

PACS: 81.05.U, 78.30.Jw, 76.30.-v, 68.37.Hk

М.Я. Валах¹, А.А. Кончиц¹, И.Б. Янчук¹, Б.Д. Шанина¹, А.Д. Алексеев²,
Т.А. Василенко², А.Н. Молчанов², А.К. Кириллов²

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ МЕТАМОРФИЗМА

¹Институт физики полупроводников НАН Украины
пр-т Науки, 45, г. Киев, 03650, Украина
E-mail: konchits@isp.kiev.ua

²Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: an_mol@list.ru

Статья поступила в редакцию 24 июня 2011 года

Выполнено исследование микроструктуры ископаемых углей Донецкого бассейна методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На основании полученных спектров ЭПР проанализирована динамика газообмена в исследуемых углях. Обнаружена корреляция между изменениями локальной структуры углей и их способностью к реализации обратимых процессов сорбции/десорбции метана и других газов. Установлено, что отношение интегральных интенсивностей D- и G-полос спектров комбинационного рассеяния света (КРС) исследованных образцов ископаемого угля обратно пропорционально содержанию в них летучих веществ V^{daf} . Предложена независимая классификация марок угля на основании КРС-спектроскопии.

Ключевые слова: ископаемый уголь, электронный парамагнитный резонанс, рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, сорбция, пористость

1. Введение

Согласно принятой в настоящее время «двухфазной» модели структуры природного угля его основу образует ригидная макромолекулярная фаза, в которую встроено множество малых молекулярных образований, формирующих так называемую «мобильную фазу» [1–5]. Глубокое понимание структуры угля является предпосылкой как эффективного развития «чистых» углеродных технологий для энергетики, так и использования активированных нанougлеродных материалов естественного происхождения в современных технологиях. Это важно и для новейших технологий добычи метана из угольных пластов, запасы которого в них зависят от степени метаморфизма и особенностей локальной структуры угля. С другой стороны, на-

ходящийся в пласте метан повышает степень выбросоопасности, борьба с которой – важнейшая социальная и практическая задача [4,5].

Методы СЭМ, КРС и ЭПР являются эффективными для выяснения микроструктуры природного угля и связанных с ней магнитных свойств, в том числе в условиях изменения внешних воздействий (давление, температура) [6–9]. В настоящей работе эти методы комплексно применены для исследования свойств ископаемых углей Донецкого бассейна.

Цель работы – установление закономерностей изменения микроструктуры и магнитных свойств (в том числе пористости и процессов массопереноса) углей разной степени метаморфизма. Более отдаленная цель – понять механизмы связи между упомянутыми микро- и наноструктурными свойствами угля и степенью его выбросоопасности.

2. Эксперимент

Антрацит и каменные угли марок Д, Г, Ж, К и ОС с выходом летучих веществ от 4.2 до 42% были получены из различных шахт Донецкого бассейна. Из проб, отобранных непосредственно из угольных пластов, для исследований вырезали образцы размером $\sim 3 \times 2 \times 2$ mm. В ходе экспериментов образцы насыщали метаном (под давлением 12 МПа в течение 21 дня), кислородом или водородом (0.11 МПа в течение 1–20 дней). Общая характеристика исследуемых образцов представлена в таблице, где они расположены в порядке возрастания номинальной величины выхода летучих веществ V^{daf} (согласно принятой в Украине классификации) от антрацита к длиннопламенному углю Д.

Таблица

Общая характеристика исследованных образцов с приведенными ширинами линий (ΔH_i) ЭПР-сигналов и интегральной интенсивностью спектров

| Параметры | Образец | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------|------|------|----------------|------|------|-------------|-------------|-------|------|
| | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | Марка угля | | | | | | | | | |
| | А | | | | ОС | К | Ж | Г | Д | |
| V^{daf} , wt% | 4.8 | | | | 21.4 | 27 | 30 | 35.1 | 42 | |
| ΔH_1 , Gs | 95 | 48 | 79 | 105 | 0.9 | 4 | 5.4 | 5.2 | 6.5 | 5.7 |
| ΔH_2 , Gs | 12 | 9.6 | 0.8 | 10 | 0.3 | 1.4 | – | 0.8 | 2 | 3 |
| I_2/I_{sum} | 0.009 | 0.08 | 0.01 | ≈ 0.01 | 0.5 | 0.07 | ≤ 0.01 | ≤ 0.01 | 0.02 | 0.03 |
| После откачивания кислорода | | | | | | | | | | |
| ΔH_1 , Gs | 0.85 | 1.7 | 0.7 | 1.0 | 0.9 | 2.6 | 5.45 | 5.15 | 6 | 6 |
| ΔH_2 , Gs | 0.37 | 0.6 | 0.24 | 0.23 | 0.3 | 0.65 | 0.65 | 0.8 | 0.9 | 1.5 |
| I_2/I_{sum} | 0.55 | 0.38 | 0.35 | 0.5 | 0.5 | 0.17 | 0.025 | ~ 0.01 | 0.013 | 0.05 |
| I_{vac}/I_{oxy} | 1.1 | 0.5 | 1 | 0.4 | 1.6 | 1.1 | 0.90 | 2.2 | 1.1 | 1.4 |

Здесь I_2 – интегральная интенсивность узкой компоненты соответствующего спектра; I_{sum} – общая интенсивность спектра; I_{oxy} , I_{vac} – интенсивности ЭПР-спектров образцов на воздухе и после откачивания соответственно.

