УДК 539.26: 662.62

DOI: 10.15372/KhUR2022432

EDN: ZDTMTK

# Исследование морфологии и структуры витринитов углей

С. А. СОЗИНОВ, А. Н. ПОПОВА, Н. И. ФЕДОРОВА, З. Р. ИСМАГИЛОВ

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)*

*E-mail: sozinov71@mail.ru*

## Аннотация

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии изучены витринитовые концентраты каменных углей различной стадии метаморфизма. Результаты исследования показали, что сколы и изломы поверхности частиц мацералов имеют структуру, характерную для стекловидных аморфных тел для всего ряда метаморфизма, однако с ростом степени метаморфизма возрастает электропроводность частиц витринита и снижается отражательная способность по отношению к электронам за счет снижения содержания атомов кислорода. Методом рентгеновской дифракции показано, что витриниты имеют турбостратную углеродную структуру, сформированную полиареновыми слоями с межплоскостным расстоянием ($d_{002}$), которое уменьшается от 3.64 до 3.50 Å с ростом стадии метаморфизма, одновременно с этим наблюдается увеличение размеров структурированных углеродных фрагментов витринита – высоты ($L_c$) и ширины ($L_a$) пакетов ареновых слоев. Выявлена линейная зависимость между $d_{002}$ и показателем отражения витринитов.

**Ключевые слова:** сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, рентгеноструктурные параметры, витриниты углей, ареновый слой

## ВВЕДЕНИЕ

Внедрение различных методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) значительно улучшило изучение микро- и наноразмерных характеристик углей, богатых органикой сланцев и углеродсодержащих материалов. Метод СЭМ обычно используется для структурных исследований сильно метаморфизованного органического вещества, каменных углей, антрацитов, коксов и графита [1]. Анализ поверхности изломов при разрушении различных углеродных материалов, наблюдаемый с помощью СЭМ, дает подробную информацию об их структуре и позволяет лучше прогнозировать их поведение во время обработки [2].

Пучок электронов, воздействующий на образец, вызывает испускание электронов с различными энергиями и другие виды излучения, которые несут информацию о морфологии поверхности образца, составе, кристаллографической структуре и прочие физико-химических свойствах объекта. Регистрируемые сигналы создаются не только на поверхности образца, но и на некоторой его глубине, которая зависит от определенных параметров пучка электронов и свойств материала. Зона, где происходит формирование различных видов сигналов, возникающих в результате взаимодействия электронного пучка с образцом, называется областью возбуждения (взаимодействия). Размер и форма этой области обусловлены главным образом составом пробы и ускоряющим напряжением, которое определяет количество энергии, передаваемой электронами пучка образцу: чем выше энергия электронов, тем глубже область возбуждения. В образце большей плотности, т. е. содержащего элементы с более высоким атомным номером ($Z$), объем возбуждения меньше, чем в образце, состоящем из элементов с мень-

© Созинов С. А., Попова А. Н., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р., 2022

шим $Z$. Объем возбуждения, а также размер пятна (диаметр электронного луча на образце) определяют разрешающую способность микроскопического изображения.

Изображение во вторичных электронах (SE) – наиболее используемый тип изображения для изучения топографии поверхности. Изображение в обратно рассеянных электронах (BSE) получается при регистрации электронов, которые покидают образец с энергией более 50 эВ в результате упругих столкновений с ядрами атомов образца. Контраст в изображении BSE преимущественно возникает из-за различий усредненной величины $Z$ возбуждаемых атомов на различных участках поверхности. Таким образом, анализ контраста может дать важную информацию о составе образца и его гомогенности.

Рентгеновский микроанализ, например энергодисперсионный анализ (EDX), проводится при регистрации характеристических рентгеновских лучей, которые могут использоваться для отображения качественного, количественного и пространственного распределения химических элементов в образце.

В петрологии органических веществ традиционным методом идентификации мацералов, основанным на измерении их отражательной способности, исследовании формы и рельефа, а также флуоресценции, является оптическая микроскопия. Стадии метаморфизма угля обычно определяются по величине показателя отражения витринита ($R_{о,г}$) [3]. Этот метод учитывает только один компонент угля и способен характеризовать исследуемый образец, независимо от других его характеристик.

