1.00	1.00	1.89
236	7.60	1.17	1.17	1.59	1.31	2.48
237	7.60	1.19	1.19	1.58	1.34	2.53
250	1.34	0.54	0.54	1.03	0.61	1.15
243	9.10	1.63	0.86	0.96	0.96	1.82
253	9.10	1.12	1.12	1.59	1.26	2.38
256	9.40	1.24	0.98	1.08	1.08	2.05
256a	8.70	1.25	0.98	1.10	1.10	2.08
252	10.80	1.32	1.32	1.67	1.48	2.80
255	6.60	0.89	0.72	0.81	0.81	1.53
248	3.16	0.62	0.37	0.41	0.41	0.78
214	1.30	0.62	0.49	0.55	0.55	1.04
234	1.30	0.71	0.62	0.70	0.70	1.32
221	3.80	1.45	0.53	0.60	0.60	1.13
249	1.70	0.87	0.53	0.60	0.60	1.13
257	2.30	0.38	0.38	1.03	0.43	0.81

На рис. 3. приведены корреляционные соотношения между газоносностью призабойной зоны пластов и количеством железа и серы, входящих в состав пирита.

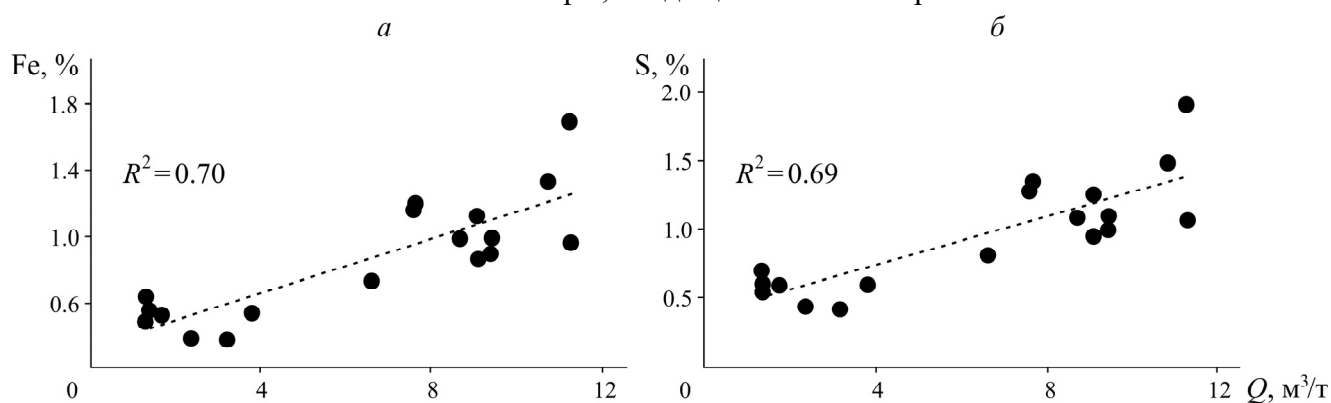


Рис. 3. Корреляция между газоносностью призабойной зоны пластов и содержанием железа (а) и серы (б), входящих в состав пирита

Данные на рис. 3 показывают наличие четкой связи между количеством метана в призабойной зоне и рассчитанными значениями железа и серы. Учитывая, что рассчитанные значения железа и серы предположительно входят в состав пирита, можем оценить количество пирита в угле. На рис. 4 представлена корреляционная зависимость между максимально возможным количеством пирита в угле и газоносностью призабойной зоны пластов.

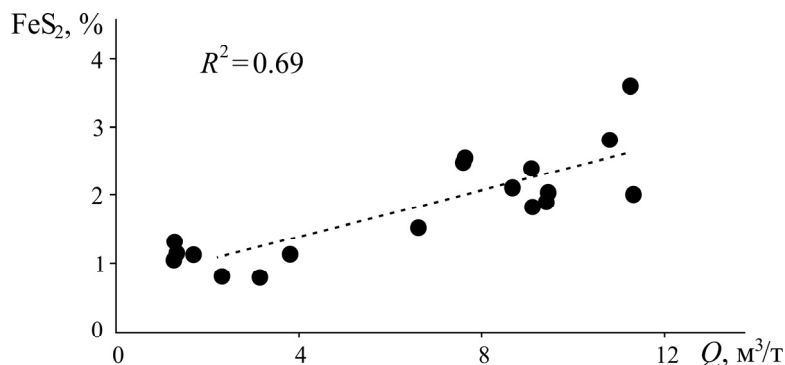


Рис. 4. Корреляция между газоносностью призабойной зоны пласта Q и содержанием пирита в составе минеральной составляющей угля

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что железосодержащие включения, и особенно пирит, играют достаточно важную роль в газонасыщенности угольных пластов. На это указывает полученная зависимость между количеством пирита в угле и содержанием в нем метана. Метана больше в том угле, который содержит больше пирита.