Электронную микроскопию образцов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа высокой разрешающей способности Tescan Mira 3 MLU. Спектры КРС возбуждали Ar–Kr лазером с длиной волны 488 nm и регистрировали с помощью охлаждаемого прибора с зарядовой связью на спектральном комплексе Jobin Ivon T-64000. ЭПР-измерения выполняли в 3-сантиметровом диапазоне (с частотой микроволнового поля $\nu \approx 9.4$ GHz) на спектрометре «Radioran» с модуляцией магнитного поля 100 kHz при комнатной температуре. Измеряли концентрацию N_s парамагнитных центров (ПЦ), величину g -фактора и ширину ЭПР-линий ΔH_{pp} .

3. Результаты СЭМ-анализа

На рис. 1 представлены для примера результаты электронно-микроскопических измерений на образцах антрацита А2 и коксующегося угля К (таблица). Видно, что угли разной степени метаморфизма имеют разную поверхность. В антраците она сформирована в значительной мере наноразмерными кластерами (рис. 1,а). В коксующемся угле К, степень метаморфизма которого ниже, чем у антрацита, кроме пор микронных и субмикронных размеров наблюдается также протяженная волокнистая структура (рис. 1,б).

4. КРС-результаты

Спектроскопию КРС использовали для изучения микроструктуры угольного вещества и регистрации возможного присутствия метана в закрытых порах. В отличие от работ [10–12] в данной работе спектры записывали в более широком (до 4500 cm^{-1}) диапазоне. Рис. 2,а демонстрирует полученные

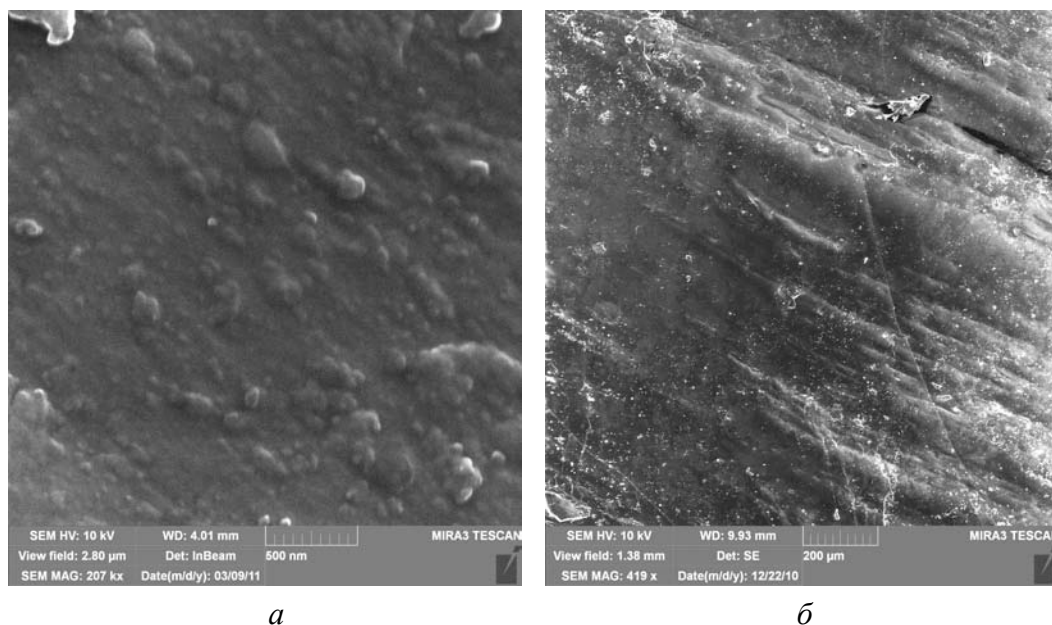


Рис. 1. Типичная поверхность образцов ископаемого угля при разных увеличениях: а – антрацит А5, б – уголь марки К

