

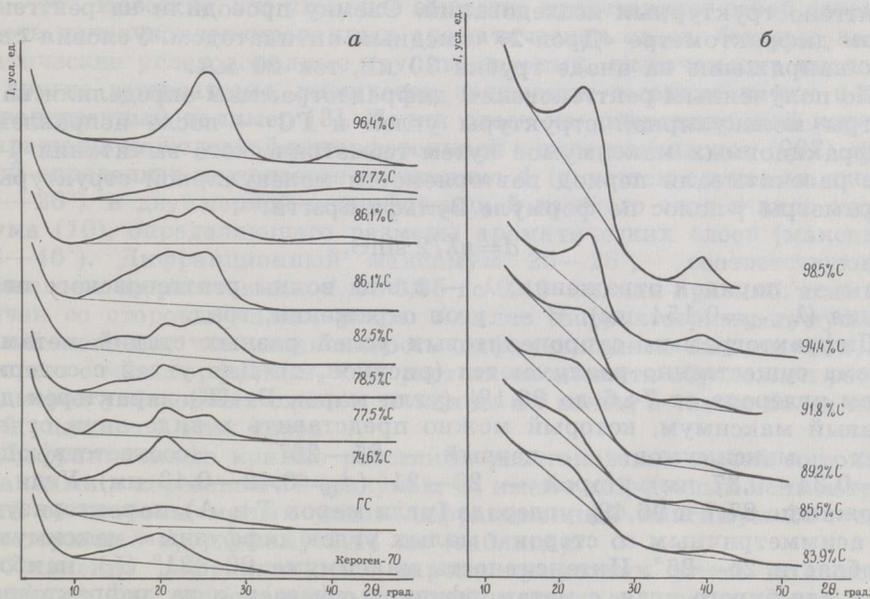
В. И. САРАНЧУК, С. М. КРЫПИНА, К. Е. КОВАЛЕВ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА САПРОПЕЛИТОВЫХ УГЛЕЙ  
И ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Методом рентгеноструктурного анализа исследовали сапропелитовые угли ряда метаморфизма, прибалтийский горючий сланец и концентрат его ОВ — кероген-70. Как известно, горючие сланцы (ГС) имеют преимущественно сапропелитовую природу [1, 2], поэтому сравнение их молекулярной структуры со структурой сапропелитовых и изомертаморфных гумусовых углей весьма интересно.

Для исследования были отобраны угли разной стадии метаморфизма — от бурогоугольной до антрацитовый (таблица).\* В сапропелитовых углях микрокомпоненты, образованные остатками высших растений и простейших водорослей и продуктами их разложения, распределены равномерно. К микрокомпонентам из высших растений относятся аттринит, микринит и споринит; микрокомпонентами собственно сапропелитов являются кальгинит и тальгинит.

\* Образцы сапропелитовых углей, а также данные их петрографического и элементного анализов представлены О. В. Базаровой (Институт физико-органической химии и углеродной химии АН УССР).



Дифрактограммы горючих сланцев и сапропелитовых углей (а) и гумусовых углей (б) с различным содержанием углерода

# Характеристики исследованных углей, прибалтийского горючего сланца и

Марка угля	Элементный анализ,			Н/С	Петрографический анализ.				
	% на <i>daf</i>				Vt	F	L	Альгинит	
	С	Н	O+N					каль-цит с гимикс-тинитом	таль-нит
Сапропелит									
Б	74,6	8,6	13,6	0,115	8	1	2	5	83
Д	77,5	6,2	14,8	0,080	12	10	22	43	23
Д	78,5	6,0	11,7	0,076	42	4	6	44	1
Г	82,5	5,7	10,8	0,069	39	7	10	44	—
ГЖ	86,1	6,3	6,3	0,073	54	8	35	—	3
Ж	86,1	4,9	7,9	0,057	56	8	7	21	3
Т	87,7	4,0	2,5	0,047	85	4	Не	видны	
А	96,4	1,4	0,3	0,015	93	4	Не	видны	
Гумусовый уголь									
Г	83,9	5,3	1,8	0,063	—	—	—	—	—
ГЖ	85,5	5,2	1,7	0,061	78	16	6	—	—
Ж	89,2	4,8	2,1	0,054	88	8	4	—	—
Ж	91,8	4,8	1,9	0,052	94	6	—	—	—
Т;А	94,4	2,1	1,2	0,022	94	6	—	—	—
А	98,5	0,9	0,6	0,009	—	—	—	—	—
Горючий сланец									
—	76,4	9,4	12,7	0,123	—	—	—	—	—
Кероген									
—	79,0	9,7	9,5	0,123	—	—	—	—	—

Образцы углей и ГС измельчали до крупности 0,1 мм, из полученных порошков готовили таблетки (диаметр 10, толщина 1 мм) для рентгеноструктурных исследований. Съемку проводили на рентгеновском дифрактометре «Дрон-2» с медным антикатодом. Условия съемки: напряжение на аноде трубки 30 кВ, ток 20 мА.

