

В. И. САРАНЧУК, С. М. КРЫПИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГОРЮЧИХ
СЛАНЦЕВ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Данные о химическом строении органического вещества (ОВ) горючих сланцев-кукерситов позволяют рассматривать его как высокомолекулярное органическое соединение [1], в котором преобладают линейные полимеры, «сшитые» между собой мостиковыми связями [2]. Исследователи керогена считают, что его молекулярная структура в большинстве случаев доступна для изучения только после деструкции [3], по фрагментам которой судят об исходном веществе при условии, что известен механизм расщепления. Однако результаты химических исследований дают противоречивые данные об ароматичности и алифатичности структуры керогенов.

В настоящей работе сделана попытка подойти к изучению структуры и свойств ОВ горючих сланцев с позиций физики полимеров с использованием комплекса физико-химических методов исследования структуры веществ: рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии, метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), диэлькометрии. Чрезвычайно важные особенности такого комплекса — отсутствие заметного влияния на строение, состояние и свойства изучаемого объекта и возможность рассматривать структуру вещества в целом, а не воссоздавая ее по фрагментам. Преимущество этого комплекса методов в сравнении с деструктивными химическими очевидно.

Исследование при помощи дифракции рентгеновских лучей стало уже традиционным и прочно вошло в число основных методов изучения структуры полимеров [4]. Различают два уровня рентгеновской дифракции: под большими и под малыми углами. Дифракция под большими углами дает информацию об атомно-молекулярном строении (с характерным размером до десятых и сотых долей нанометра); дифракция под малыми углами — о надмолекулярном уровне строения (с характерными размерами в единицы и десятки нанометров).

Дифракционная картина горючих сланцев получена на дифрактометре Дрон-1,5: $I=18$ мА, $U=29$ кВ, фильтрованное никелем CuK_α -излучение.

В области больших углов дифрактограмма представляет собой аморфное гало, контур которого соответствует весьма размытому (до десятка градусов) максимуму, отвечающему набору интерференционных максимумов, обусловленных ближним порядком атомов (это характерно именно вдоль линии цепочечных молекул) (рис. 1). Вершина этого максимума соответствует $2\theta=20^\circ$. Межплоскостные расстояния рассчитаны по формуле Вульфа-Брэгга

$$2d \sin\theta = n\lambda,$$

где d — межплоскостное расстояние, нм, θ — угол Брэгга, град, λ — порядок отражения, n — длина волны рентгеновского излучения CuK_α 0,15 нм. Они составляют 0,4—0,6 нм (табл. 1).

Наблюдается текстурирование аморфного гало при изменении ориентации съемки относительно плоскости напластования. Интегральная ин-

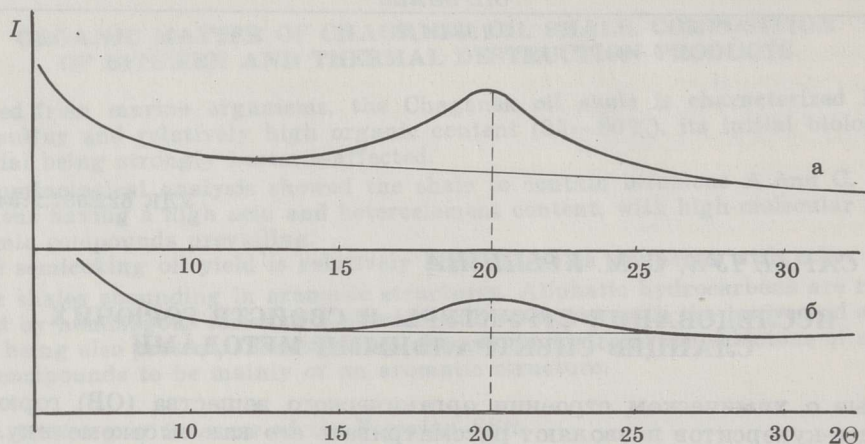


Рис. 1

Дифрактограмма рассеяния рентгеновских лучей горючим сланцем под большими углами в плоскости параллельной (а) и перпендикулярной (б) напластованию