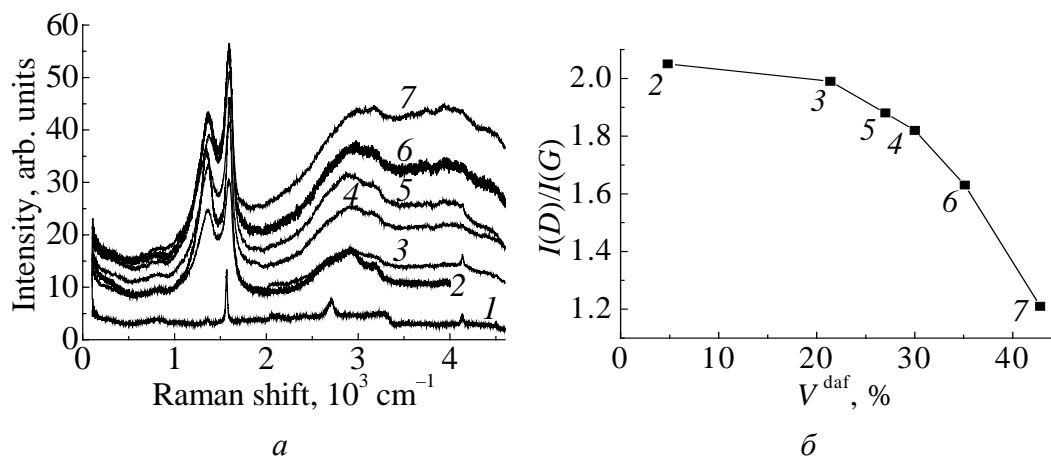


Рис. 2. Результаты КРС-исследований углей разной степени метаморфизма: *a* – спектры КРС, *б* – изменение соотношения интегральных интенсивностей $I(D)/I(G)$ в зависимости от величины выхода летучих веществ; 1 – микрографит, 2 – А, 3 – ОС, 4 – Ж, 5 – К, 6 – Г, 7 – Д; $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$

спектры КРС углей разных марок. На участках спектра от 1000 до 2000 cm^{-1} регистрируются так называемые *D*- и *G*-полосы, связанные с известными A_{1g} - и E_{2g} -модами колебаний атомов углерода с sp^2 -гибридизированными связями [13]; от 2700 до 3200 cm^{-1} – широкие полосы, характерные для C–H связей; от 3500 до 5000 cm^{-1} – размытый сигнал, интенсивность которого повышается с ростом выхода летучих веществ V^{daf} . Последний факт наблюдался впервые.

Как можно видеть, частотное положение *G*-пика в разных марках угля практически не изменяется ($\sim 1592 \text{ cm}^{-1}$), в отличие от положения *D*-пика, частота которого возрастает от 1355 cm^{-1} в антраците до 1387 cm^{-1} в угле марки Д. Также была проанализирована величина соотношения интегральных интенсивностей этих полос $I(D)/I(G)$ для разных марок угля. Интегральные интенсивности полос каждого КРС-спектра вычисляли после вычитания базовой линии. Интеграл считали по площади, отсекаемой базовой линией и контуром интегрируемой полосы. Из рис. 2,б видно, что величина $I(D)/I(G)$ обратно пропорциональна величине V^{daf} . Для анализа поведения спектров нами была использована модель «траектории аморфизации» Феррари–Робертсона [13], согласно которой сдвиг полосы *D* в область более высоких частот и одновременное уменьшение величины $I(D)/I(G)$ свидетельствуют о росте разупорядочения структуры углерода. Таким образом, установлено (рис. 2,б), что величина отношения интенсивностей КРС-полос *D* и *G* является количественной характеристикой выхода летучих веществ в угле: чем выше стадия метаморфизма, тем меньше в образце летучих веществ и тем больше величина $I(D)/I(G)$.

Причиной появления в области 2500 – 4500 cm^{-1} размытого сигнала может быть наличие химических связей, которые образуют между собой присутст-

вующие в угле примесные атомы H, O, S и N, вошедшие в него в процессе углефикации, а также наличие влаги. Так как исследовались угли, находящиеся на разных стадиях структурно-молекулярного преобразования, то соответственно характер таких связей должен быть разным, а значит, интенсивности полос КРС в области $2500\text{--}4500\text{ см}^{-1}$ могут зависеть от степени метаморфизма. Действительно, из рис. 2 видно, что спектр антрацита (высшая стадия метаморфизма) кроме *D*- и *G*-полос содержит лишь полосы, частоты которых свидетельствуют о наличии C–H-связей. В противоположность антрациту, угли марок Д и Г содержат в спектрах дополнительные размытые интенсивные полосы.

Для проверки этой гипотезы был проведен отжиг образцов углей при температуре 973 К в динамическом вакууме с целью удаления связей с примесными атомами H, O, S, N и влаги. В результате отжига размытый сигнал в высокочастотной области перестал регистрироваться во всех типах образцов. Во всех марках угля после отжига появились небольшая полоса в области $2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ и, вероятно, ее второй порядок ($\sim 4200\text{ см}^{-1}$). Можно предположить, что эта полоса связана с образованием в процессе термического отжига линейных цепочек углеродных атомов вследствие трансформации остатков органических волокон, таких как в образце угля марки К на рис. 1,б.

