

Обратное можно сказать об областях песчаников лежащих вне выделенной локальной структуры. Для них отмечаются повышенные значения кажущегося сопротивления, а также повышенные значения плотности и глинистости. Вышеизложенное свидетельствует о том, что данные участки не обладают теми свойствами, на основании которых можно характеризовать их как районы с улучшенными коллекторами. Таким образом, методы ГИС (КС-ПЗ, ГГК, ГК) дифференцируют изучаемые песчаники по свойствам и позволяют выделять в них области с заданными параметрами ( $\rho_{\kappa}$ ,  $J_g$ ,  $J_{gg}$ ). Наиболее полная картина может быть получена при использовании методов ГИС в комплексе. Совместное изучение диаграмм электрического и радиоактивного каротажа позволяет достовернее определять разуплотненные зоны с повышенными трещиноватостью, газо- и влагонасыщенностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методика разведки угольных месторождений Донецкого бассейна. – М.: Недра, 1972. – 351 с.
2. Газоносность угольных месторождений Донбасса / А.В. Анциферов, М.Г. Тиркель, М.Т. Хохлов и др. / Под ред. Н.Я. Азарова. – К.: Наук. думка, 2004. – 231 с.
3. Применение наземных геофизических исследований в комплексе работ по решению проблемы дегазации шахтных полей и поискам скоплений метана в углевмещающей толще / Н.Н. Верповский, Ю.А. Гладченко, В.В. Музыка, В.М. Полохов // Горная геология, геомеханика и маркшейдерия: Сб. научн. докл. УкрНИМИ НАН Украины. – Донецк, 2004. – С. 170-178.
4. Техническая инструкция по проведению геофизических исследований в скважинах / Мингео СССР; Мин-во нефтяной пром-ти. – М.: Недра, 1985. – 215с.
5. Применение геофизических методов исследования скважин при разведке твердых полезных ископаемых и подземных вод. – М.: Недра, 1986. – 112 с.
6. Лукинов В.В. Тектоника метанугольных месторождений Донбасса / В.В. Лукинов, Л.И. Пимоненко. – К.: Наук. думка, 2008. – 352 с.

**УДК 505.8.08:543.421.424**

Канд. биол. наук А.К. Балалаев  
(ИГТМ НАН Украины)

### **НЕОДНОЗНАЧНОСТИ В ИНТЕРПРЕТАЦИИ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОВ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ УГЛЕЙ В МИНИМАЛЬНО НАРУШЕННОМ СОСТОЯНИИ**

Проведено аналіз можливих причин виникнення невизначеностей у тлумаченні характеристичних смуг інфрачервоних спектрів вугілля. Намічено шляхи подолання труднощів для підвищення точності розпізнавання функціональних груп у молекулярній структурі вугільної речовини.

### **DIFFERENT INTERPRETATIONS FTIR DIFFUSE REFLECTIONS OF COALS IN IS MINIMUM BROKEN CONDITION**

The analysis of the possible reasons of occurrence uncertainty in interpretation individual strips of oscillatory spectra of coals is carried out. Ways of overcoming of difficulties for increase of accuracy of recognition of functional groups in molecular structure of coal substance are planned.

Колебательная спектроскопия является эффективным и доступным методом исследования молекулярной структуры угольного вещества. Отдельные части стандартного спектрального диапазона, содержащие всего несколько характеристичных полос, позволяют делать важные выводы об особенностях молекулярной структуры улей. Весь спектр обладает определенной информационной избыточностью, за счет присутствия валентных и деформационных пиков од-

них и тех же функциональных групп. Полная расшифровка всего инфракрасного (ИК) спектра веществ с неизвестной структурной формулой относится к сложным задачам, не всегда имеющих однозначное решение. Успешная интерпретация ИК спектров сложных веществ основываются более на привлечении других физических и химических методов исследования вещества и интуиции исследователя, чем на строгом математическом расчете. Применительно к углям эта ситуация проявляется в безошибочной классификации марки углей опытным специалистом по визуальной оценке формы спектральной кривой и одновременно спорному отнесению выделяющихся пиков функциональным группам. ИК спектры диффузного отражения угольных порошков насыщены различной полезной информацией и являются важным предметом исследований. Однако, по настоящее время среди углехимиков не сформировалось единого мнения о структурной принадлежности многих характеристических полос [1].