Одна из сложностей, препятствующих применению СЭМ для петрологии углей, состоит в проблеме различения мацералов [4]. На изображениях мацералов, получаемых с помощью СЭМ, формируется контраст, который связан с формой и рельефом (сигнал SE), атомным номером (BSE), а также химическим составом (EDX) объкта. Авторы [5] исследовали мацеральные группы (витринит, инертинит и липтинит) и показали, что при подборе ускоряющего напряжения на изображениях BSE формируется контраст (по шкале градаций серого цвета), по которому можно различать мацеральные подгруппы (теловитринит и детровитринит) или даже мацералы (споринит и кутинит). В то же время оказалось, что идентификация, основанная исключительно на контрасте между различными инертинитовыми мацералами (семифузинит, фусинит, макроринит), затруднена, если только мацерал не имеет характерную текстуру (фузинит и полуфузинит). Различия в контрасте между инертинитами и витринитами также практически не наблюдались.

Известно, что молекулярная структура угля представлена полиароматическими многоядерными макромолекулами, в которые могут быть включены также гетероатомные группы, и с ростом стадии метаморфизма возрастает степень ароматичности и конденсированности. При этом фрагменты полиароматических молекул формируют слои, которые обладают некоторой степенью упорядоченности и могут быть исследованы методом рентгеноструктурного анализ (РСА). При проведении РСА на дифрактограммах ископаемых углей регистрируются рефлексы (002), (100), (110), характерные для графита, что подтверждает присутствие в структуре угля кристаллитов (упорядоченных областей). Считается, что структура углеродной матрицы в углях является промежуточной между графитом и аморфной разупорядоченной структурой, так называемой турбостратной структурой. При этом в углях преобладает разупорядоченная фаза углерода, что проявляется в виде повышения интенсивности фона на дифрактограммах [6–11].

Метод рентгеновской дифракции позволяет определить межплоскостные расстояния ($d_{002}$) турбостратных углеродных структур и их размеры – высоту ($L_c$) и ширину ($L_a$) пакетов ареновых слоев [6–8, 11].

В данной работе методами СЭМ и рентгеновской дифракции проведены исследования концентратов витринитов углей ряда метаморфизма [12]. Цель работы – на основе полученных рентгеноструктурных характеристик витринитов изучить структурирование в них ареновых слоев, так как именно витринит является одним из основных компонентов ископаемых углей, с которым связаны их физико-химические свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований были отобраны семь образцов витринитовых концентратов, выделенных по методике [13, 14], из разных марок каменных углей. В работе [12] представлены результаты технического анализа, химического состава, петрографические параметры, а также показатели отражения и стадии метаморфизма исследуемых объектов. Там же было показано, что изученные концентраты отно-

сятся к четырем стадиям метаморфизма. В табл. 1 приведены некоторые характеристики витринитовых концентратов.

Электронно-микроскопический анализ выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6390 LV (JEOL, Япония). Изображения получали при ускоряющем напряжении 20 кВ в токе зонда 1 нА и расстоянии до столика 8 мм в режиме BSE в конфигурации детекторов, формирующих контраст, зависящий от атомного номера $Z$. Образцы витринитов, подготовленные в виде аналитической пробы (размер частиц <0.2 мм) наносили на электропроводящий (углеродный) скотч, приклеенный на алюминиевый предметный столик. Для того чтобы наблюдать возможные различия в контрасте, связанные со свойствами мацералов, из всех образцов сначала отобрали два крайних (образцы 1 и 8) с наибольшими различиями по характеристикам, относящиеся к I и IV стадиям метаморфизма соответственно. На скотч образцы наносили раздельно, но так чтобы оба образца одновременно находились в поле зрения микроскопа, таким образом обеспечивая одинаковые условия получения изображений. Далее, по такому же алгоритму рядом с образцом 1 последовательно наносили образцы II и III стадий метаморфизма. При этом из образцов, относящихся к одной стадии или отнесенных одновременно к двум, для анализа отбирали образцы с наименьшим значением отношения O/C и наибольшим значением $R_{o,r}$.