5. Результаты ЭПР-измерений

Первая работа по ЭПР-измерениям на карбонизированных твердых телах была выполнена Инграмом с сотрудниками более 50 лет назад [14]. Исследования в этом направлении, но уже на ископаемых углях, продолжил академик АН УССР А.А. Галкин с учениками [15]. Обзор последующих работ в этом направлении можно найти в [16], где показана перспективность таких исследований.

ЭПР-исследования проводились нами на тех же образцах, что и в СЭМ- и КРС-экспериментах. Спектр ЭПР образцов природного угля состоит обычно из двух (иногда трех) линий, которые имеют преимущественно лоренцеву форму и характеризуются *g*-фактором ($g \cong 2.0026\text{--}2.0032$) и шириной линии $\Delta H = (g\mu_B T_2)^{-1} \hbar$ (μ_B – магнетон Бора, T_2 – время жизни спинового состояния). Величина ΔH изменяется в зависимости от марки угля и предыстории образцов в пределах от 0.3 до 105 Gs. Частичное исключение составляют образцы 5 и 6 (таблица), где одна из линий имеет гауссову форму за счет неоднородного вклада в ширину линии. В таблице представлены характеристики спектров ЭПР как для исходных, так и для образцов, откачанных при $T \approx 373\text{ К}$ на протяжении 1–4 h. Видно, что парамагнитные свойства углей разных марок значительно отличаются. Более того, ввиду природного происхождения материала некоторые характеристики варьируются от образца к образцу в пределах одной марки, как это следует из данных таблицы для антрацитов. Видно также, что вакуумирование образцов приводит к изменению их пара-

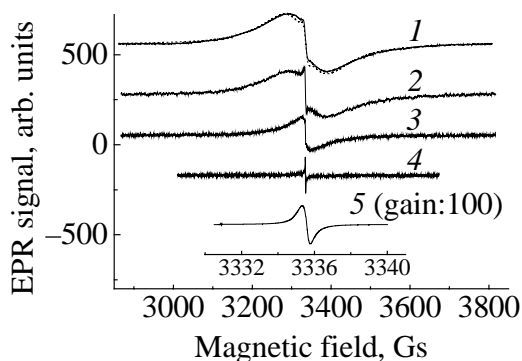


Рис. 3. ЭПР-спектры образца А1 на воздухе (кривая 1, $n = 9$) и при откачивании при $T = 338$ К на протяжении 0,5, 1, 2 и 4 h (кривые 2–5 соответственно). Амплитуда модуляции магнитного поля $H_{\text{mod}} = 2,5, 1,25, 0,25, 0,025$ и $0,0125$ Gs для кривых 1–5 соответственно. Кривая 5 представлена в растянутом по H масштабе; пунктирная линия возле кривой 1 – аппроксимация (сумма двух лоренцевых линий); $\nu = 9350$ МГц

так что на конечном этапе величина ΔH_{pp} (расстояние между максимумами производной) становится в ~ 300 раз меньше, чем до откачки (рис. 3). Интегральная интенсивность спектров с учетом ошибки измерений приблизительно одинакова до и после откачивания (см. $I_{\text{vac}}/I_{\text{oxy}}$ в таблице).

В процессе исследования около 30 образцов антрацита из разных источников выявлено, что отдельные из них имеют очень узкие линии ЭПР, которые в дальнейшем практически не изменяются при откачивании (таблица, образец А5). Выдержка таких образцов в атмосфере кислорода на протяжении ~ 1 месяца также не приводит к заметному изменению величины ΔH .

Отожженные при 973 К в вакууме (пиролизированные) образцы антрацитов изменяют свои характеристики в сторону существенного увеличения проводимости, которая фиксируется в ЭПР по изменению формы линии от симметричной лоренцевой к асимметричной дайсоновой. Подобный эффект наблюдается также в образцах природно-пиролизированных антрацитов.

Угли других марок (образцы 2–6) демонстрируют иное поведение. Образцы 4–6 мало изменяют свои характеристики при откачивании. Значительной трансформации широких линий ЭПР в узкие не наблюдается в них вообще. Образцы 2 и 3 занимают в этом смысле промежуточное положение. При откачивании в них присутствует эффект сужения линии ЭПР, но он заметно слабее, чем в антрацитах. В общем с ростом V^{daf} наблюдается постепенный переход от ситуации с антрацитами (с практически полным преобразованием широкого контура поглощения в узкий при откачивании), через промежуточную ситуацию для угля марок ОС и К (образцы 2, 3), к ситуации

магнитных характеристик, причем для углей марки К и выше по шкале метаморфизма (до А) эти изменения являются очень существенными.