В [28, 29] продемонстрирована возможность образования метана в угле и графите в присутствии железосодержащих соединений. Описание реакции окисления пирита FeS_2 , объясняющее появление свободного водорода в углях, и реакции восстановления углекислого газа до метана, приведенное в [30, 31], показывает путь образования метана в угольном пласте. Эксперименты, выполненные в [28], обнаруживают выделение водорода из образцов углей в присутствии двухвалентных железных катализаторов даже при нагреве до 50–60 °С. Учитывая, что среднее содержание железа в углях близко к 1 %, можно сделать вывод о том, что каталитическое действие минералов вносит свой вклад в образование газообразных углеводородов.

Полученная обратно пропорциональная связь газонасыщенности призабойной зоны угольных пластов от сорбционной поверхности угля позволяет предположить, что основной объем газов, накопленный в угольных пластах, сосредоточивается в “твердом растворе” и закрытой пористости [3–5]. Доказательством служит тот факт, что природные угли марок К и Ж, обладая минимальным объемом открытых пор (по сравнению с остальными марками) могут содержать метан до 35 м³/т. Кроме того, метан, находящийся в “твердом растворе” и закрытой пористости, т. е. непосредственно в структуре угля, сложнее и дольше извлекается из угля, чем метан, находящийся в открытых порах и трещинах. Поэтому уголь с высокой сорбционной поверхностью содержит меньше метана в призабойной зоне.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования косвенно подтверждают гипотезу генерации метана в угле в реакциях с каталитическим участием соединений железа в присутствии воды, т. е. образование метана, не являющегося непосредственно результатом процесса метаморфизма угля. Способность угля призабойной зоны накапливать и удерживать метан скорее всего определяется не сорбционной поверхностью угля, а зависит от его микроструктуры и минеральных включений. Нахождение пирита в угле указывает на повышение газоносности угля, что необходимо учитывать при прогнозе газовыделения в очистные и подготовительные выработки,

для предотвращения аварий, связанных с загазованностью и газодинамическими явлениями в угольных шахтах, а также при определении мест повышенной газоносности угля при предварительной дегазации угольных пластов.

Авторы выражают благодарность сотруднице ИПКОН РАН И. В. Куниловой за полезное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев Ю. М., Айруни А. Т., Куликов Е. Ю. Физико-химические процессы при добыче полезных ископаемых и их влияние на состояние окружающей среды. — М.: АГН, 2002. — 270 с.
2. Ходот В. В., Яновская М. Ф., Перемыслер В. С. Физико-химия газодинамических явлений в шахтах. — М.: Наука, 1978. — 139 с.
3. Петухов И. М., Линьков А. М. Механика горных ударов и выбросов. — М.: Недра, 1983. — 280 с.
4. Алексеев А., Ульянова Е., Разумов О., Канин В., Скоблик А., Тараник А. Природа шахтного метана // Energyonline. — 2010. — № 1 (2). — С. 1–17.
5. Основы геологии горючих ископаемых: сб. для вузов / В. В. Семенович, И. В. Высоцкий, Ю. Н. Коргатина и др. — М.: Недра, 1987. — 396 с.
6. Tannenbaum E. and Kaplan I. R. Low M (sub r) hydrocarbons generated during hydrous and dry pyrolysis of kerogen, Nature, 1985, Vol. 317. — P. 708–709.
7. Shock E. L. Catalysing methane production, Nature, 1994, Vol. 368. — P. 499–501.
8. Mango F. D., Hightower J. W., and James A. T. Role of transition-metal catalysis in the formation of natural gas, Nature, 1994, Vol. 368. — P. 536–538.
9. Price L. C. and Schoell M. Constraints on the origins of hydrocarbon gas from compositions of gases at their site of origin, Nature, 1995, Vol. 378. — P. 368–371.
10. Бакалдина А. П. Влияние вещественного состава углей на их метаноемкость и природную газоносность. Газоносность угольных бассейнов и месторождений СССР. — М.: Недра, 1980. — С. 102–123.
11. Фролков Г. Д., Фролков А. Г. К вопросу о генезисе угольного метана // Уголь. — 2005. — № 12. — С. 25–27.
12. Фролков Г. Д., Липчанский А. Ф., Фролков А. Г. О механохимической природе выделений угольного метана // Безопасность труда в пром-сти. — 2006. — № 7. — С. 50–53.
13. Soot P. M. Coalbed methane well production forecasting, SPE Papers, 1992, No. 24359. — P. 419–424.
14. Pashin J. C. Geologic heterogeneity and coalbed methane production — experience from the Black Warrior Basin, Selected presentations on coal-bed gas in the eastern United States / P. D. Warwick (ed.): U. S. Geological Survey Open-File Report, 2004. — P. 61–92.
15. Pashin J. C. Regional analysis of the Black Creek-Cobb coalbed-methane target interval, Black Warrior Basin, Alabama, Geological Survey of Alabama, Energy and Coastal Geology Division, Bulletin 145, Tuscaloosa, Alabama, Geological Survey of Alabama, 1991. — 137 p.
16. Rice D. D. Composition and origins of coalbed gas, AAPG Studies in Geology, 1993, No. 38. — P. 159–184.
17. Medina J. C., Butala S. J., Bartholomew C. H., and Lee M. L. Iron-catalyzed CO₂ hydrogenation as a mechanism for coalbed gas formation, Fuel, 2000, Vol. 79. — P. 89–93.
18. Skoblik A. P., Shanina B. D., Okulov S. M., Ulyanova E. V., Shpak A. P., and Gavriljuk V. G. Effect of iron compounds on hyperfine interactions and methane formation in the coal, J. Appl. Phys., 2011, Vol. 110. — 013706.