### **Проблема мультикомпонентности**

Существующие причины неоднозначной интерпретации спектральных полос угольного вещества имеют различную физико-химическую природу. Как известно уголь является мультикомпонентным, многофазным и метастабильным веществом. Органические и минеральные компоненты тесно взаимосвязаны друг с другом и могут находиться в различных фазовых состояниях. Взаимодействие и взаимовлияние между ними может осуществляться посредством усиления либо ослабления сил межмолекулярного взаимодействия различной природы, выполнения многими неорганическими соединениями роли катализатора химических реакций органических макромолекул угольного вещества, образования солей органических кислот, а так же создания органоминеральных комплексов. Последние, теоретически могут присутствовать в виде металлоорганических соединений, клатратов и сорбированных углеводородов глинистыми минералами. Кроме этого неорганические соединения могут находиться в виде кристаллических включений солей, окислов и гидроксидов металлов расположенных в аморфной органической массе угля. Все перечисленные соединения находят отражение в ИК спектре на основе принципа суперпозиции.

По данным растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа в угольном веществе часто идентифицируются зоны с высоким содержанием серы, железа, кальция, кремния, алюминия, магния и других элементов, так же присутствуют неорганические элементы в рассеянном виде. Колебания характерные сложным металлоорганическим координационным соединениям могут проявляться во всем рабочем диапазоне волновых чисел вследствие сильных частотных сдвигов колебаний лигандов вызванном влиянием комплексобразующего металла [2]. Глинистые и другие минералы генетически присутствующие в углях дают группы интенсивных полос в следующих диапазонах:

а) силикаты –  $300-1200 \text{ см}^{-1}$  – вызваны колебаниями связи Si–O в тетраэдре  $\text{SiO}_4$  и во взаимодействии с катионами ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и др.) [3];

б) вода и гидроксилы –  $2900-3700\text{ см}^{-1}$ ,  $1590-1680\text{ см}^{-1}$  и  $400-1480\text{ см}^{-1}$  – дают колебания ОН-групп [4];

в) соли образованные по ионному или донорно-акцепторному механизму –  $1000-1490\text{ см}^{-1}$ ,  $400-800\text{ см}^{-1}$  – отражают различные колебания сульфатных, сульфидных, карбонатных, оксалатных, нитратных и других анионов кислотного остатка [2, 4].

Кроме сильных основных полос большинство минералов соединений дают значимые обертона и составные частоты в ближнем ИК диапазоне. Несмотря на относительно малую концентрация неорганических элементов в каменных углях, колебания соответствующих соединений могут давать полосы поглощения высокой интенсивности не пропорциональные их содержанию.

Характеристические пики минеральных компонентов накладываются на полосы поглощения типичные для ароматических ( $3000-3100\text{ см}^{-1}$ ,  $1500-1600\text{ см}^{-1}$ ,  $700-900\text{ см}^{-1}$ ) и алифатических ( $2800-3000\text{ см}^{-1}$ ,  $1280-1480\text{ см}^{-1}$ ) углеводородных цепей [5, 6]. Как показали проведенные многочисленные эксперименты, валентные колебания СН-групп распознаются по ИК спектру значительно надежнее, чем их деформационные аналоги.

Идентификацию полос поглощения присутствующих минеральных компонентов в отсутствие данных об элементном составе может частично компенсировать анализ инфракрасных спектров почвы и кровли угольного пласта, а также золы. Эти спектры позволяют помочь правильно отнести выделяющиеся полосы при высоких значениях зольности угольного образца. Представление о химическом составе вмещающих пород современного угольного пласта позволит делать выводы о возможном происхождении неорганических элементов и их форме нахождения в угле.

Решение проблемы неоднозначности распознавания характеристичных полос связанной с мультикомпонентностью угольного вещества видится в трех возможных направлениях.

1. Использование, какого-либо физического, химического или микробиологического метода корректного разделения составляющих угольного вещества с минимальным повреждением их первоначальной структуры, в самом простом случае, на органические и минеральные компоненты [7]. Все перечисленные способы либо низкоэффективные, либо в той или иной мере приводят к структурному разрушению угольных компонентов, что является источником ошибок другого рода. Впрочем, существуют высокоизбирательные химические реакции изотопного обмена, в которых принимает участие только искомый атом без повреждения молекулярной структуры. К таким методам можно отнести широко применяемое, для водородсодержащих функциональных групп, дейтерозамещение.