Таблица 1

Рентгеноструктурные параметры горючих сланцев

Параметр	Сланец		
	прибалтийский	приволжский	кероген-70
Угол дифракции 2θ , град	20	15	18
Постоянная решетки d , нм	0,4	0,6	0,5
Степень упорядоченности h/l , нм/град	$(h/l)_{\parallel}=5,6$ $(h/l)_{\perp}=2,2$	$h/l=1,4$	7,3
Радиус инерции R , нм	$R_1=6,3$ $R_2=17,3$	25,5	—

тенсивность максимума в плоскости, перпендикулярной напластованию, меньше, чем в плоскости, параллельной напластованию.

На дифрактограммах горючих сланцев наблюдается также большое количество единичных интенсивных и острых максимумов, характеризующих минеральную часть горючего сланца, но на рис. 1 они не показаны.

Как уже отмечалось, дифракционный максимум горючего сланца является сложным. Вклад в него дают упорядоченные цепочечные структуры, алифатические цепи — ответвления от основных протяженных цепочечных структур, минеральная часть, дефектность минеральной структуры и т. д. Подтверждением этого служат данные рентгеновского рассеяния керогеном-70 (см. табл. 1), у которого упорядоченность структуры выше ($h/l=7,3$).

При исследованиях в области малых углов использовали коллимацию рентгеновского пучка по Кратки на основе дифрактометра Дрон-1 [5]. Применяли трубку БСВ-9 с медным антикатодом, вакуум поддерживали на уровне 10^{-2} мм рт. ст., съемку производили в диапазоне углов от $8'$ до 5° .

Область малых углов диффузного рассеяния, называемая также областью Гинье, дает информацию о микропорах [6]. В случае приволжских сланцев, вероятно, следует говорить о «монопористости», так как им соответствует один радиус инерции $R=25,5$ нм, а в случае прибалтийских — о «полипористости», так как им соответствуют два радиуса инерции — $R_1=6,3$ и $R_2=17,3$ нм (см. табл. 1).

Из-за недостаточной разрешающей способности использованной аппаратуры малоугловые дифрактограммы не дают информации о параметрах надмолекулярной организации горючих сланцев [7].

ИК-спектроскопия наиболее широко используется при исследовании ОВ горючих сланцев. С ее помощью получена практически вся имеющаяся информация о керогене сланцев. В данной работе ИК-спектры всех исследованных образцов горючих сланцев снимали на спектрофотометре ИКС-29 в диапазоне $4200-400$ см⁻¹. Были сняты ИК-спектры горючего сланца, керогена и смолы. Полосы поглощения у горючих сланцев, как правило, достаточно узки, что позволяет проводить их характеристическое отнесение. Исключение — очень широкая полоса $1250-950$ см⁻¹.

Надо отметить, что в отличие от углей горючий сланец, во-первых, легко растирается в агатовой ступке, что весьма положительно для снятия высококачественных спектров, во-вторых, хорошо смешивается с вазелиновым маслом и гексахлорбутадиеном. Попытка приготовить образец для съемки в ацетоне и бензоле не увенчалась успехом, что косвенно свидетельствует о цепочечном строении органической части горючего сланца.

Анализ ИК-спектров керогена-70 прибалтийских горючих сланцев показал, что его ОВ богато цепочечными протяженными структурами CH_2 -групп (полосы $2925-2930$ и 720 см⁻¹), причем их сравнительная интенсивность весьма велика, а уширение полос незначительно. Боковых алифатических цепочек и групп, ответвляющихся от основных протяженных цепей, сравнительно мало (полосы 1440 и 135 см⁻¹). Ароматичность ОВ горючих сланцев невелика, о чем свидетельствует малая интенсивность полос 1610 , 1580 и 1500 , а также $870-860$ см⁻¹.