19. **Curtis A. and Palmer C.** Determination of twenty-nine elements in eight Argonne Premium Coal samples by instrumental neutron activation analysis, *Energy and Fuels*, 1990, Vol. 4. — P. 436–439.
20. **Huffman G. P. and Huggins F. E.** Mossbauer studies of coal and coke: quantitative phase identification and direct determination of pyritic and iron sulphide sulphur content, *Fuel*, 1978, Vol. 57. — P. 437–442.
21. **Taneja S. P. and Jones C. H. W.** Mossbauer studies of iron-bearing minerals in coal and coal ash, *Fuel*, 1984, Vol. 63. — P. 695–702.
22. **Herod A. J., Gibb T. C., Herod A. A., Xu B., Zhang S., and Kandiyoti R.** Iron complexes by Mössbauer spectroscopy in extracts from Point of Ayr coal, *Fuel*, 1996, Vol. 75. — P. 437–442.
23. **Qiaojing Zhao, Shenjun Qin, Wenchao Shen, and Yuzhuang Sun.** Significant influence of different sulfur forms on Sulfur-containing polycyclic aromatic ompound formation in high-sulfur coals, *Fuel*, 2023, Vol. 332. — 126019.
24. **Забурдяев В. С.** Метанообильные шахты: газоносность, метановыделение, дегазация // Безопасность труда в пром-сти. — 2012. — № 11. — С. 28–32.
25. **Забурдяев В. С.** Выделение метана из отбитого в очистном забое угля // Безопасность труда в пром-сти. — 2019. — № 11. — С. 13–17.
26. **Малинникова О. Н., Ульянова Е. В., Харченко А. В., Пашичев Б. Н.** Влияние микроструктуры угля на газонасыщенность призабойной зоны // ФТПРПИ. — 2020. — № 3. — С. 25–33.
27. **Руководство по безопасности.** Рекомендации по определению газоносности угольных пластов. — М.: НТЦ ПБ, 2017. — Сер. 5. — Вып. 48. — 44 с.
28. **Razumov O. N., Kolesnik V. N., Gripachevski A. N., at al.** Iron in coals of Donetsk pool, Mössbauer spectroscopy and its applications (XI ICMSA): Abstracts Int. Conf., June 1–6, 2009, Ekaterinburg, Russia. — P. 156.
29. **Skoblik A. P., Shanina B. D., Kolesnik V. N., Konchits A. A., and Gavriljuk V. G.** A modeling for effect of iron compounds on methane formation in the coal, *Fuel*, 2012, Vol. 98. — P. 124–130.
30. **Yardley B.** *Frontiers in Geofluids*, Hoboken, N. Y., Wiley-Blackwell, 2010. — 328 p.
31. **Fischer F. and Tropsch H. I.** Preparation of synthetic oil mixtures (synthol) from carbon monoxide and hydrogen, *Brennstoff-Chem*, 1923, Vol. 4. — P. 276–285.

Поступила в редакцию 11/VIII 2023

После доработки 10/IX 2023

Принята к публикации 15/IX 2023