2. Накопление спектральной базы данных углей разных марок метаморфизма из различных месторождений, шахт и пластов. Представление угля в виде кибернетической системы типа «черный ящик» с известными входными параметрами (температура, давление, марка метаморфизма, тектонические нарушения и др.) и спектральными данными на выходе позволит вычислить проявление

ние разных компонент угольного вещества с помощью хемометрических методов и математического моделирования.

В качестве примера удачной реализации данного направления в ИК спектроскопии угольных концентратов можно привести разработанный в ВУХИНе программный комплекс «Спектротест» экспресс-анализа коксохимического сырья [8]. Высокая точность прогноза технологических параметров зольности, выхода летучих веществ, показателя отражения витринита, суммы фюзенизированных компонентов и других этим методом позволила создать на его основе ГОСТ России (ГОСТ Р 52205–2004).

3. Микроанализ поверхности ненарушенного угольного образца методом ИК-Фурье микроскопии. Этот метод является наиболее перспективным, так как позволяет учитывать петрографические особенности и не дает побочных эффектов. Мультикомпонентность порождает пространственную пестроту микроструктуры углей, которая хорошо прослеживается на ИК картах. Два соседних участка поверхности угля на расстоянии в доли миллиметра друг от друга (рис. 1) могут обладать различной структурно-функциональной организацией. Хорошо видна различная степень зрелости угольного вещества. Первый микроучасток (темный спектр) представляет собой типичный уголь матки «Ж» с развитой органической структурой. Во второй микроне (светлый спектр) органические компоненты слабо выражены, но его трудно отнести и к каким-либо образованиям неорганической природы. По существу, в одном образце соседствуют включения генетически близкого материала разной степени развития.

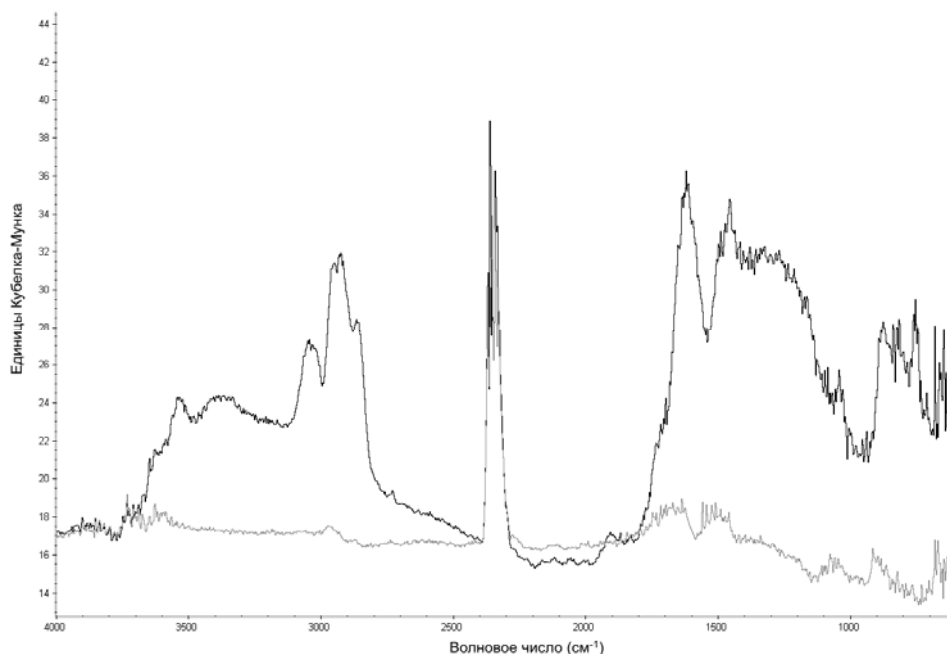


Рис. 1 - ИК-Фурье спектры образца угля марки «Ж» записанные в двух точках на расстоянии 100 мкм.

### **Проблема многофазности**

Несмотря на то, что уголь является твердым горючим ископаемым органического происхождения и внешне представляет собой твердое тело, в нем присутствует жидкая и газообразная фазы. Вода в различных ее формах (адсорби-

рованной, кристаллизационной, конституционной и гидрогеля) является важнейшей частью определяющей многие физико-химические свойства угольного вещества на протяжении всех этапов метаморфизма. Начиная от гидратированного протогеля материнской лиосферы [9] и заканчивая гидроксильными группами и сильной водородной связью в молекулярной структуре углей.