По полученным рентгеновским дифрактограммам определяли параметры молекулярной структуры углей и ГС — после исправления дифракционных максимумов путем геометрического вычитания  $\gamma$ -полос рассчитывали период повторяемости молекулярной структуры и параметры  $\gamma$ -полос по формуле Вульфа-Брэгга:

$$d = n\lambda / 2 \sin \Theta,$$

где  $n$  — порядок отражения;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154$  нм);  $\Theta$  — угол отражения, град.

Дифрактограммы сапропелитовых углей разных стадий метаморфизма существенно различаются (рисунок, а). Для углей с содержанием углерода от 74,6 до 86,1% (угли марок Б—Ж) характерен двуглавый максимум, который можно представить в виде двух отдельных максимумов: первый — 25—26° (соответствующий  $d_I = 0,34—0,37$  нм), второй — 20—21° ( $d_{II} = 0,42—0,43$  нм). Угли, содержащие 87,7 и 96,4% углерода (угли марок Т и А), характеризуются асимметричным со стороны малых углов диффузным максимумом в области 25—26°. Интенсивность максимума 20—21° ( $I_{II}$ ), наибольшая для бурого угля, с метаморфизмом убывает, и на дифрактограммах углей с содержанием углерода более 86,1% его уже не видно. Интенсивность максимума 25—26° ( $I_I$ ) имеет тенденцию к росту с метаморфизмом.

## Параметры молекулярной структуры

$2\theta$ , град.	$d_1$ , нм	$2\theta$ , град.	$d_{11}$ , нм	$2\theta$ , град.	$d_{\gamma,1}$ , нм	$2\theta$ , град.	$d_{\gamma,2}$ , нм	$2\theta$ , град.	$d_{\gamma,3}$ , нм	$2\theta_{10}$ , град.	$I_c/I_r$
26,0	0,342	20,6	0,431	15,0	0,590	—	—	—	—	—	4,44
25,5	0,349	20,6	0,431	15,0	0,590	—	—	—	—	—	1,14
25,5	0,349	20,6	0,431	15,5	0,571	12,0	0,737	—	—	—	1,00
25,5	0,349	20,6	0,431	16,0	0,553	12,0	0,737	—	—	—	0,88
25,0	0,356	20,5	0,433	16,4	0,540	13,0	0,680	—	—	—	0,72
25,0	0,356	20,5	0,433	16,4	0,540	13,0	0,680	—	—	41,5	0,45
26,0	0,342	20,5	0,433	16,4	0,540	13,6	0,650	—	—	41,5	0,24
25,5	0,349	21,0	0,422	18,0	0,492	15,0	0,590	13	0,680	41,5	0,16
22,5	0,395	—	—	17,5	0,506	15,0	0,590	—	—	46	—
22,5	0,395	—	—	18,5	0,479	15,5	0,571	—	—	46	—
24,0	0,370	—	—	19,0	0,467	15,5	0,571	—	—	44	—
25,0	0,356	—	—	20,0	0,443	16,0	0,553	—	—	44	—
25,5	0,349	—	—	21,5	0,413	17,0	0,521	—	—	44	—
25,5	0,349	—	—	21,5	0,413	17,0	0,521	—	—	44	—
—	—	20,0	0,443	15,0	0,590	—	—	—	—	—	—
—	—	20,0	0,443	15,0	0,590	—	—	—	—	—	—

