

ПЕТРОГРАФИЯ

В. И. КАСАТОЧКИН, Э. Ю. ЗОЛОТАРЕВСКАЯ и Л. Л. РАЗУМОВА

**ИЗМЕНЕНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ
НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ МЕТАМОРФИЗМА**

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 16 V 1951)

В настоящей работе приводятся результаты рентгенографического и электронно-микроскопического исследования структурных изменений органического вещества ископаемых углей и их основных петрографических составляющих — витрена, фюзена и спорового материала. Химические превращения углеродистого вещества, протекающие в процессе метаморфизма угля, которые характеризуются уменьшением выхода летучих, а также изменением элементарного состава в сторону возрастания относительного содержания углерода и уменьшения водорода и кислорода, несомненно, сопровождаются глубокими изменениями молекулярной структуры.

Нами установлено, что молекулярно структурные изменения углеродистого вещества ископаемых углей в естественных условиях метаморфизма весьма характерно отражаются на рентгеновской дифракционной картине углей.

На рис. 1 / приводятся микрофотограммы рентгеновских снимков, полученных на фильтрованном излучении меди, последовательного ряда обеззолненных ископаемых углей Донецкого бассейна: длиннопламенного (Д), газового (Г), паровично-жирного (ПЖ), коксового (К), паровично-спекающегося (ПС), тощего (Т) и антрацита. Там же приведены микрофотограммы бурого угля (Южный Урал), шунгита и для сравнения графита.

Таблица 1

Результаты анализа исходных углей (включая антрацит и шунгит)

№ обр.	Название угольного бассейна	Тип угля	Влага в %	Зольа в %	Летуч. соединен. (на горючую массу) в %	C ^г в %	H ^г в %	C/H
564	Южный Урал	Бурый уголь	14,17	21,27	—	65,00	5,61	11,7
62	Донбасс	Д	13,57	4,82	38,81	78,58	5,15	15,2
12	"	Г	2,98	12,56	37,27	82,37	5,21	15,8
56	"	ПЖ	1,44	5,64	30,34	84,67	5,01	16,9
20	"	К	1,46	2,92	22,97	90,38	4,90	18,4
5	"	ПС	1,82	21,35	15,55	87,66	4,47	19,4
22	"	Т	1,31	7,00	12,46	89,50	4,05	22,1
30	"	Антрацит	2,74	3,90	2,66	94,12	1,97	47,7
III	с. Шуньга	Шунгит	—	—	—	98,11	0,43	227,4

В табл. 1 приводятся результаты химического анализа* исследованных образцов углей. Выход летучих, а также отношение содержания углерода к водороду С/Н являются химической характеристикой степени обуглероживания.

Наблюдающееся возникновение интерференционных максимумов и прогрессивное увеличение их резкости на рентгеновских дифракционных картинах для всех изученных углей, различных по стадиям метаморфизма, свидетельствует о возрастании молекулярной упорядоченности при метаморфизме.

Характер изменений диффракционной картины ископаемых углей в их последовательном ряду может быть описан как развитие картины, типичной для антрацитов. Для диффракционной картины антрацита характерно совпадение интерференционных полос с линиями графита (002), (100), (004) и (110) и отсутствие отражений с индексами, характерными для «косых» атомных плоскостей кристаллической решетки графита, например, (103) и (112). Этот факт служит прямым свидетельством того, что в антрацитах, а следовательно, и в углях, не содержится областей трехмерной упорядоченности атомов углерода в виде кристаллической решетки графита. Двухмерный характер диффракционной картины антрацитов и углей подтверждается также сходством ее с диффракционной картиной сажи, для которой методом расчета радиального атомного распределения установлен двухмерный характер структуры (2).

Второй и четвертый максимумы на рентгенограммах антрацита, так же как и шунгита (см. рис. 1, I), совпадающие с отражением (100) и (110) графита, следует рассматривать как внутримолекулярную интерференцию на плоских атомных сетках углерода, подобных базисным атомным сеткам графита, отвечающим периодам 2,6 и 1,42 Å.

Этим максимумам должны быть приписаны двухмерные индексы (10) и (11). Первый и третий максимумы являются результатом межмолекулярной интерференции в структуре антрацитов, которая характеризуется образованием пакетов параллельных атомных сеток, расположенных на расстоянии 3,4 Å и отличающихся углом поворота вокруг направления, перпендикулярного к плоскостям сеток.

