1986 3/4

УДК 553.983 : 538.113

Ю. И. ГОРЬКИЙ, Э. К. ЛУКЬЯНОВА, С. Г. ПРОХОРОВ, В. П. СТРИГУЦКИЙ, Т. А. ПИСКУНОВА

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ БЕЛОРУССИИ

Горючие сланцы широко распространены в мире и интерес к ним как к источнику получения синтетического жидкого топлива велик. Несмотря на генетическое родство, сланцы отдельных месторождений имеют специфические свойства, которые обусловлены отличиями состава как органической, так и минеральной составляющих и проявляются в процессе переработки сланцев. Именно поэтому необходимо детальное изучение состава и свойств органической и минеральной частей сланцев, а также природы связи между ними.

Горючие сланцы изучали комплексом физико-химических методов, включая и метод ЭПР, так как сланцы наряду с остальными горючими ископаемыми обладают собственным сигналом ЭПР органического вещества (ОВ). Некоторые авторы считают, что парамагнетизм горючих сланцев обусловлен свободными радикалами [1]. На наш взгляд, это маловероятно из-за их высокой реакционноспособности. Другие исследователи объясняют сигнал ЭПР в горючих сланцах наличием сопряженных связей неароматического характера [2].

Цель данной работы заключается в исследовании природы парамагнетизма ОВ сланцев Туровского месторождения Белорусской ССР, а также характера связи между ОВ и минеральной составляющей.

Спектры ЭПР регистрировали на модернизированном радиоспектрометре РЭ-1301 с повышенным уровнем СВЧ-мощности при комнатной температуре в атмосфере воздуха. В качестве эталона интенсивности, ширины и величины g-фактора использовали порошок MgO с микропримесью Mn^{2+}.

В работе были использованы пробы горючих сланцев Туровского месторождения с различным содержанием карбонатов, а также — для сравнения — сланцы Эстонской ССР (диктионемовый и кукерсит) и РСФСР (чаганский). Спектры ЭПР получали для исходной пробы горючего сланца, для остатка его после обработки 10 %-ной HCl (деминерализованный) и для остатка, полученного после экстракции сланца хлороформом и смесью этилового спирта и бензола 1 : 2 до и после обработки 10 %-ной HCl (дебитуминированный). В ряде случаев исходные пробы сланцев окисляли 5 %-ным раствором H_2O_2 при комнатной температуре (окисленный). Образцы Na-формы получали промывая сланцы 0,1 н. водным раствором NaOH и затем высушивая образцы при комнатной температуре.

Характеристика исходных проб сланцев приведена в табл. 1, а в табл. 2 представлены параметры спектров ЭПР. Из данных табл. 2 видно, что сланцы характеризуются сложными спектрами ЭПР. Во всех исследованных образцах регистрируются два типа сигналов: узкий, с шириной линии $\Delta H < 10$ Гс и g-факто ром $2{,}0040 \pm 0{,}0005$, обусловленный ОВ, и широкий ($\Delta H \sim 500$—1000 Гс, $g \sim 2$), характерный для комплексно-связанного низкоспинового трехвалентного железа [3]. В большинстве образцов регистрируется сравнительно сла-

Таблица 1

Характеристика горючих сланцев, %

Сланец, проба	A^d	$(CO_2)^d$ карбонатов	Условное органическое вещество	Элементный состав органического вещества			Основные компоненты золы, в расчете на сухой сланец				
				C	H	O+N+S	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO
Туровский (БССР), 3Т	78,1	3,7	18,2	67,9	9,7	22,4	38,3	10,0	13,7	1,9	1,4
„ „ , 34Т	70,1	11,7	18,2	67,0	10,9	22,1	30,0	4,3	9,1	15,6	2,8
„ „ , 41Т	63,7	15,7	20,6	75,0	12,6	12,4	18,0	4,4	6,3	25,0	2,2
Диктионемовый (ЭССР)	80,5	2,7	16,8	61,5	9,7	28,8	56,3	3,4	9,9	1,7	1,6
Кукерсит (ЭССР)	46,4	12,4	41,2	78,6	11,0	10,4	23,2	1,6	3,6	8,7	5,1
Чаранский (РСФСР)	33,3	12,3	54,4	71,9	9,5	18,6	20,6	7,3	0,5	0,8	0,6

бый сигнал, расположенный при низких значениях постоянного магнитного поля ($g=4{,}3$), с шириной $\Delta H \sim 200$ Гс, который обусловлен наличием ионно-связанного (высокоспинового) трехвалентного железа [3]. Интенсивность последнего относительно сигнала с $g \sim 2$ не превышает одного процента. Следует отметить, что аналогичные сложные спектры ЭПР наблюдаются и для сапропелей [4].

