

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

## К МЕТОДИКЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Дифракция рентгеновских лучей на горючих сланцах имеет следующие особенности; сильное поглощение лучей веществом горючих сланцев, что обуславливает высокий фон, особенно в области  $2\theta$  6—20°, и размытый дифракционный максимум, отвечающий за органическую часть горючих сланцев. Дело в том, что большое количество минерального вещества в горючих сланцах дает большой набор дифракционных максимумов, которые настолько искажают форму и положение максимума их органического вещества (ОВ), что интерпретация его становится чрезвычайно сложной, а порой и невозможной.

Мы исследовали влияние типа излучения на дифракционную картину горючих сланцев при использовании Со-, Fe-, Mo- и Си-антикатодов и нашли, что наиболее четкие и информативные дифрактограммы горючих сланцев получаются при использовании  $\text{SiK}_\alpha$ -излучения. Этого и следовало ожидать [1], так как рентгеновские трубки с Си-антикатодом наиболее мощны, поглощение воздухом рентгеновских лучей минимально, длина волны довольно велика, а следовательно, разрешающая способность достаточна для изучения структуры горючих сланцев.

Следующей методической задачей, с которой пришлось столкнуться, был «эффект кюветы». Дифрактограммы образцов, съемку которых проводили в кюветах, входящих в комплект к дифрактометру «Дрон-2,0», отягощены диффузным гало в области  $2\theta$  7—11°. Чтобы избавиться от этого эффекта, мы использовали бериллиевые кюветы.

Дифракционную картину горючих сланцев сильно искажает крупнозернистость образцов. Исследования показали, что образцы необходимо измельчать до прохождения ими сита № 060-045, но не ранее, так как в противном случае происходит механохимическая деструкция ОВ горючих сланцев. Добавим, что степень уплотнения образца в кювете должна быть такой, чтобы уплотнение не вносило эффекта текстурирования.

Установлено, что оптимальные условия съемки следующие:  $\text{SiK}_\alpha$ -излучение  $U$  30 кВ;  $I$  15 мА; вертикальные щели: № 1-4, 2-1, 3-0,5; щели Соллера; скорость сканирования 1°/мин, скорость диаграммной ленты 720 мм/ч; диапазон съемки  $2\theta$  6—50°. Минеральную составляющую (удаляли по международному стандарту ИСО 602-74; обработка соляной и плавиковой кислотой) идентифицировали по картам ASTM [2].

Следующий этап рентгеноструктурного анализа горючих сланцев — обработка полученных дифрактограмм (рис. 1). Для точного определения положения максимума органического гало необходимо правильно

выбрать линию фона. Согласно теоретическим положениям о фоновой кривой [3], уравнение фона имеет вид

$$I(2\theta_i) = B_0 + B_1 \exp(-B_2 2\theta_i),$$

где  $I$  — интенсивность фоновой кривой;  $B_{0,1,2}$  — коэффициенты;  $2\theta_i$  — текущее значение угла дифракции.

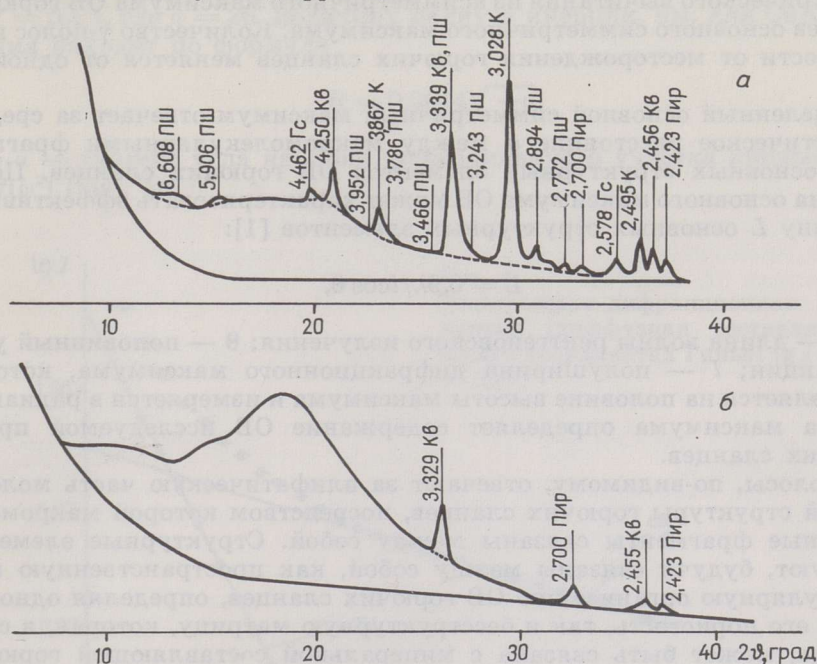


Рис. 1

Дифрактограммы образцов горючих сланцев Прибалтийского бассейна: исходного (а) и обработанного соляной и плавиковой кислотой (б). Условные обозначения: ПШ — полевошпат; Гс — гидростлюда; Кв — кварц; К — кальцит; Пир — пирит