На рис. 3 показана модификация спектра ЭПР в типичном образце антрацита А1 в процессе откачивания из него поглощенного газа (кислорода). Спектр ЭПР исходного образца (кривая 1) может быть аппроксимирован суммой двух лоренцевых линий разной ширины (таблица), но с совпадающими g -факторами ($g = 2,0027$). При этом интегральная интенсивность широкой линии I_1 ($\Delta H_1 = 95$ Gs) почти на 2 порядка превышает интенсивность узкой линии I_2 ($\Delta H_2 = 12$ Gs). Откачка образца постепенно приводит к очень сильному сужению спектра,

слабой чувствительности к откачиванию для углей марок Ж, Г, Д (образцы 4–6). Это наглядно видно из таблицы, где показан вклад линий разной ширины в общую интенсивность спектра (I_2/I_{sum}) в исходных и откачанных образцах угля.

Из общего анализа полученных результатов вытекает несколько принципиальных положений. Сопоставление данных КРС и ЭПР показывает наличие корреляции между изменениями локальной структуры угля и степенью трансформации спектров ЭПР в сторону сужения их ширины при откачивании кислорода из образцов (таблица). Фактически с ростом V^{daf} изменяется не только локальная структура углей, но и их способность к реализации обратимых процессов сорбции/десорбции кислорода (и других газов, см. далее п. б).

Второй вывод вытекает из анализа ЭПР-результатов для антрацитов. Хотя разные образцы антрацитов показывают широкий спектр свойств по отношению к сорбции кислорода и соответственно разные ширины линий, ни одному из них не присущ эффект «накопления» ширины линии ЭПР. Иными словами, какая бы ни была величина ΔH в исходном образце антрацита, всегда возможно сузить ее путем откачивания к малым значениям $\Delta H_{\text{pp}} \approx 0.3\text{--}0.7$ Gs, которые определяются дипольными и обменными взаимодействиями между ПЦ. Это свойство прямо противоположно тому, что наблюдается для образцов низкометаморфизованного угля (Ж, Г, Д), где регистрируется «накопленная» ширина линии $\Delta H_{\text{pp}} \approx 5\text{--}7$ Gs, которую не удается существенно снизить откачкой даже при $T \sim 453$ К. (Более детально свойства таких типов угля будут изучены в отдельной работе.)

6. Анализ динамики газообмена на основании спектров ЭПР углей

Для более глубокого понимания локальной структуры угля и выявления факторов, влияющих на выбросоопасность угольных пластов, важным является изучение процессов взаимодействия угля с такими газами, как кислород, метан и водород. В данной работе это было исследовано на антрацитах.

Рис. 4 показывает временную эволюцию ширины спектральных линий (составляющих спектра ЭПР) в процессе сорбции кислорода (а) и водорода (б) и десорбции метана (в) для образца А2. Видно, что характер влияния водорода противоположен характеру влияния кислорода, а именно с ростом продолжительности выдержки образца в водороде ширины обеих спектральных линий уменьшаются.

Кинетика уширения резонансных сигналов в процессе эвакуации метана (рис. 4,б) происходит согласно закону, подобному закону уширения в процессе сорбции кислорода, но медленнее, чем в процессе диффузии водорода. Этот факт обусловлен тем, что диффузия CH_4 из образца происходит медленнее, чем диффузия водорода в образец, а влияние на ширину сигналов ЭПР метан оказывает лишь косвенно вследствие замещения освободившихся узлов атомами кислорода в ближайшем окружении парамагнитных центров, которые уширяют сигнал (рис. 4,а).