Вода проявляется в ИК спектре в виде широких зон поглощения валентных ( $2200 - 3700 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1400 - 1700 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний ОН-групп. В процессе метаморфизма интенсивность этих полос закономерно снижается. Это особенно хорошо видно (рис. 2) по валентной зоне, где общая площадь широкого пика приведенного к базовой линии убывает. Помимо уменьшения общего содержания жидкой фазы перестраивается ее структура, в первую очередь, за счет перераспределения межмолекулярных сил сообразно трансформациям органических и минеральных компонентов.

Кроме воды, возможно наличие в угольном образце жидких углеводородных флюидов. Однако, их идентификация, по наличию маятниковой полосы  $720 \text{ см}^{-1}$  характерной содержащихся в нефти длинным алифатическим цепочкам парафинового ряда с количеством звеньев  $\text{CH}_2$  более 4, затруднена и до сих пор не встречалась. Причина лежит в информационной насыщенности частотного диапазона  $400-900 \text{ см}^{-1}$  колебательной активностью других функциональных групп.

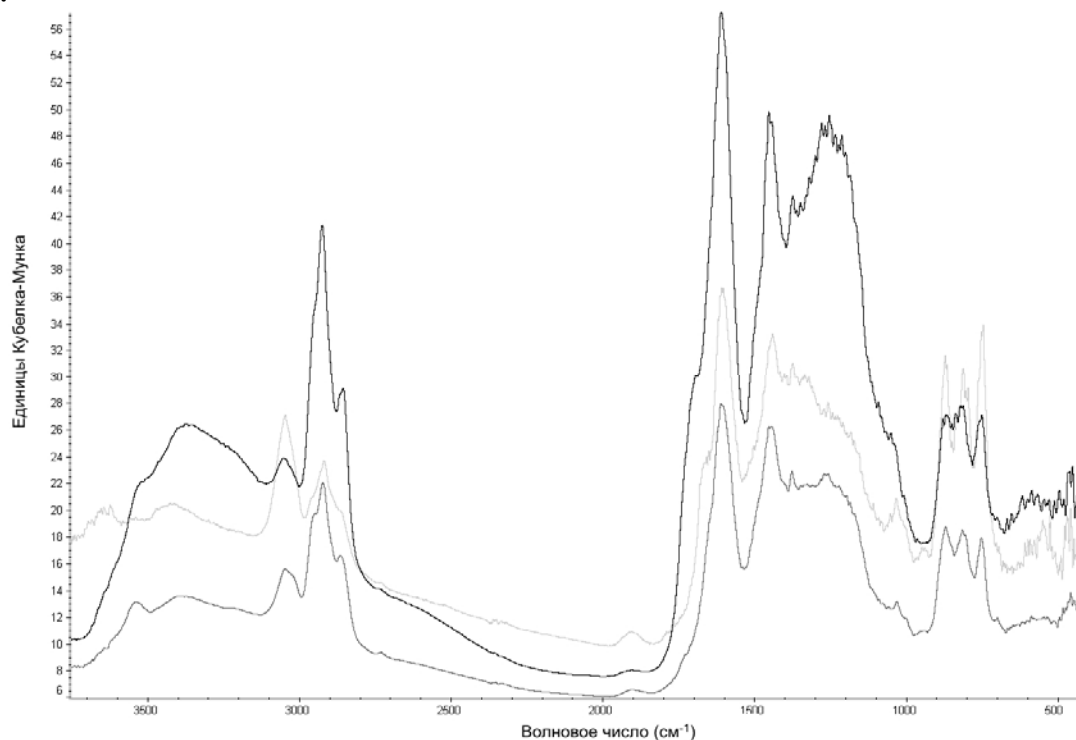


Рис. 2 - Типичные ИК-Фурье спектры диффузного отражения порошков углей марки «Д» (темный), «К» (серый) и «Т» (светлый) фракции менее 0,05 мм.

Газообразная фаза угля представлена разнообразными адсорбированными газами среди которых к наиболее многочисленным  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , но могут присутствовать в меньших концентрациях также:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и другие. Из перечисленных веществ сильнее других поглощает ИК излучение углекислый газ. Его полосы ( $2300-2400 \text{ см}^{-1}$ ) легко идентифицировать т. к. они лежат в малона-

сыщенном окне рабочего диапазона по характерной вращательной структуре (рис. 1). Атмосферная углекислота вносит сильные искажения в спектральные измерения.