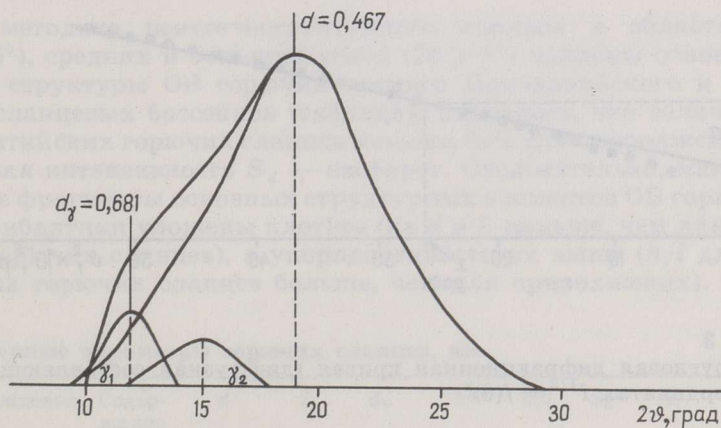


Рис. 2

Дифракционный максимум ОВ горючего сланца, построенный относительно расчетной фоновой кривой;  $d$  — структурный параметр, характеризующий расстояние между основными цепочечными структурами ОВ горючих сланцев, нм;  $d_\gamma$  — структурный параметр, характеризующий расстояние между боковыми структурными фрагментами, нм;  $\gamma_1$   $\gamma_2$  — его максимумы

Зная начальное положение фоновой кривой и ее хвост из экспериментальной дифрактограммы, можно с помощью ЭВМ рассчитать значения коэффициентов  $B_0$ ,  $B_1$  и  $B_2$ . Построение максимума ОВ горючих сланцев относительно рассчитанной фоновой кривой позволяет определить его форму и вершину (рис. 2). Максимум асимметричен в сторону малых углов, что объясняется наличием  $\gamma$ -полос, которые выделяются методом геометрического вычитания из асимметричного максимума ОВ горючих сланцев основного симметричного максимума. Количество  $\gamma$ -полос в зависимости от месторождения горючих сланцев меняется от одной до трех.

Выделенный основной симметричный максимум отвечает за среднестатистическое расстояние  $d$  между макромолекулярными фрагментами основных структурных элементов ОВ горючих сланцев. Полуширина основного максимума ОВ может характеризовать эффективную толщину  $L$  основных структурных элементов [1]:

$$L = 0,9\lambda / l \cos \theta,$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;  $\theta$  — половинный угол дифракции;  $l$  — полуширина дифракционного максимума, которая определяется на половине высоты максимума и измеряется в радианах. Высота максимума определяет содержание ОВ исследуемой пробы горючих сланцев.

$\gamma$ -Полосы, по-видимому, отвечают за алифатическую часть молекулярной структуры горючих сланцев, посредством которой макромолекулярные фрагменты связаны между собой. Структурные элементы образуют, будучи связаны между собой, как пространственную надмолекулярную организацию ОВ горючих сланцев, определяя одновременно его пористость, так и бесструктурную матрицу, которая, в свою очередь, может быть связана с минеральной составляющей горючих сланцев.

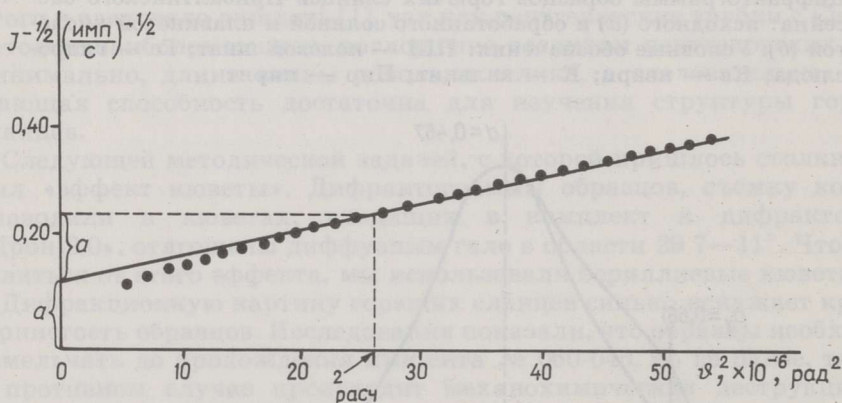


Рис. 3

Малоугловая дифракционная кривая (диффузная составляющая) в координатах  $I^{1/2} = f(\theta)^2$

Для определения пористой структуры ОВ необходимо исследовать горючие сланцы в области малых углов дифракции ( $2\theta < 5^\circ$ ). Диффузная составляющая малоугловой дифрактограммы  $I = f(2\theta)$  характеризует пористую структуру ОВ. Средний диаметр пор можно определить по методу, описанному в [4]. Для этого необходимо дифракционную кривую  $I = f(2\theta)$  построить в координатах  $I^{1/2} = f(\theta^2)$ , (рис. 3), из кото-

рой по параметру 'а' определяют  $\theta_{расч}^z$ . Средний размер поры  $l_{ср}$ , нм, для  $SiK_{\alpha}$ -излучения находят по формуле

$$l_{ср} = 0,0245 / \sqrt{\theta_{расч}^z}$$

Радиус инерции микропор определяется по методу Гинье [1]. Для этого дифракционную кривую  $I = f(2\theta)$  строят в координатах Гинье  $lg I = f(\varphi^z)$ , где  $\varphi = 2\theta$ . Величину радиуса инерции, нм, для  $SiK_{\alpha}$ -излучения находят по формуле

$$R = 0,0644 \sqrt{-\alpha},$$

где  $\alpha$  — тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой  $lg I = f(\varphi^z)$  (рис. 4).