Рентгеновские дифрактограммы образцов получали с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра D8 Advance A25 (Bruker, Германия) при комнатной температуре в медном Cu$K_\alpha$-излучении ($\lambda$ = 1.5406 Å, Ni-фильтр на вторичном пучке) по методу поликристалла (порошка). Съемка рентгенограмм проводилась при больших временах накопления (2 с), диапазон углов 5–100° по 2$\theta$, шаг сканирования 0.02°. Для оценки были выбраны следующие характеристики: межплоскостное расстояние $d$, размер структурированных пакетов ареновых слоев (ширина и высота пачек – $L_c$ и $L_a$ соответственно) [13].

Для идентификации фаз использовали дифракционные данные графита (дифракционная карточка PDF 01-089-7213 картотеки ASTM) [15]. Рентгеноструктурные характеристики рассчитывали по известным формулам [16]. Дифрактограммы образцов витринитов углей представлены широкими ассиметричными рефлексами, поэтому разложение рефлексов на составляющие проводили с помощью программы обработки рентгеновских дифрактограмм TOPAS по методике [13].

Продольный размер (ширина) полиареновых слоев $L_a$ и высоту пакетов $L_c$, сформированных из этих слоев, рассчитывали по формулам:

$$L_a = 1.84\lambda/(\beta(10)\cdot\cos\theta(10)) \quad (1)$$

$$L_c = 0.9\lambda/(\beta(00l)\cdot\cos\theta(00l)) \quad (2)$$

где $\lambda$ – длина волны используемого рентгеновского излучения; $\beta(10)$ – ширина рефлекса (10) на половине его высоты; $\theta(10)$ – величина угла отражения плоскости (10); $\theta(00l)$ – угол отражения семейства плоскостей (00$l$), (002) или (004); $\beta(00l)$ – ширина рефлекса (00$l$) на половине его высоты.

Межплоскостные расстояния $d_{00l}$ для образцов рассчитывали по формуле:

$$d_{00l} = \lambda/(2\sin\theta(00l)) \quad (3)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения порошков витринитов с разными содержаниями углерода и показателями отражения витринита $R_{o,r}$. Выделенная область на изображениях соот-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика образцов витринитовых концентратов [12]

| Образец | Элементный состав, % на daf (сухое, беззольное) | | | Атомное отношение | | $R_{o,r}$, % | Стадия метаморфизма |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | H | (O + N + S) | H/C | O/C | | |
| 1 | 82.2 | 6.0 | 11.8 | 0.88 | 0.11 | 0.63 | I |
| 2 | 83.2 | 6.0 | 10.8 | 0.87 | 0.10 | 0.72 | I-II |
| 3 | 85.3 | 6.0 | 8.7 | 0.84 | 0.08 | 0.82 | II |
| 4 | 85.7 | 5.9 | 8.4 | 0.83 | 0.07 | 0.84 | II |
| 5 | 86.3 | 5.8 | 7.9 | 0.81 | 0.07 | 0.98 | II-III |
| 6 | 88.7 | 5.3 | 6.0 | 0.72 | 0.05 | 1.27 | III-IV |
| 7 | 88.6 | 5.3 | 6.1 | 0.72 | 0.05 | 1.31 | IV |
| 8 | 88.5 | 5.3 | 6.2 | 0.72 | 0.05 | 1.41 | IV |