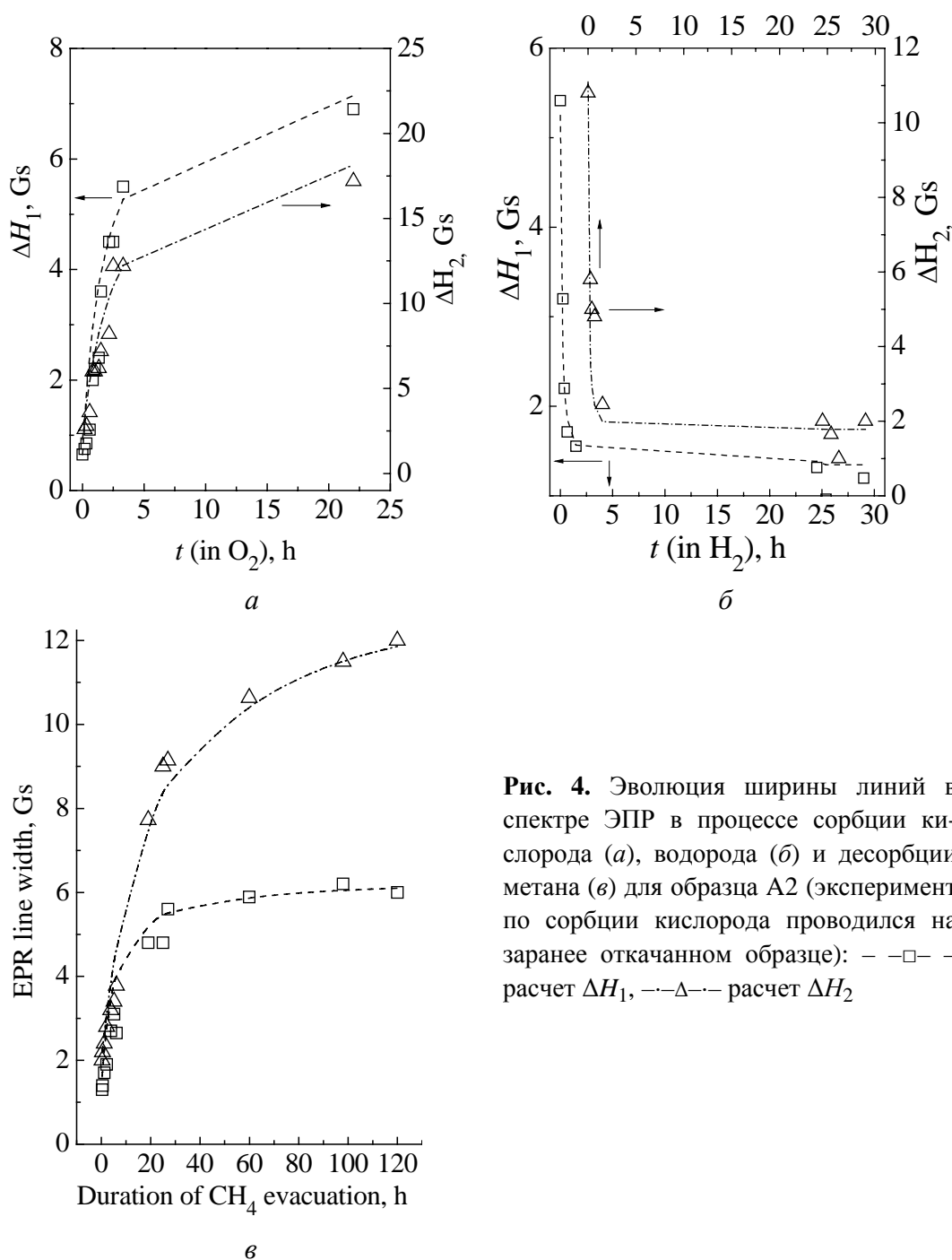


Рис. 4. Эволюция ширины линий в спектре ЭПР в процессе сорбции кислорода (а), водорода (б) и десорбции метана (в) для образца А2 (эксперимент по сорбции кислорода проводился на заранее откачанном образце): —□— расчет ΔH_1 , —△— расчет ΔH_2

Как показано в работе [17], поглощение кислорода в углях приводит к уширению сигналов ЭПР, пропорциональному концентрации адсорбированного кислорода. Поскольку основным фактором уширения сигналов ЭПР является присутствие кислорода в окружении ПЦ, неравновесное большое содержание водорода приводит к значительному сужению сигналов ЭПР вследствие вытеснения кислорода и уменьшения концентрации ПЦ, имеющих молекулы кислорода в ближайшем окружении (обозначим их ПЦ*). Уменьшение концентрации ПЦ* пропорционально концентрации вытеснен-

ных молекул кислорода, и, следовательно, изменение ширины сигнала пропорционально изменению концентрации кислорода, вытесненного водородом. Этот процесс связан с диффузией молекул водорода от поверхности образца в его объем. Уменьшение концентрации ПЦ* в процессе диффузии водорода в образец можно описать кинетическим уравнением

$$\frac{d\delta n}{dt} = -w_c N_H(x, t) \delta n, \quad (1)$$

где $\delta n = n - n_1$ – изменение концентрации ПЦ в образце (n_1 – концентрация ПЦ при $t \rightarrow \infty$); $w_c = \sigma_v$ – вероятность столкновения в единицу времени молекулы водорода и ПЦ* с поперечным сечением столкновения σ и скоростью движения молекулы водорода v ; $N_H(x, t)$ – концентрация молекул водорода в точке x в момент времени t определяется уравнением диффузии водорода в угле.

Интегрирование уравнения (1) ведет к следующему решению:

$$n(x) = n_1 + (n_0 - n_1) \exp\left(-w_c N_{H,0} \int_0^t \frac{N_H(\tau, x)}{N_{H,0}} d\tau\right), \quad (2)$$

где $N_{H,0}$ – концентрация молекул водорода на поверхности образца. Решение диффузионного уравнения $N_H(x, t)$ методом Фурье представляется бесконечным рядом, в котором все члены спадают со временем экспоненциально [18]. Показатель экспоненты быстро повышается с ростом номера слагаемого, поэтому можно ограничиться только первым членом ряда:

$$N_H(x, \tau) = \exp(-\mu_1^2 D_H \tau / l^2) f(x, \mu_1) a(\mu_1), \quad (3)$$

где

$$f(x, \mu_1) = \frac{\mu_1 \cos(\mu_1 x) + p \sin(\mu_1 x)}{\mu_1^2 + p(p+2)}, \quad \mu_1 = 0.4, \quad p = 0.1;$$

D_H – коэффициент диффузии водорода в угле; l – размер образца; $a(\mu_1) = 0.84$.