Кроме того, во всех исходных образцах, за исключением диктионемового сланца, регистрируется шестикомпонентный спектр индивидуальных ионов Mn^{2+}, как и в карбонатных сапропелях. Возможно, условия образования диктионемового сланца отличаются от остальных исследованных в настоящей работе, что подтверждается наибольшим содержанием в нем кремнезема и наименьшим — карбонатов.

Сигнал ЭПР ОВ сланцев Туровского месторождения характеризуется наименьшими шириной и величиной g-фактора. Аналогичные параметры сигнала ЭПР наблюдаются для органического сапропеля торфянистого происхождения [4] и торфов высокой степени разложения [5—7]. Это позволяет предположить, что сигнал ЭПР ОВ туровских сланцев, также как сапропелей и торфов, обусловлен структурами полисопряжения ароматического типа [4—7], поскольку для линейно-сопряженных ОВ характерны бо́льшие значения ширины линии [8]. Данный факт представляется несколько неожиданным в связи с высокой зольностью сланцев. Поэтому вследствие наличия карбоксильных групп в ОВ сланцев естественным было бы предположение о связи их с ионами металлов второй группы и с парамагнитными металлами, что в итоге должно было бы приводить к уширению линии ЭПР и возрастанию ее g-фактора [9].

Параметры спектров ЭПР сланцев Эстонии и РСФСР, особенно ширина линии, близки к параметрам, характерным для сапропелей высокой зольности. Для сапропелей уширение линии ЭПР ОВ объясняется влиянием ионов Ca^{2+} и Fe^{3+} [4]. Однако, в отличие от последних, во всех исследованных образцах горючих сланцев регистрируется сигнал ЭПР ионов трехвалентного железа одного порядка. Поэтому можно предположить, что отличие туровского сланца от сланцев других месторождений заключается в составе ОВ или в характере его связи с минеральной составляющей, но не в природе парамагнетизма, поскольку представляется маловероятным, что в генетически подобных образованиях сигнал ЭПР может быть обусловлен парамагнитными центрами различной природы. В данных сланцах наблюдалось также уширение линии с ростом СВЧ-мощности, что свидетельствует о нескольких типах парамагнитных центров (ПМЦ).

Рассматривая образцы туровских горючих сланцев, можно отметить, что интенсивность сигнала ЭПР сланца из восточной части месторождения (проба 41Т) несколько выше, а ширина линии сужена. Принимая во внимание наибольшее содержание углерода в этой пробе, можно сделать вывод, что сланцы восточной части месторождения характеризуются более конденсированным ОВ.

Обработка щелочью природных образований, содержащих собственные ПМЦ, приводит к многократному возрастанию интенсивности сигнала ЭПР и изменению его параметров, что обусловлено появлением семихинонных ион-радикальных состояний [10—12]. Аналогичная обработка щелочью сланцев лишь слегка увеличивает интенсивность сигнала ЭПР и, вследствие этого, слабо влияет на его параметры. Однако достоверное, хотя и небольшое возрастание интенсивности, ширины и g-фактора сигнала ЭПР сланцев в Na-форме — аргумент в пользу наличия в них соединений хиноидного и фенольного характера.