Анализ ИК-спектров сланца показал, что они идентичны спектру керогена-70. Значительное усиление полос 1440 и 877 см⁻¹ свидетельствует об увеличении количества карбонатов в препарате образца, чего и следовало ожидать, так как в природном горючем сланце минеральной части, а значит карбонатов, каолинита и т. д., больше, чем в обогащенном керогене-70.

Исследования горючих сланцев Прибалтики показали, что метод ЭПР весьма информативен при изучении структуры горючих сланцев. Запись спектров ЭПР сланцев производили на серийном радиоспектрометре РЭ-1301: развертка магнитного поля $25, 50$ Э, экспозиция 3 мин, скорость протяжки диаграммной ленты 4 см/мин. Запись спектров всех проб осуществляли при постоянных значениях тока СВЧ-детектора и амплитуды высокочастотной модуляции.

Образцы сланцев готовили в виде порошка, растирая кусочки в агатовой ступке. Размеры частиц были не более $0,1$ мм. Спектры ЭПР регистрировали в форме первой производной линии поглощения. При обработке экспериментальных данных определяли форму линии, площадь под кривой поглощения, величину фактора спектроскопического расщепления g .

Сигнал ЭПР керогена представляет собой одинарную широкую линию (рис. 2, а), а сланца — сложную (рис. 2, б). Форма линии сигнала ЭПР для основного максимума горючих сланцев довольно точно и для керогена менее точно описывается приближением Гаусса. Это широкие линии с едва уловимой асимметрией (коэффициент асимметрии линий для керогена и горючего сланца, соответственно, $1,25$ и $1,10$). Можно предположить, что природа сигнала ЭПР в горючих сланцах — свободные органические радикалы, а электронов проводимости, делокализованных по л-системе сопряженных связей, в горючих сланцах нет.

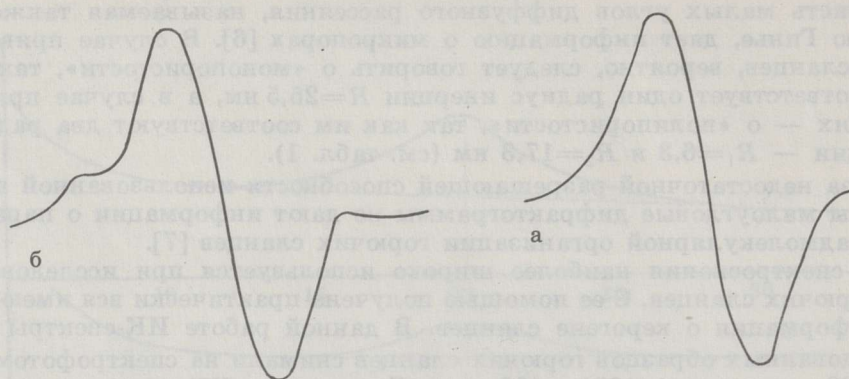


Рис. 2
Спектры электронного парамагнитного резонанса керогена-70 (а) и горячего сланца (б)

Таблица 2

**Характеристики парамагнитных свойств
горючих сланцев по слоям**

Слой	Содержание органического вещества, %	$N_x \cdot 10^{17}$, спин/г	g -Фактор
I	26,0	3,61	2,0038
II	36,3	5,49	2,0039
III	44,2	5,60	2,0042
IV	32,4	2,19	2,0043

Количество парамагнитных центров (ПМЦ) в образцах определяли сравнивая спектры образцов со спектром эталона. В качестве эталона использовали дифенилпикрилгидразил (ДФПГ). Величину g -фактора определяли по положению точки пересечения кривой спектра ЭПР с осью абсцисс. Парамагнетизм сланцев исследовали на образцах четырех разрабатываемых слоев промышленной пачки Ленинградского производственного объединения «Ленинградсланец». Количество спин-центров в разных слоях представлено в табл. 2.