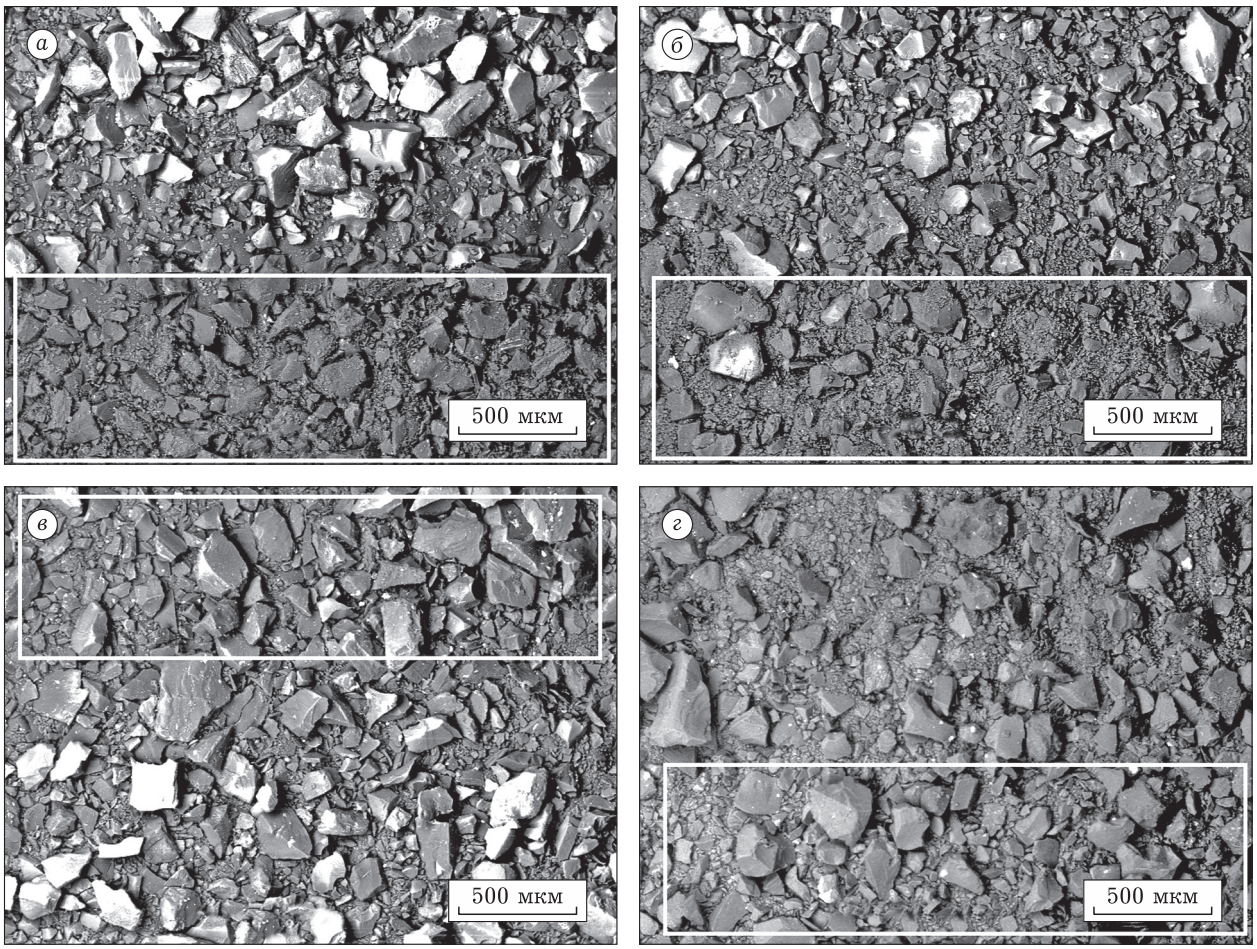


Рис. 1. СЭМ-изображения концентратов витринитов. Выделенная область – образцы одной из стадий метаморфизма (указана в скобках) с максимальным показателем отражения витринита и минимальным отношением O/C в сравнении с образцом 1 (I) (область без выделения): *а* – образцы 1 (I) и 8 (IV); *б* – образцы 1 (I) и 6 (III); *в* – образцы 1 (I) и 5 (II); *г* – образцы 1 (I) и 8 (IV). Изображение (*г*) получено в условиях низкого вакуума.

ветствует образцам одной из II, III и IV стадий с наименьшим отношением O/C и максимальным значением $R_{o,r}$, а область без выделения – образец 1 (стадия I). Видно, что каких-либо различий по форме частиц и рельефу поверхности между витринитами разных стадий метаморфизма не наблюдается, при этом для всех концетратов частицы имели структуру изломов поверхности, характерную для стекловидных аморфных тел. Однако образцы витринитов I и IV стадий метаморфизма, максимально различные по показателю отражения витринита и величине отношения O/C, различаются контрастом (см. рис. 1, *а*). Так, для витринитов с высоким содержанием кислорода характерно наличие пересвеченных участков на поверхности отдельных частиц. Возникновение пересвеченных областей на изображении может быть вызвано эффектом зарядки частиц витринита при воздействии электронного пучка. Наличие контраста, связанного с эффектами зарядки частиц, наблюдалось для образцов 1–5. Для образцов 6–8 таких эффектов не обнаружено. Известно, что с увеличением стадии метаморфизма возрастает электрическая проводимость угля вследствие того, что по сути угли представляют собой переходную ступень от конденсированных полициклических соединений к графиту и их проводимость зависит от степени графитизации, которая увеличивается с ростом содержания углерода. Отсутствие эффектов зарядки образцов витринитов наблюдалось при содержании в них углерода более 88 %. Для уменьшения в контрасте изображения эффектов, связанных с зарядкой образцов, провели съемку в условиях низкого вакуума при остаточном давлении в колонне микроскопа 100 Па. В выбранных условиях указанный эффект не наблюдали, однако в этом случае различимый контраст удалось наблюдать только для пар образцов 1 и 6, 1 и 7, 1 и 8 (см. рис. 1, *в*). Следует отметить, что разность между величинами атомного отношения O/C об-