Интегрирование функции (3) в формуле (2) приводит к выражению

$$\langle n(x) \rangle = n_1 + (n_0 - n_1) \left\langle \exp\left(-w_c N_{H,0} f(x) \left(l^2 / (D_H \mu_1)\right) \left(1 - \exp\left(-D_H \mu_1 t / l^2\right)\right)\right) \right\rangle, \quad (4)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по координате x .

Описание эксперимента проводили путем численного расчета функции (4), которую усредняли по координате x для каждого момента времени. Штриховые линии на рис. 4,а (кривые 1, 2) вычислены в соответствии с (4) при найденных значениях параметров: $w_c N_{H,0} = 3.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $D_H = 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ (кривая 1) и $w_c N_{H,0} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $D_H = 0.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ (кривая 2). Полученные величины скорости диффузии являются усредненными, поскольку в образце действуют одновременно разные механизмы диффузии: прямая – в

порах, поверхностная – на интерфейсах и прыжковая – по узлам. Сравнивая полученные величины с известными скоростями диффузии H и H_2 в разных средах (например, в полупроводниках $D(H)$ изменяется в пределах $10^{-9} - 7.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, тогда как в воде $D(H_2) = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [19]), можно заключить, что в угле скорость диффузии водорода довольно большая, протекает она по порам, а водород является молекулярным.

Выводы

По результатам систематических измерений установлено, что для образцов природного угля разных марок отношение интенсивностей полос КРС $I(D)/I(G)$ обратно пропорционально содержанию летучих веществ V^{daf} . Это позволяет предложить независимую классификацию марок угля на основании КРС-спектроскопии. Установлена также корреляция между изменением локальной структуры угля и степенью трансформации спектров ЭПР при откачивании образцов, обусловленной их пористостью.

Детальный анализ спектров ЭПР в углях показывает, что природа парамагнитных центров в них обусловлена наличием оборванных углеродных связей. При этом ЭПР-спектры образцов состоят из нескольких (чаще двух) резонансных линий с близкими g -факторами, но значительно отличающимися ширинами. Причина этого связана как с наличием пор разного размера и неоднородностью сорбционных свойств образцов, так и с изменением их локальной структуры в ходе метаморфизма.

Принципиальное отличие антрацитов от углей других марок состоит в отсутствии сигнала КРС от остаточных «органических» химических связей и соответственно отсутствии в них «запасенной» ширины линии ЭПР. Основной механизм уширения сигнала ЭПР в антрацитах обусловлен диполь-дипольным взаимодействием ПЦ с кислородом. Откачка таких образцов или насыщение непарамагнитными газами (водород, метан) радикально снижает ширину линий ЭПР за счет удаления (вытеснения) кислорода из ближайшего окружения ПЦ. Временной темп сужения ЭПР-линий определяется при этом скоростью диффузии газов. При $T = 300 \text{ K}$ коэффициент диффузии водорода $D = (2-7) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, что указывает скорее на молекулярный водород. В низкометаморфизованных углях подобные эффекты не наблюдаются.

Таким образом, полученные СЭМ- КРС- и ЭПР-данные создают своеобразный «fingerprint» разных типов угля. Антрациты являются более «прозрачными» для доступа кислорода, что отличает их от углей других марок. Однозначное спектроскопическое выявление причин этого открывает возможность дальнейшего прогресса в понимании на микроуровне свойств ископаемых углей.