Однако, проведенные нами эксперименты показали, что углекислотные пики в ИК спектре угля является не помехой, а следствием процессов проходящих в момент измерения в угольном веществе. Он может быть направлен, как вверх (эмиссия  $\text{CO}_2$ ), так и вниз (сорбция  $\text{CO}_2$ ). Возможности современных ИК-Фурье спектрометров позволяют количественно оценить указанное явление. Изменение концентрации углекислого газа особенно убедительно наблюдается на поверхности угольного скола в виде участков разной интенсивности поглощения и выделения  $\text{CO}_2$ .

Изучение этого спектроскопического признака особенно важна в связи с тем, что взаимосвязь углекислого газа с угольным веществом, как частный случай, может индцировать способностью угля к газовой адсорбции и десорбции вообще. В отличие от углекислоты, непосредственная регистрация ИК спектров диффузного отражения возможно сорбированных газообразных углеводородов в углях проблематично вследствие наложения характерных полос на пики метильных и метиленовых групп алифатических цепей.

Проблема многофазности вещества тесно сопряжена с особенностями движений атомов вещества в конденсированном состоянии. Амплитуда, форма и частота колебаний функциональных групп непосредственно зависит от молекулярного окружения, плотности, локальных напряжений и фазового состояния объекта исследований. Это явление находит экспериментальное подтверждение при исследовании угольного вещества. На некоторых образцах углей зафиксировано увеличение амплитуды и частотный сдвиг валентных колебаний СН-групп и площади соответствующего пика после ручного растирания порошков углей фракций более 0,1 мм в агатовой ступке и снижение интенсивности этих же колебаний при дальнейшем прессовании того же измельченного материала. Аналогичное явление, установленное ранее, наблюдается и с частотным сдвигом при прессовании угольных порошков [10].

К возможным путям преодоления указанных трудностей можно отнести более глубокий анализ формы характерных пиков, которая во многом определяется колебательно-вращательным движение атомов и более устойчива, чем положение пик на частотной шкале. Применение метода аналогий с использованием существующих многочисленных баз данных ИК спектров различных веществ способствует расшифровке таких сложных природных соединений как уголь, но с учетом возможных сильных смещений полос. Изучение реакции вещества на изменение термодинамических условий в процессе измерения в режиме реального времени, так же может дать дополнительную информацию для ответа на вопросы о структурной организации молекул.

### **Проблема метастабильности**

С одной стороны вследствие метаморфизма на разных его стадиях формируется относительно устойчивое состояние молекулярной структуры угольного вещества, что выражается в той или иной марке угля. Для перехода из текущей марки в следующую необходимы миллионы лет влияния геологических факто-

ров, которые сопряжены со значительными затратами энергии. Такие структурные трансформации проявляются в ИК спектре наиболее сильно.

С другой стороны угольная субстанция обладает способностью перестраивать свою внутреннюю структуру на молекулярном и супрамолекулярном уровне путем перехода с одного локального минимума потенциальной энергии на другой при минимальных внешних воздействиях. Эти изменения также обнаруживаются в особенностях вибраций частей макромолекул и в соответствующей модификации ИК спектра.

Метаустойчивость угольного вещества проявляется так же в способности выделять основные продукты химических реакций (воду, угольную кислоту и метан) вследствие перестройки молекулярной структуры в энергетически выгодное состояние при минимальных затратах энергии. Однако состояние псевдоравновесия не исключает и обратный процесс в локальных масштабах и в отдельные моменты времени.

В условиях лабильности внутри- и межмолекулярной организации угольного вещества необходимо рассмотрение методологического вопроса связанного с понятием динамичности структуры. Такая структура может быть описана последовательностью атомно-молекулярных превращений вещества в результате какого-либо физико-химического воздействия. Таким образом можно выразить зависимость структурных трансформаций проявляющихся в движениях молекул от внешних факторов: температуры, давления, трения, электромагнитного излучения, кислотности среды, петрографического состава и др. Перечисленные зависимости можно найти экспериментальным путем и частично подтвердить расчетными методами. Полученная информация позволит по характерным изменениям ИК спектра определять место угольного вещества в эволюционном процессе, причем эта позиция может не совпадать с положением угля на геологической шкале времени. Следовательно, таким путем можно снизить неопределенности дешифровки ИК спектров связанные со структурной метастабильностью углей.