Последовательность изменений рентгеновской диффракционной кар-

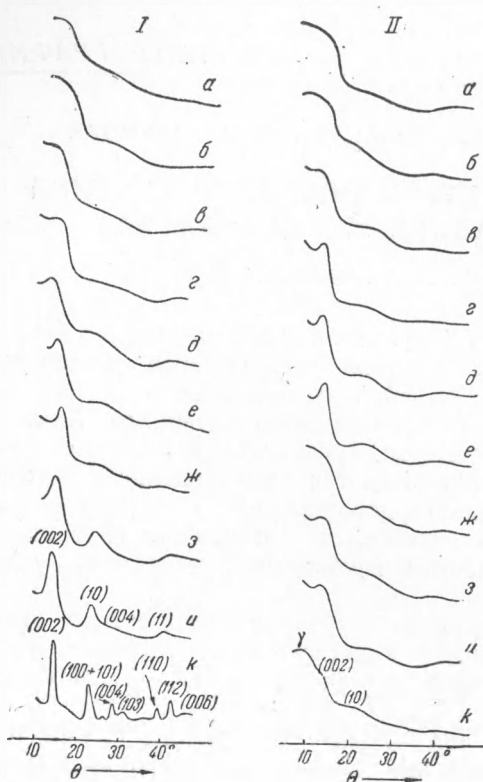


Рис. 1. Микрофотометрические кривые. I — исходные угли: а — землистый бурый, б — Д, в — Г, з — ПЖ, д — К, е — ПС, жс — Т, з — антрацит, и — шунгит, к — графит. II — петрографические составляющие углей: а — витрен Д, б — витрен Г, в — витрен Г — ПЖ, з — витрен ПЖ — К, д — витрен К, е — витрен ПС, жс — фьюзен Д, з — фьюзен Г — ПЖ, и — фьюзен ПС, к — спорный материал Г — ПЖ

* Анализы проведены в лаборатории химии и генезиса углей под руководством Н. П. Федоровской, за что мы приносим ей благодарность.

тины приводит к выводу, что в условиях естественного метаморфизма органического вещества углей конечной стадией углеобразования являются антрациты. Графиты отличаются от антрацитов качественными изменениями молекулярной структуры, которая характеризуется определенной азимутальной ориентацией параллельных атомных сеток углерода с возникновением пространственной кристаллической решетки, и требуют специальных температурных условий для своего образования.

Результаты рентгеноанализа витрена и фюзена, выделенных из углей различной стадии метаморфизма, так же как и химические данные (см. табл. 2), показывают, что только вещество витрена претерпевает типичные для угля в целом молекулярно-структурные превращения в процессе углеобразования.

Таблица 2

Результаты анализа петрографических составляющих углей

№ обр.	Название угольного бассейна	Петрографич. составляющее	Тип угля	Влага в %	Зола в %	Летуч. соедин. (на горючую массу) в %	C ^г в %	H ^г в %	C/H
36a	Донбасс	Витрен	Д-Г	7,39	1,86	37,52	76,47	4,97	15,5
B-IV	"	"	Г	5,67	5,31	37,06	71,38	5,61	12,7
28*	"	"	Г-ПЖ	1,97	0,26	32,67	82,37	5,15	16,0
B-VII	"	"	ПЖ-К	0,16	4,44	27,63	87,16	5,64	15,4
1000	Кузбасс	"	К	0,46	1,24	23,34	86,17	5,06	17,0
2a*	Донбасс	"	ПС	0,58	1,19	12,13	90,03	4,14	21,2
37a*	"	Фюзен	Д	1,12	3,56	13,69	90,78	2,85	31,8
4a	"	"	Г-ПЖ	0,68	2,84	14,51	90,39	3,20	28,2
6a	"	"	ПС	0,38	3,79	5,52	95,53	2,56	37,8
99*	Кизеловский бассейн	Споровый материал (84% спор)	Г-ПЖ	0,79	2,20	67,10	79,85	6,97	11,4

* Образцы, отмеченные звездочкой, любезно предоставлены доцентом Харьковского углехимического института Л. Л. Нестеренко, за что приносим ему благодарность.