Максимальное количество ПМЦ наблюдается в образцах, взятых из середины пласта, минимальное — в образцах из верхнего и нижнего слоев. По полученным данным можно сделать вывод о том, что количество ПМЦ в сланце зависит не только от содержания ОВ, так как для IV рабочего слоя горячего сланца с содержанием ОВ 32,4% наблюдается аномально низкое содержание ПМЦ.

Исследование зависимости концентрации ПМЦ в образцах горючих сланцев от времени окисления на воздухе показало, что образовавшиеся в процессе разрушения радикалы обладают большой стабильностью: концентрация спин-центров в течение трех суток меняется в пределах флюктуации данных. Выявить какую-либо явную зависимость, кроме постоянства значений в пределах ошибки, не удалось.

Ценную информацию о природе парамагнитных центров может дать g -фактор. По мощности пласта величина g -фактора горючих сланцев меняется от 2,0038 до 2,0043 (табл. 2), что отлично от g -фактора неспаренного электрона ($g_e = 2,0023$). Явное увеличение значения g -фактора в пласте от кровли к подошве, по-видимому, дает основание предполагать, что его можно использовать для генетической характеристики горючих сланцев.

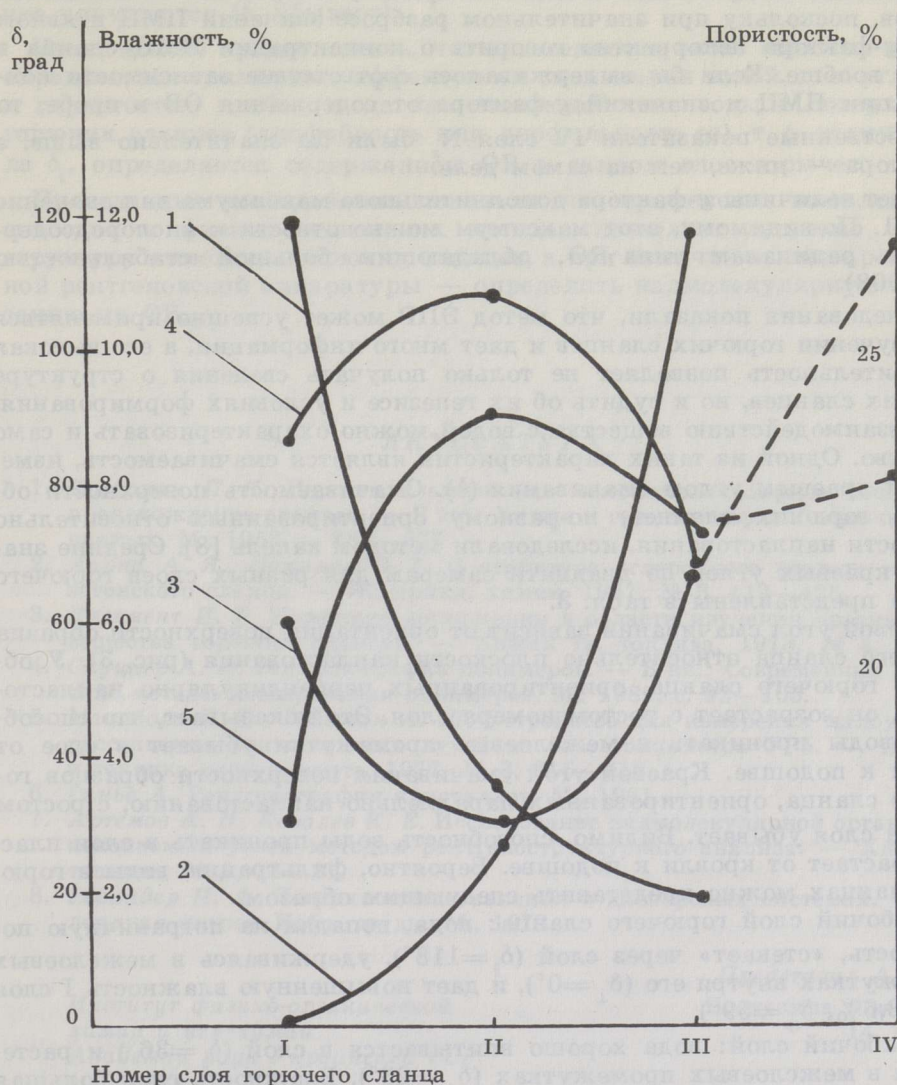


Рис. 3
Изменение краевого угла смачивания δ в плоскости параллельной (1) и перпендикулярной (2) напластованию, среднего угла смачивания (3) и влажности (4) слоев горючего сланца

Таблица 3

Смачиваемость образцов горючих сланцев по слоям

Слой	Содержание ОВ, %	Влажность W, %	Порис- тость, %	Краевой угол смачивания δ , град.		
				δ_{\perp}	δ_{\parallel}	$\delta_{ср}$
I	26	8,7	18,1	0	118	59
II	36	10,8	24,0	23	36	30
III	44	6,8	22,4	116	18	67

Примечание: знаки \perp и \parallel указывают, что образец вырезан, соответственно, перпендикулярно и параллельно напластованию.

Изучение свойств горючих сланцев вообще и его структуры в частности, вероятно, следует вести именно по пробам, отобранным по мощности пластов, поскольку при значительном разбросе значений ПМЦ и явном росте g -фактора некорректно говорить о концентрации ПМЦ сланца в пласте вообще. Если бы выдерживалось соответствие зависимости концентрации ПМЦ и значений g -фактора от содержания ОВ в пробе, то количественные показатели IV слоя N_x были бы значительно выше, а g -фактора — ниже, чем на самом деле.