разца 1 и образцов 6, 7, 8 (см. табл. 1) имеет одно и то же значение, максимальное из всего сопоставляемого ряда, поэтому наблюдаемое различие в контрасте изображений витринитов может быть связано с разным содержанием гетероатомов. При этом, чем выше содержание гетероатомов, тем значительнее контраст. Таким образом, методом СЭМ выявлены различия между витринитами только I и IV стадии метаморфизма.

Типичные дифрактограммы образцов витринитовых концентратов ископаемых углей представлены на рис. 2. Видно, что на дифрактограмме наблюдается широкое гало в диапазоне углов 2θ ≈ 18–34° и рефлексы при 41–46 и 51–55°. Широкое гало с асимметрией со стороны малых углов является рефлексом отражения от плоскости (002); асимметрия данного рефлекса свидетельствует о существовании дополнительного рефлекса (γ-полосы). Авторы [6–9] объясняют возникновение γ-полосы, с максимумом в диапазоне углов 2θ ≈ 20–22°, присутствием в составе углей насыщенных структур (например, алифатические боковые цепи), прикрепленных к угольным кристаллитам. Рефлекс (002) определяет расстояние между полиареновыми слоями, а γ-полоса отражает расстояние между насыщенными структурами. После вычитания γ-полосы проявлялся рефлекс отражения от плоскости (002) с максимумом в диапазоне углов 2θ ≈ 24.5–25.5°, который указывает на наличие графитоподобных структур. Также на рентгенограммах представлены слабые рефлексы отражения от плоскостей (10) и (004) в диапазонах углов 2θ ≈ 41.4–43 и 50–52° соответственно. Форма профиля рефлекса от плоскости отражения (002) образцов витринитов углей с ростом степени метаморфизма становится более резко выраженной, а межплоскостное расстояние $d_{002}$, определяемое по данному рефлексу, уменьшается. В табл. 2 представлены величины межпоскостных расстояний, полученные после разделения рефлексов от плоскости (002) и γ-полосы, а также другие структурные параметры, вычисленные по формулам (1)–(3) для всех образцов.

ТАБЛИЦА 2

Структурные параметры витринитовых концентратов

| Параметр | Образец | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $d_{002}$, Å | 3.64 | 3.64 | 3.61 | 3.58 | 3.52 | 3.52 | 3.50 |
| $L_c$, Å | 11 | 12 | 14 | 15 | 19 | 19 | 20 |
| $L_a$, Å | 17 | 19 | 21 | 23 | 24 | 25 | 25 |

Видно, что с ростом содержания углерода и стадии метаморфизма угля средние продольные размеры ламелей ($L_a$) и высоты их укладки ($L_c$) в образцах витринитов, рассчитанные с использованием уравнения Шеррера, увеличиваются от 17 до 25 и от 11 до 20 Å соответственно, в то время как величина $d_{002}$ уменьшается от 3.64 до 3.50 Å (см. табл. 2). Таким образом было обнаружено, что значения $L_a$ и $L_c$ увеличивают-