Приведенные на рис. 1, II микрофотограммы рентгеновских снимков витрена с несколько большей отчетливостью воспроизводят последовательность изменений рентгеновской дифракционной картины, характерной для углей в целом.

Высокий процент углерода у фюзена углей ранней стадии метаморфизма является прямым подтверждением того, что обуглероживание вещества фюзена прошло сильнее, чем у витрена той же стадии метаморфизма угля. Достаточно хорошо выраженный максимум (10) и размытый характер первого максимума (002) на рентгеновской дифракционной картине, мало изменяющийся в процессе метаморфизма, указывает на наличие атомных сеток углерода, в малой степени взаимно-ориентированных. Прогрессивное возрастание резкости второго максимума (10) на рентгеновской дифракционной картине различных витренов определяется процессом роста плоских гексагональных атомных сеток углерода при метаморфизме углей. Возрастание резкости первого максимума (002), связанное с изменением, непрерывного фона рассеяния, в области малых углов за первым максимумом ⁽¹⁾, зависит, главным образом, от упаковки в пакеты параллельных атомных сеток.

Наблюдаемое уменьшение общего непрерывного фона рассеяния, представляющего собой независимое рассеяние молекулярно неупорядоченного

доченной части углеродистого вещества, соответствует уменьшению выхода летучих в процессе метаморфизма.

Молекулярная упорядоченность углеродистого вещества при углеобразовании определяется следовательно двумя процессами: 1) чисто химическим процессом конденсации углерода в форме гексагональных плоских атомных сеток углерода типа графитных базисных атомных плоскостей и 2) ориентацией в пакеты параллельных углеродных сеток с образованием мезоморфных областей упорядоченности углерода.

Представляя структуру вещества витрена в виде пространственного полимера нерегулярного строения, в котором гексагональные плоские атомные сетки углерода валентно связаны друг с другом периферийными молекулярными цепями, несущими разнообразные функциональные группы, структурные изменения в процессе углеобразования можно описать схематически как прогрессивный переход пространственного полимера органического вещества в плоский полимер углерода. Электронно-микроскопическое исследование компонентов угля также дает интересную характеристику тонкой структуры углей.

Электронно-микроскопические снимки витрена угля марки ПЖ иллюстрируют стеклообразную аморфную структуру вещества витрена (см. рис. 2, а, на вклейке к стр. 241). На снимках воспроизводятся частицы вещества витрена с неправильной формой. Электронно-микроскопические снимки фюзена из угля ПС (см. рис. 2, б) показывают, что частицы фюзена имеют сферическую форму, подобную частицам сажи. Образование сферической формы возможно лишь при условии роста частицы с свободной поверхностью. Представляется маловероятным образование такой формы частиц в условиях залегания пласта. Поэтому естественно предположить о возникновении сферических частиц фюзена в ранней стадии образования самого пласта.

В отличие от фюзена, для спорового вещества на невысоких стадиях метаморфизма характерно явление консервации и задержки процесса обуглероживания с сохранением формы структурных элементов, составляющих споровый материал. Малая величина отношения С/Н (см. табл. 2) по сравнению с витреном того же типа угля служит указанием на малую конденсацию атомов углерода.

На электронно-микроскопических снимках препаратов спорового материала угля ПЖ Кизеловского бассейна (см. рис. 2, в) отчетливо видны очертания форменных элементов, размеры которых находятся за пределами разрешения оптического микроскопа.

Рентгеновская диффракционная картина того же образца спорового материала, кроме максимумов (002) и (10), содержит третий максимум (отмеченный на рис. 1, II обозначением γ), отвечающий периоду 4,8 А, который характеризует межмолекулярное расстояние для плотно упакованных алифатических молекулярных цепей. Следовательно, споровое вещество относительно в меньшей степени подверглось ароматизации с образованием атомных сеток конденсированного углерода.

Выяснение интересных особенностей поведения петрографических составляющих углей в условиях естественного метаморфизма и характеристика их молекулярной структуры требуют более детального анализа рентгеновской диффракционной картины.

Поступило
17 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Касаточкин и Б. Лукин, ДАН, 77, № 1 (1951). ² J. Biscoe and B. E. Waggoner, Journ. Appl. Phys., 13, 345 (1942).