Чтобы получить более глубокую информацию о связи органической

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР горючих сланцев

Сланец	ΔH, Гс	g	$I_{отн}$	$I_{отн}$ на ОВ	ΔH		$I_{отн}$		
					$Fe_{g\sim2}$, Гс	$Fe_{g\sim4,3}$, Гс	$Fe_{g\sim2}$	$Fe_{g\sim4,3}$	Mn^{2+}
Туровский:									
проба 3Т:									
исходный	4,6	2,0035	1,00	5,50	600	200	1,00	1,00	+
деминерализованный	4,4	2,0034	1,50	6,90	1000	160	2,05	0,70	—
дебитуминированный	4,1	2,0035	0,94	4,25	1000	160	2,15	0,70	—
окисленный	5,1	2,0035	1,63	—	700	200	0,79	1,24	+
Na-форма	5,1	2,0037	1,87	10,3	—	—	—	—	Отсутств.
проба 34Т:									
исходный	4,6	2,0035	0,88	4,80	600	200	2,20	0,90	+
деминерализованный	4,6	2,0036	1,21	4,20	1000	200	2,60	1,10	—
дебитуминированный	4,4	2,0033	0,74	2,60	1000	200	2,40	1,10	—
окисленный	4,7	2,0035	1,39	—	600	200	1,90	0,90	+
проба 41Т:									
исходный	4,2	2,0035	1,64	8,00	600	—	0,93	—	+
деминерализованный	4,1	2,0035	2,82	6,70	1000	150	1,31	0,30	—
дебитуминированный	4,1	2,0034	1,63	4,14	700	—	0,48	—	—
окисленный	4,2	2,0035	1,85	—	600	—	0,70	—	+
Диктионемовый:									
исходный	5,5	2,0038	1,41	8,40	600	200	0,24	1,50	—
деминерализованный	4,9	2,0038	1,48	8,40	600	200	0,15	1,10	—
Na-форма	5,8	2,0041	3,33	19,80	—	—	—	—	Отсутств.
Кукерсит:									
исходный	7,1	2,0045	3,70	9,00	500	150	0,41	0,40	+
деминерализованный	6,9	2,0046	3,60	6,10	500	150	0,04	0,45	—
Na-форма	7,8	2,0044	4,90	11,90	—	—	—	—	Отсутств.
Чаганский:									
исходный	6,6	2,0042	1,54	2,83	800	—	0,78	—	+
деминерализованный	7,1	2,0038	1,90	2,35	800	—	0,10	—	—

и минеральной составляющих, проводили деминерализацию сланцев. Если у сапропелей [4], торфов [6, 7] и углей [13] при деминерализации, как правило, происходит уменьшение интенсивности, ширины и g-фактора узкого сигнала ЭПР, что объясняется удалением связанных с ОВ ионов кальция и железа, играющих структурирующую роль, то на горючие сланцы она оказывает очень слабое влияние. Возможно это связано с тем, что при деминерализации удаляется кальций, находящийся в карбонатах, то есть не связанный с ОВ сланцев. Это подтверждается результатами ИК-спектральных исследований и данными рентгенофазового анализа сланцев.

Следует отметить, что сигнал ЭПР железа с $g \sim 2$ существенно уменьшается при деминерализации только в сланце-кукерсите и чаганском сланце. В остальных же образцах он сохраняется или даже возрастает, несмотря на уменьшение валового содержания, что можно объяснить, по аналогии с сапропелями [4], частичным окислением двухвалентного железа. Приведенные результаты принципиально отличаются от данных по торфам, где при деминерализации всегда наблюдается падение интенсивности сигнала ЭПР железа [6, 7]. Шестикомпонентный спектр ионов Mn^{2+} после деминерализации не регистрируется, что свидетельствует о сугубо ионном характере связи, как и в сапропелях [4]. Отметим в то же время, что сигнал с $g \sim 4{,}3$, обязанный наличию ионносвязанного железа, не устраняется, как и в случае сапропелей и торфов [4, 6].

Обработка перекисью водорода практически не влияет на параметры спектров ЭПР сланцев, что наряду со слабым воздействием щелочи и деминерализации свидетельствует о сравнительно высокой химической устойчивости их ОВ. Возможно, это объясняется также тем, что ОВ сланцев значительно сильнее связано с минеральной составляющей, чем в других природных образованиях.

Таблица 3

Параметры спектров ЭПР битумоидов горючих сланцев

Проба	Битумоид	ΔH, Гс	g	$I_{отн}$
3Т	Хлороформенный А	5,0	2,0037	0,06
	Спиртобензольный А	4,7	2,0034	0,25
	Спиртобензольный С	4,4	2,0034	0,43
34Т	Хлороформенный А	4,7	2,0034	0,04
	Спиртобензольный А	4,7	2,0034	0,16
	Спиртобензольный С	4,4	2,0033	0,17

Дебитуминирование туровских сланцев приводит к некоторому уменьшению узкого сигнала, несмотря на низкий уровень парамагнетизма выделенных битумоидов (табл. 3), то есть не выполняется закон аддитивности. Это можно объяснить только изменением коллективного взаимодействия ОВ вследствие изменения его молекулярной упаковки [12]. Данное предположение, наряду с идентичностью параметров сигнала ЭПР битумоидов и исходных сланцев, позволяет утверждать, что битумоиды составляют часть исходного ОВ горючих сланцев.