Расчет величины g -фактора дополнительного максимума дал значение $g=2,01$. По-видимому, этот максимум можно отнести к кислородсодержащим радикалам типа RO , обладающим большой стабильностью ($g=2,008$).

Исследования показали, что метод ЭПР может успешно применяться при изучении горючих сланцев и дает много информации, а его высокая чувствительность позволяет не только получать сведения о структуре горючих сланцев, но и судить об их генезисе и условиях формирования.

По взаимодействию вещества с водой можно охарактеризовать и само вещество. Одной из таких характеристик является смачиваемость, измеряемая краевым углом смачивания (δ). Смачиваемость поверхности образцов горючих сланцев, по-разному ориентированных относительно плоскости напластования, исследовали методом капель [8]. Средние значения краевых углов по двадцати замерам для разных слоев горючего сланца представлены в табл. 3.

Краевой угол смачивания зависит от ориентации поверхности образца горючего сланца относительно плоскости напластования (рис. 3). У образцов горючего сланца, ориентированных перпендикулярно напластованию, он возрастает с ростом номера слоя. Это показывает, что способность воды проникать в межслоевые промежутки убывает в слое от кровли к подошве. Краевой угол смачивания поверхности образцов горючего сланца, ориентированных параллельно напластованию, с ростом номера слоя убывает. Видимо, способность воды проникать в слои пласта нарастает от кровли к подошве. Вероятно, фильтрацию воды в горючих сланцах можно представить следующим образом.

I рабочий слой горючего сланца: вода, попадая на пограничную поверхность, «стекает» через слой ($\delta_{\parallel}=118^{\circ}$), удерживаясь в межслоевых промежутках внутри его ($\delta_{\perp}=0^{\circ}$), и дает повышенную влажность I слоя ($W_I=8,6\%$, $\delta_{cp}=59^{\circ}$).

II рабочий слой: вода хорошо впитывается в слой ($\delta_{\parallel}=36^{\circ}$) и растекается в межслоевых промежутках ($\delta_{\perp}=23^{\circ}$). Влажность слоя большая ($W_{II}=10,8\%$, $\delta_{cp}=30^{\circ}$), так как попавшая в него вода хорошо удерживается и в слоях и в межслоевых областях.