Рассеяние рентгеновских лучей гумусовыми углями (рисунок, б) характеризуется двумя дифракционными максимумами — 22—26° и 43—46°. Известно, что угольное вещество представляет собой совокупность пачек конденсированных ароматических слоев, боковые неароматические углеводородные группы которых, включающие кислород и другие гетероатомы, химически связывают соседние пачки в пространственный полимер [3]. Пачки слоев на дифракционной картине выражены межслоевой интерференцией в виде максимума (002), который определяет межслоевое расстояние  $d_1$  (в нашем случае максимум 25—26°), и двухмерной интерференцией каждого слоя в виде максимума (10), определяющего размеры ароматических слоев (максимум 43—46°). Дифракционный максимум 25—26°, соответствующий межслоевому расстоянию  $d_1$  от 0,35 до 0,40 нм, как правило, асимметричен со стороны малых углов. Анализ дифрактограмм гумусовых углей показал, что интенсивность дифракционных максимумов возрастает с метаморфизмом, т. е. рост интенсивности обусловлен ростом размеров углеродных слоев и толщины их пачек, а также более плотной упаковкой этих слоев.

Дифракционные кривые рассеяния рентгеновских лучей горючими сланцами и керогеном-70 (рисунок, а) имеют диффузный асимметричный со стороны малых углов дифракционный максимум 20°, соответствующий  $d_{11}$ , равному 0,44 нм (таблица).

Сравнение дифракционных картин гумусовых углей и изометаморфных им сапропелитовых углей позволило предположить, что максимумы 25—26° гумусовых и сапропелитовых углей имеют общую природу и в обоих случаях обусловлены молекулярной структурой, образованной остатками высших растений. Периоды ее повторяе-

мости близки: для сапропелитовых углей  $d_1$  равняется 0,34—0,36 нм, для гумусовых — 0,35—0,40 нм (см. таблицу). Отсутствие на дифрактограммах сапропелитовых углей марок Б—Ж (от 74,6% до 86,1% С) максимума 43—46°, характерного для гумусовых углей, предположительно, свидетельствует о том, что двухмерноупорядоченной молекулярной структуры в сапропелитовых углях этих марок нет. Сравнение же дифракционных максимумов сапропелитовых углей, ГС и керогена-70 показало, что максимумы 20—21° этих углей и 20° ГС и керогена-70 имеют единую природу, так как обусловлены молекулярной структурой, образованной микрокомпонентами собственно сапропелитов. Идентичность формы максимумов 20° ГС и бурого сапропелитового угля делает возможным утверждение о схожести их молекулярных структур.

Полученные данные подтверждают существенную зависимость молекулярной структуры сапропелитовых углей от их петрографического состава и степени метаморфизма. Действительно, дифракционную картину рассеяния рентгеновских лучей сапропелитовыми углями можно представить как рассеяние их собственно сапропелитовыми микрокомпонентами (максимум 20—21°) и микрокомпонентами гуматов (25—26°).

Так, на дифрактограмме бурого угля (74,6% С) с большим содержанием кальгинита и тальгинита (88%) наблюдается очень интенсивный дифракционный максимум 20,6°. Содержание же гуматов в этом угле очень мало, и они рассеяны по образцу, поэтому максимум 26° очень слабый, а отношение интенсивностей этих максимумов  $I_c/I_g$  равно 4,44. У образцов углей марок Д—Ж (от 77,5 до 86,1% С) доля сапропелитовой составляющей уменьшается (с 66 до 3%), а гумусовой — возрастает (с 44 до 71%). Это отражается на дифракционной картине: интенсивность  $I_c$  максимума 20—21° с метаморфизмом уменьшается, в то время как интенсивность  $I_g$  максимума 25—26° имеет тенденцию к росту; отношение  $I_c/I_g$  уменьшается от 1,14 до 0,45 (см. таблицу).

Судя по дифракционным картинам высокометаморфизованных углей (87,7 и 96,4% С), в этих углях сапропелитовых микрокомпонентов мало. Это согласуется с данными о петрографическом составе.

Асимметричность дифракционных максимумов со стороны малых углов позволила выделить еще ряд максимумов, называемых  $\gamma$ -полосами, которые, по мнению большинства исследователей, обусловлены статистически наиболее вероятными расстояниями между алифатическими фрагментами молекулярной структуры [4]. Так, в случае гумусовых углей  $\gamma$ -полосы обусловлены плотной упаковкой углеводородных цепей. Из таблицы видно, что дифракционные максимумы, характеризующие ближний порядок в ОВ сапропелитовых и гумусовых углей, имеют по две  $\gamma$ -полосы (исключение составляет сапропелитовый уголь марки А). Интенсивность  $\gamma$ -полос и периоды повторяемости  $d_\gamma$  у сапропелитовых углей больше, чем у гумусовых. Это свидетельствует о меньшей упорядоченности фрагментов молекулярной структуры сапропелитовых углей и их более рыхлой упаковке.