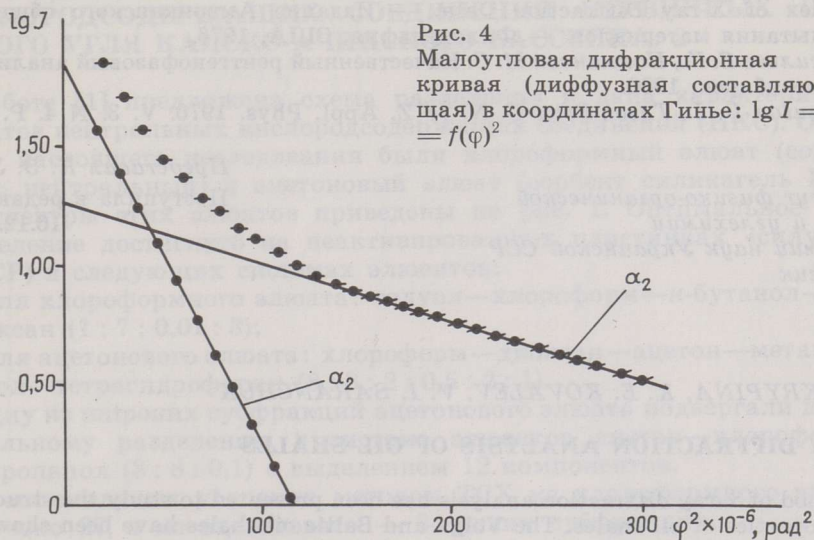


Рис. 4  
Малоугловая дифракционная кривая (диффузная составляющая) в координатах Гинье:  $lg I = f(\varphi^2)$

По методике рентгеноструктурного анализа в областях малых ( $2\theta < 5^\circ$ ), средних и больших углов ( $2\theta > 5^\circ$ ) найдены основные параметры структуры ОВ горючих сланцев Прибалтийского и Приволжского сланцевых бассейнов (таблица). Оказалось, что величина  $d$  для прибалтийских горючих сланцев меньше, чем для приволжских, а интегральная интенсивность  $S_d$  — наоборот. Следовательно, макромолекулярные фрагменты основных структурных элементов ОВ горючих сланцев Прибалтики уложены плотнее (их  $d$  и  $L$  меньше, чем для приволжских горючих сланцев), а упорядоченность их выше ( $h/l$  для прибалтийских горючих сланцев больше, чем для приволжских).

#### Структурные параметры горючих сланцев, нм

Месторождение	Содержание ОВ, %	$d$	$L$	$d_{\gamma}$	$h^*$	$h/l$	$S_d^*$	$R_1$	$R_2$	$l_{ср}$
Ленинградское	39,2	0,467	0,94	0,686	79,7	2,15	169,0	3,3	8,5	4,8
Кашпирское	28,5	0,493	1,14	0,681	42,0	1,21	68,6	7,9	19,6	10,1
Перелюб-Благодатовское	35,8	0,508	1,06	0,708	50,0	1,31	72,5	8,2	20,2	10,4

\* В условных единицах.

Поскольку упорядоченность структурных элементов ОВ горючих сланцев Прибалтики выше, чем у приволжских, то следует ожидать, что размер микропор у первых меньше, чем у вторых. Действительно, из данных таблицы следует, что  $l_{cp}$  прибалтийских горючих сланцев меньше, чем  $l_{cp}$  приволжских, в два раза. То же самое можно сказать и о радиусах инерции  $R_1$  и  $R_2$  микропор.

Таким образом, все параметры структуры ОВ высокоинформативны и демонстрируют четкое различие в строении горючих сланцев Прибалтики и Приволжья.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов. — М., 1961.
2. A.S.T.M. Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-ray Diffraction Data. — Издание Американского общества испытания материалов. — Филадельфия, США, 1976.
3. Васильев Е. К., Нахмансон М. С. Качественный рентгенофазовый анализ. — Новосибирск, 1986.
4. Lohuson D. I., Tyson-Britt C. N. // Z. Appl. Phys. 1970. V. 3. N 4. P. 526.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию  
16.12.1986

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

S. M. KRYPINA, K. E. KOVALEV, V. I. SARANCHUK

## X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF OIL SHALES

A method of x-ray diffraction analysis has been presented to study the structure and properties of oil shales. The Volga and Baltic oil shales have been shown to considerably differ in structure.

Academy of Sciences of the Ukrainian SSR,  
Institute of Physico-organic and Coal Chemistry  
Donetsk