

Хилья ТААЛ, Х. ПАЛМРЕ

О МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ ПО ИК-СПЕКТРАМ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА-КУКЕРСИТА (КЕРОГЕНА-90)

Hilja TAAL, H. PALMRE. MINERAALSETE KOMPONENTIDE MÕJUST KUKERSIITPÕLEVKIVI (KEROGEEN-90) INFRAPUNASTELE NEELDUMISSPEKTRITELE

Hilja TAAL, H. PALMRE. THE INFLUENCE OF MINERAL SUBSTANCE ON INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF OIL SHALE

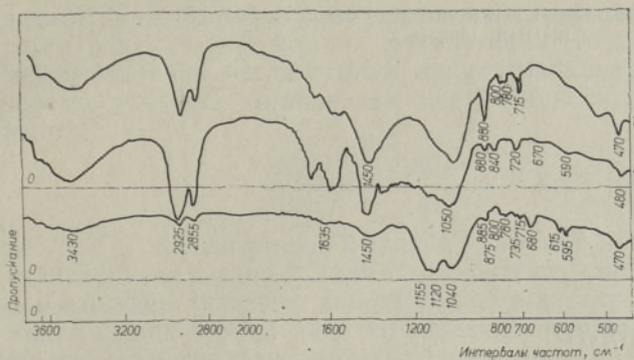
По данным минерало-петрографических исследований, в органическом веществе (ОВ) горючего сланца присутствуют незначительные количества минеральных частиц (кальцита, марказита, кварца, гидрослюды и др.) [1]. Идентификация минеральных образований (МО) с большим содержанием ОВ горючего сланца путем термических исследований [2, 3] — сложная задача. Подробно исследованы ИК-спектры поглощения керогена [4]. Установлено, что все полосы поглощения соответствуют только колебаниям ОВ. В настоящее время ИК-спектры чистых минералов изучены достаточно полно [5, 6, 8], и представляется возможной их диагностика по ИК-спектрам поглощения.

Нами исследовалось влияние МО на ИК-спектры поглощения керогена-90, выделенного флотационным методом. Учитывая, что важной диагностической характеристикой МО является поглощение в области поглощения органических групп, нами представлены ИК-спектры природного горючего сланца, керогена-90 и керогена-90, нагретого до 480 °С (МО керогена-90) с целью выжигания ОВ [3].

Образцы в виде таблеток с КВг сняты на инфракрасном спектрофотометре UR-10 в диапазоне 3200—450 $см^{-1}$. Для оценивания влияния колебаний МО на ИК-спектр керогена-90 изготавливались таблетки из МО керогена-90 с добавлением КВг в таком количестве, чтобы концентрация МО соответствовала концентрации МО в керогене-90.

Основными полосами поглощения (см. рисунок), присутствующими во всех спектрах, являются равные по интенсивности широкие размытые полосы около 1040 $см^{-1}$. Так как Si—O-связь общая для всех силикатов и глинистых минералов, можно считать, что сильные абсорбционные полосы в районе 1105—963 $см^{-1}$ обусловлены, главным образом, валентными колебаниями Si—O [6]. Глинистые минералы обнаруживают сходные спектры с силикатами, и, кроме того, полоса глинистых минералов около 1000 $см^{-1}$ имеет дублет (у каолинита — 918 $см^{-1}$, у монтмориллонита — 920 $см^{-1}$), что связано с колебаниями структурных гидроксильных групп. В спектре МО керогена-90 (рисунок, кривая 3) последнее колебание отсутствует, возможно, из-за маленькой концентрации глинистых минералов в исследуемых нами пробах или из-за дегидратации проб при нагревании. По литературным данным [7], это колебание исчезает после нагревания пробы до температуры около 500°.

Заметную роль в ИК-спектре поглощения МО керогена-90 играют пики поглощения около 1155—1120, 680 и дублет 615, 595 $см^{-1}$.



Инфракрасные спектры: 1 — природного горючего сланца-кукерсита; 2 — флотационного концентрата — керогена-90; 3 — флотационного концентрата, нагретого до 480 °С.

Эти колебания отнесены нами к несимметричным колебаниям иона SO_4^{2-} (а именно — к ангидриту). Возникновение таких интенсивных полос поглощения вызвано не только дегидратацией гипса (в спектре керогена-90 слабые полосы около 670, 590 cm^{-1} — см. рисунок, кривые 1, 2), но и, вероятно, образованием ангидрита в результате разрушения определенных химических связей органико-минеральных соединений при сгорании ОВ. Второстепенное значение имеют слабые дублеты полос поглощения 885, 875 и 730, 715 cm^{-1} . Первые принадлежат несимметричным колебаниям, вторые (а также 1450 cm^{-1}) — симметричным колебаниям иона CO_3^{2-} [8], возможно, — в минералах кальцит и доломит. Часть спектра, не отнесенная ни к карбонатным, ни к сульфатным полосам, имеет тот же характер, что и спектр биогенного кремнезема, полученный при изучении диатомовых водорослей четвертичных радиолариевых илов [9]. Этот спектр выделяется лишь присутствием колебания связи Si-O-Si (дублет около 800 cm^{-1}), что указывает, видимо, на высокую дисперсность кремнезема [10].

Таким образом, исследуемый нами кероген-90 содержит минеральные примеси в виде кальцита, доломита и кремнезема, их колебания осложняют идентификацию органических структур горючего сланца-кукерсита по ИК-спектрам поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дилакторский Н. Л. К вопросу о строении керогена. — Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. н., 1960, т. 9, № 2, с. 130—133.
2. Луцковская Н. Л., Казаков Е. И. Комплексное термографическое и химическое исследование эстонского сланца-кукерсита. — Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. н., 1956, т. 5, № 2, с. 129—139.
3. Таал Х., Сюгис-Рулли А., Палмре Х. О дериватограммах горючего сланца-кукерсита. — Изв. АН ЭССР, хим., 1978, т. 27, № 3, с. 197—199.
4. Grassely, Gy., Hetényi, M., Agócs, M. Contributions to the alkaline permanganate oxidation of the kerogen, lignite and peat. — Acta Mineral.-Petrograph., 1973, v. 21, N 1, p. 55—71.
5. Моенке, Н. Mineralspektren. — In: Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Akademie-Verlag, 1962.
6. Плюссина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
7. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., 1969, с. 407—418.
8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966.
9. Плюссина И. И., Левитин М. А. Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М., 1975, с. 189—192.
10. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов. М., 1976.