III рабочий слой: вода не удерживается между слоями ($\delta_{\perp}=116^{\circ}$) и, частично впитавшись в них ($\delta_{\parallel}=18^{\circ}$), стекает к подошве. Влажность этого слоя самая малая ($W_{III}=6,8\%$, $\delta_{cp}=67^{\circ}$).

По-видимому, величина среднего краевого угла смачивания ($\delta_{cp}=(\delta_{\perp}+\delta_{\parallel})/2$) характеризует фильтрационную способность слоев горючих сланцев и их влагоемкость. Чем больше средний краевой угол смачивания, тем меньше влагоемкость слоя и тем лучше вода просачивается сквозь слой.

Вода, хорошо прошедшая через III слой горючего сланца, скапливается в IV слое, придавая ему наибольшую влажность ($W_{IV}=11,3\%$).

В настоящем исследовании помимо величин W и δ определяли и пористость. Между пористостью и влагоемкостью горючих сланцев наблюдается хорошая корреляция: с ростом пористости растет и влагоемкость слоя (рис. 3). Видимо, вода, задержавшаяся в слое, размещается в порах.

Зависимость краевых углов смачивания (δ_{\perp} и δ_{\parallel}) от содержания ОВ в пробе следующая: с ростом содержания ОВ в I, II и III слоях горючих сланцев возрастает краевой угол δ_{\perp} и убывает краевой угол δ_{\parallel} . Возмож-

но, что увеличение содержания органической части в пробе способствует лучшему сцеплению молекул воды с поверхностью образца, и смачивание улучшается (δ_{\parallel} убывает).

Итак, можно предположить, что влагоемкость слоев горючих сланцев определяется суммарным эффектом их смачивания водой, т. е. углом $\delta_{\text{ср}}$, и пористостью пробы, тогда как взаимодействие воды с поверхностью горючих сланцев (лиофобность или лиофильность ее), т. е. величина угла δ_{\parallel} , определяется содержанием ОВ в данном слое горючего сланца.

Проведенные исследования показали, что применение комплекса физических и физико-химических методов позволяет детально изучить структуру и свойства горючих сланцев, а при наличии высокоточной рентгеновской аппаратуры — определить надмолекулярную организацию их ОВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Когерман П. К. Кероген сланцев как высокомолекулярное вещество и происхождение сланцев. — В кн.: Химия и генезис твердых горючих ископаемых. М., 1953, с. 368—375.
2. Аарна А. Я., Липпмаа Э. Т. О структуре углеродного скелета керогена эстонского сланца. — Ж. прикл. химии, 1957, № 3, 419—426.
3. Клесмент И. Р. Новейшие достижения в области изучения органического вещества горючих сланцев. — Химия тв. топлива, 1978, № 4, 36—41.
4. Слуцкер А. И. Рентгенография полимеров. — В кн.: Современные физические методы исследования полимеров. М., 1982, с. 92—105.
5. Мацибора Н. П., Гойхман А. Ш. Устройство для измерения малоуглового рассеивания рентгеновских лучей на базе гониометра УР5. — Приборы и техника эксперимента, 1977, № 3, 216—218.
6. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961.
7. Артемов А. В., Ковалев К. Е. Исследование надмолекулярной организации ископаемых углей методом рентгеноструктурного анализа. — Химия тв. топлива, № 4, 13—21.
8. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. — Коллоидная химия. Избр. труды. М., 1978.

Представил А. Аарна

Поступила в редакцию
14. 11. 1983

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

V. SARANCHUCK, S. KRYPINA

SPECTRAL RESEARCH INTO THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SHALE OILS

The use of physical and physico-chemical methods (X-ray diffractometry, IR-spectrometry, ESR-spectrometry, dielcometry, and wettability) enables us to obtain reliable information on the structure and properties of shale oils. The results of investigation the samples of the Baltic and Volga shale oils and kerogen are presented revealing significant differences in their structure.

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