### **Выводы**

Рассмотрение вопросов неоднозначности трактовки ИК полос молекулярных колебаний угольного вещества показало, что для повышения точности распознавания спектральной информации необходим учет как органических, так и минеральных компонентов, вероятного присутствия жидкостей и газов, а также реакций атомно-молекулярной термодинамической системы угольного вещества на различные изменения внешних условий.

Накопление ИК спектров углей в виде экспериментальной базы данных большого объема выборки с последующей хемометрической обработкой, построением эмпирических и полуэмпирических математических моделей позволит снизить ошибки идентификации спектральных полос и повысить точность распознавания структурной организации угольного вещества.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Попов В.К. Развитие и промышленное применение инфракрасной спектроскопии углей / Кокс и химия, №3, 2006, С. 19-23.

2. Накамото К. ИК–спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений // М.: Мир. 1991. – 536 с.
3. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов // М.: Недра. 1976. – 187 с.
4. Баличева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений // Л.: ЛГУ, 1983. – 120 с.
5. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектрометрии в нефтяной геохимии // Л.: Недра. 1971. – 140 с.
6. Дель Фанти Н.А. Инфракрасная спектроскопия полимеров // Thermo Fisher Scientific Inc., 2008. – 230 с.
7. Попов В.К., Бутакова В.И., Кабалина Т.А. и др. Использование ИК–спектроскопии диффузного отражения для определения минерального состава углей / ХТТ, №2, 2005, С. 3-9.
8. Бутакова В.И., Посохов Ю.М., Мельников И.И. и др. Экспресс-анализ качества угольных концентратов на основе ИК–спектроскопии диффузного отражения / Кокс и химия, №12, 2006, С. 6-10.
9. Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива // М.: Metallurgizdat. 1963. – 597 с.
10. Бурчак А.В. Эффект изменения параметров ИК-спектров углей в ряду метаморфизма при механическом давлении / А.В. Бурчак, А.К. Балалаев // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць Ін-т Геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України Дніпропетровськ, 2010. – Вип.87.– С.190–198.

**УДК 543:622.333:546.72.06**

Канд. техн. наук О.В. Бурчак,  
(ІГТМ НАН України)  
ст. викладач О.А. Гордієнко  
(ВНТУ МОНМС України)

## **ВПЛИВ ЗАЛІЗА НА ПЕРЕТВОРЕННЯ ВУГІЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ ПІД ЧАС РАПТОВОГО ВИКИДУ**

В работе предложен механизм генерации флюидов в процессе выброса. Оценено участие железа в процессах проходящих в молекулярной структуре угольного вещества при газодинамическом явлении. Рассмотрен энергетический аспект структурных трансформаций угольного вещества характерный для внезапного выброса.

## **INFLUENCING OF IRON ON TRANSFORMATIONS OF COAL MATTER DURING THE SUDDEN TROOP LANDING**

The mechanism of generation of fluids in the process of the troop landing is offered in the work. Participation of iron in the processes of passing in the molecular structure of coal matter at the gas-dynamic phenomenon is appraised. The power aspect of structural transformations of coal matter which is a typical for the sudden troop landing is considered.

Багаторічні дослідження природи газодинамічних явищ (ГДЯ), що спостерігаються при шахтному видобутку вугілля, не привели до остаточного розв'язання цього питання та вирішення проблеми раптових викидів. Внаслідок маємо з одного боку важкі соціальні, економічні і екологічні наслідки ГДЯ, з другого – дуже актуальне в умовах дефіциту енергоносіїв питання походження метану вугільних пластів. Відтак, дослідження процесів у вугільних пластах, які супроводжуються виділенням газу, є принципово важливими для розуміння природи фізичних, фізико-хімічних та хімічних перетворень у вичерпаній органіці, що в комплексі складають структурні трансформації углефікованої органічної речовини [1].

Вугілля – полікомпонентна, гетерогенна, метастабільна речовина з невизначеною структурною формулою [2, 3]. Для вирішення проблеми викидів та газотворення необхідний комплексний підхід з урахуванням впливу всіх чинників, закладених в молекулярній структурі вугілля та хімічному і елементному складі