1. R.M. Davidson, Studying the structural chemistry of coal, IEA Clean Coal Centre, Report CCC-82, Chapter 2, London, UK (2004),
2. D.G. Levine, R.H. Schlosberg, B.G. Silbernagel, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **79**, 3365 (1982).
3. V. Barsky, G. Vlasov, A. Rudnitsky, Chemistry & Chemical Technology **3**, 315 (2009).
4. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, К.В. Гуменник, Н.А. Калугина, Э.П. Фельдман, ЖТФ **77**, № 4, 65 (2007).
5. D. Alsaab, M. Elie, A. Izart, R.F. Sachsenhofer, V.A. Privalov, I. Suarez-Ruiz, L. Martinez, E.A. Panova, International Journal of Coal Geology **78**, № 1, 27 (2009).
6. J.C. Evans, C.C. Rowlands, R.M. Cross, N. Rigby, Fuel **63**, 1471 (1984).
7. К.И. Кононенко, Э.А. Костюк, УФЖ **13**, 2057 (1968).
8. A.B. Wieckowski, W. Wojtowicz, B. Pilawa, Fuel **79**, 1137 (2000).
9. B. Pilawa, A.B. Wieckowski, M. Lewandowski, Magnetic Resonance in Chemistry **37**, 871 (1999).
10. S. Potgieter-Vermaak, N. Maledi, N. Wagner, J.H.P. Van Heerden, R. Van Grieken, J.H. Potgieter, Journal of Raman Spectroscopy **42**, 123 (2011).
11. E. Quirico, G. Montagnac, J.-N. Rouzaud, L. Bonal, M. Bourot-Denise, S. Duber, B. Reynard, Earth and Planetary Science Letters **287**, 185 (2009).
12. А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.В. Трачевский, Л.И. Иващук, С.В. Зимица, ФТВД **20**, № 3, 126 (2010).
13. A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. **B61**, 14095 (2000).
14. D.J.E. Ingram, J.G. Tapley, R. Jackson, R.L. Bond, A.R. Murnaghan, Nature **174**, 797 (1954).
15. А.А. Галкин, Д.А. Кичигин, Химия и технология топлив и масел № 7, 8 (1958).
16. А.Д. Алексеев, Н.Н. Сереброва, В.В. Синолицкий, О.И. Ветчинкина, Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых № 5, 99 (1981).
17. O.Y. Grinberg, B.B. Williams, A.E. Ruuge, S.A. Grinberg, D.E. Wilcox, H.M. Swartz, J.H. Freed, J. Phys. Chem. **B111**, 13316 (2007).
18. Н.С. Кошляков, Основные дифференциальные уравнения математической физики, Гостехтеоретиздат, Ленинград (1932).
19. А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др., Физические величины: Справочник, И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов (ред.), Энергоатомиздат, Москва (1991).

М.Я. Валах, А.А. Кончиць, І.Б. Янчук, Б.Д. Шанина, А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, О.М. Молчанов, А.К. Кірілов

СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ З РІЗНИМ СТУПЕНЕМ МЕТАМОРФІЗМУ

Виконано дослідження мікроструктури викопного вугілля Донецького басейну методами електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), раманівської спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). На підставі отриманих спектрів ЕПР проаналізовано динаміку газообміну в досліджуваному вугіллі. Знайдено кореляцію між змінами локальної структури вугілля та їх здатністю до реалізації зво-

ротних процесів сорбції/десорбції метану й інших газів. Встановлено, що відношення інтегральних інтенсивностей D - і G -смуг спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) досліджених зразків викопного вугілля обернено пропорційно вмісту в них летких речовин V^{daf} . Запропоновано незалежну класифікацію марок вугілля на підставі КРС-спектроскопії.

Ключові слова: викопне вугілля, електронний парамагнітний резонанс, раманівська спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, сорбція, пористість

M.Ya. Valakh, A.A. Konchits, I.B. Yanchuk, B.D. Shanina, A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.N. Molchanov, A.K. Kirillov

SPECTROSCOPIC STUDIES OF FOSSIL COALS WITH VARYING DEGREE OF METAMORPHISM

A microstructure of the Donets Basin fossil coals was studied by means of electron paramagnetic resonance (EPR), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). On the basis of the EPR spectra, the dynamics of gas exchange in the studied coals was analyzed. The correlation between changes in the local structure of coals and their ability to implement reversible sorption/desorption of methane and other gases was found out. It was established that the ratio of integral intensities of D and G bands of Raman spectra of the samples of fossil coals is inversely proportional to their content of volatile substances V^{daf} . An independent classification of grades of coal on the basis of Raman spectroscopy is proposed.

Keywords: fossil coal, electron paramagnetic resonance, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, sorption, porosity

Fig. 1. Typical surface of fossil coal samples at different magnifications: a – anthracite A5, b – coal of rank K

Fig. 2. Raman results of coals with varying degree of metamorphism: a – Raman spectra, b – the ratio of the integrated intensities $I(D)/I(G)$ depending on the release of volatile substances $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$; 1 – micrographite, 2 – A, 3 – OS, 4 – F, 5 – K, 6 – G, 7 – D

Fig. 3. EPR spectra of A1 sample in air (curve 1, $n = 9$), when pumping at $T = 338 \text{ K}$ for 0.5, 1, 2 and 4 h (curves 2–5, respectively). The amplitude of the magnetic field modulation $H_{\text{mod}} = 2.5, 1.25, 0.25, 0.025$ and 0.0125 Gs for curves 1–5, respectively. Curve 5 is presented in an extended scale on H . The dotted line near curve 1 is an approximation (the sum of two Lorentzian lines); $\nu = 9350 \text{ MHz}$

Fig. 4. The evolution of the line widths of the EPR spectrum in the process of oxygen sorption (a), hydrogen sorption (b) and methane desorption (c) for sample A2 (the experiment was conducted on the sorption of oxygen by the sample pre-evacuated): –□– – расчет ΔH_1 , –△– расчет ΔH_2