Выводы

1. Сигнал ЭПР органического вещества сланцев обусловлен структурами полисопряжения ароматического типа.

2. Сланцы Туровского месторождения отличаются от других исследованных в данной работе составом органического вещества и характером его связи с минеральной составляющей.

3. Органическое вещество сланцев восточной части Туровского месторождения (проба 41Т) более конденсировано.

4. В отличие от сапропелей, торфов и углей в сланцах не обнаружено существенного влияния ионов металлов на параметры сигнала ЭПР органического вещества, что свидетельствует о другом характере его связи с минеральной составляющей.

5. Битумоиды, выделяемые из сланцев, являются частью их исходного органического вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Саранчук В. И., Крыпина С. М.* Исследование структуры и свойств горючих сланцев спектральными методами. — Горючие сланцы, 1984, **1**, № 2, с. 155—161.
2. *Губергриц М. Я., Бродская Б. Х., Куйв К. А., Паальме Л. П.* Структурные превращения при термическом разложении сланца-кукерсита. — Горючие сланцы / ЭстНИИНТИ, 1961, вып. 4, с. 75—87.
3. *Ингрэм Д.* Электронный парамагнитный резонанс в биологии. — М., 1972.
4. *Лиштван И. И., Стригуцкий В. П., Евдокимова Г. А. и др.* Исследование структурных особенностей сапропелей. — Химия тв. топлива, 1985, № 1, с. 4—15.
5. *Белькевич П. И., Гайдук К. А., Трубилко Э. В. и др.* Окисление пушицесфагнового торфа азотной кислотой и двуокисью азота. — Изв. АН БССР. Сер.хим.наук, 1975, № 6, с. 39—42.
6. *Лиштван И. И., Кашинская Т. Я., Стригуцкий В. П. и др.* Исследование превращений катионзамещенных форм торфа при хранении. — Том же, 1981, № 5, с. 99—106.
7. *Белькевич П. И., Минкевич М. И., Стригуцкий В. П.* Влияние отдельных компонентов на уровень электронного парамагнетизма торфа при его термолизе. — Доклады АН БССР, 1973, **17**, № 6, с. 525—528.
8. *Любченко Л. С., Стригуцкий В. П., Черепанова Е. С.* К вопросу о природе парамагнетизма в полимерных органических полупроводниках. — В кн.: Органические полупроводники. Киев, 1976, с. 115—120.
9. *Лиогонький Б. И., Лиштван И. И., Любченко Л. С. и др.* Влияние непарамагнитных поливалентных ионов металлов на спектры ЭПР гуминовых кислот. — Доклады АН СССР, 1980, **250**, № 5, с. 1187—11907.
10. *Tollinn G., Reid T., Steelink C.* Structure of humic acid. 4. Electron-paramagnetic-resonance studies. — Biochim. Biophys. Acta, 1963, **66**, p. 444—449.
11. *Wilson S. A., Weber J. H.* Electron spin resonance analysis of semiquinone free radicals of aquatic and soil fulvic and humic acids. — Anal. Lett., 1977, **10**, p. 75—84.
12. *Стригуцкий В. П., Прохоров С. Г., Белькевич П. И. и др.* О связи собственного парамагнетизма высокомолекулярных систем с молекулярной жесткостью. — Доклады АН СССР, 1984, **278**, № 4, с. 930—934.
13. *Черепанова Е. С., Любченко Л. С., Луковников А. Ф.* Влияние непарамагнитных ионов Ca^{2+} на параметры спектров ЭПР ирша-бородинского угля. — Химия тв. топлива, 1985, № 6, с. 15—19.

Представил К. Э. Уров

Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск

Поступила в редакцию
4.04.1986

Yu. I. GORKY, Z. K. LUKYANOVA, S. G. PROKHOROV,
V. P. STRIGUTSKY, T. A. PISKUNOVA

EPR SPECTROMETRY OF OIL SHALES

Oil shales from the deposits of Byelorussia, Estonia and the Russian Federation were investigated by EPR spectroscopy. It was shown that they have a complicated EPR spectrum due to the aromatic structures of polyconjugation, Fe^{3+} ions with covalent and ionic bonds and Mn^{2+} ions. The oil shales differ in organic composition and the nature of its relationship with mineral components. It was established that metal ions have no influence on the EPR spectrum parameters of oil shale organic matter. It was also shown that the bitumens extracted from oil shales are related to their organic matter.

Academy of Sciences of Byelorussian SSR,
Institute of Peat
Minsk