Действительно, анализируя данные элементного анализа и рентгеноструктурных исследований гумусовых и сапропелитовых углей, можно сделать вывод, что содержание водорода и особенно кислорода и азота в сапропелитах повышенное, а углерода — такое же, как в гумусовых углях. Водород, кислород и азот входят, в основном, в алифатическую часть органической массы угля, следовательно, основная масса ОВ сапропелитовых углей — это не ароматические конденсированные (двухмерные) структуры, обуславливающие дифракцию (как это имеет место в гумусовых углях), а алифатические

цепочечные сильно конформированные и дефектные структуры с единичными углеродными сетками, удаленными друг от друга. Эти структуры не имеют двухмерной ориентации, и только в высокометаморфизованных углях ассоциированы в пакеты (на дифрактограммах видны интенсивный максимум (002) и максимум (10)). Большие, чем у гумусовых углей, периоды повторяемости  $d_{\gamma}$  в сапропелитовых углях, по-видимому, объясняются включением в их алифатические цепи кислорода и азота. В процессе метаморфизма величины  $d_{\gamma}$  уменьшаются, что, скорее всего, связано с выпрессовкой азота и кислорода из алифатических цепей (уменьшается величина  $O+N$ , см. таблицу), за счет чего происходит уплотнение алифатических цепей.

Для горючего сланца, как и для сапропелитовых углей, характерно высокое содержание водорода. Из таблицы видно, что для ГС и бурого сапропелитового угля отношение  $H/C$  максимально в ряду исследованных углей и в обоих случаях равно 0,120. Периоды повторяемости молекулярной структуры ГС ( $d=0,44$  нм) и сапропелитовых углей ( $d_{II}=0,43$  нм) резко отличаются от этих характеристик для гумусовых углей ( $d=0,35-0,40$  нм). Сравнение полученных данных показывает, что природа происхождения ГС и бурого сапропелитового угля, по-видимому, одинакова, а следовательно, схожи и их молекулярные структуры, которые, предположительно, имеют вид сильно конформированных протяженных цепочечных структур с большим количеством поперечных связей-сшивок, в которые включены мостиковые кислородные и азотные связи.

Необходимо отметить, что на дифрактограммах ГС наблюдаются интенсивные единичные максимумы, обусловленные минеральными примесями. В данной работе анализ минеральной части ГС не проводили, так как он достаточно полно освещен в работе К. Р. Утсала [5].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург А. И. Место горючих сланцев в ряду твердых каустобиолитов. — Химия тв. топлива, 1984, № 2, с. 6—8.
2. Жмур С. И., Катгай В. А. Состав и качество горючих сланцев Волжского и Прибалтийского бассейнов. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 24—28.
3. Касагочкин В. И., Ларина Н. К. Строение и свойства природных углей. — М., 1975.
4. Cartz L., Deamond R., Hirsch P. B. New X-ray data on coals. — Nature, 1956, 177, N 4507, p. 173—176.
5. Утсал К. Р. Применение рентгендифрактометрического метода для комплексного исследования вещественного состава горючих сланцев. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 69—80.

Представил А. Я. Аарна

Институт физико-органической  
химии и углехимии  
Академии наук Украинской ССР  
г. Донецк

Поступила в редакцию  
27. 09. 1984

**MOLECULAR STRUCTURE OF SAPROPELIC COAL  
AND OIL SHALES**

The molecular structure of sapropelic and humic coal at various stages of metamorphism and that of Baltic oil shales and its organic matter (kerogen-70) has been studied by the method of X-ray diffraction analysis.

The diffraction curves of X-ray scattering with oil shales and sapropelites show the diffusive diffraction maximum  $20-21^\circ$  asymmetrical at small angles which is due to the molecular structure formed by microcomponents from remains of algae. Humic and sapropelic coals have maximum  $25-26^\circ$  characterizing the scattering on humate microcomponents.

It is shown that the molecular structure of sapropelic coal and Baltic oil shales can be represented as highly conformal extended chain structures with numbers of cross bundles with bridge oxygenous and nitric bonds.

*Academy of Sciences of the Ukrainian SSR,  
Institute of Physica Organic  
and Coal Chemistry  
Donetsk*