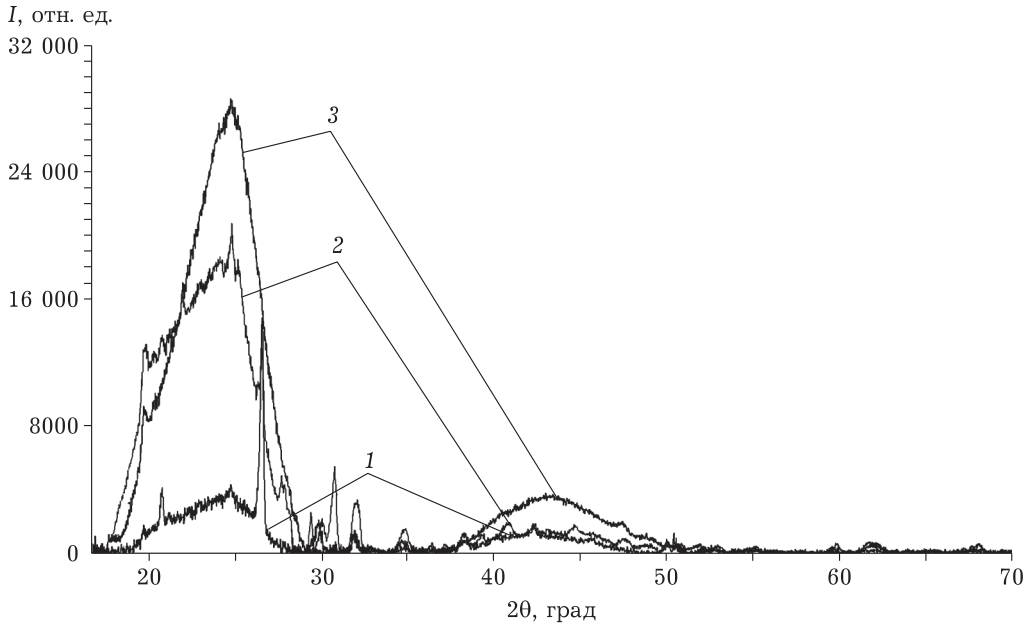


Рис. 2. Типичные дифрактограммы образцов витринитовых концентратов ископаемых углей: *1* – образец 1; *2* – образец 4; *3* – образец 7.

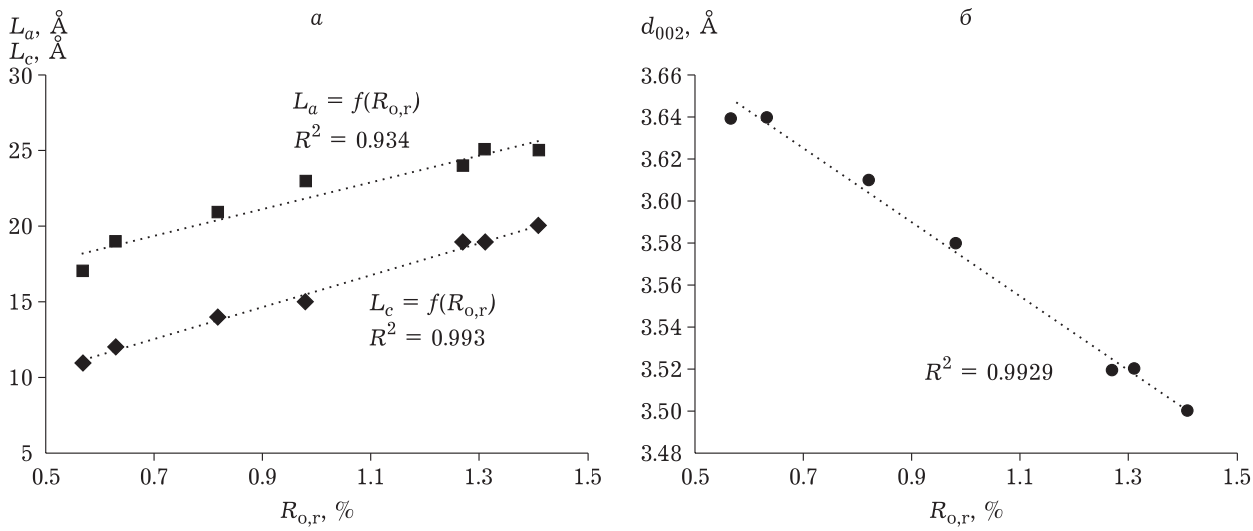


Рис. 3. Зависимость поперечного и продольного размеров пакетов ($L_c$ и $L_a$ соответственно) (*а*) и межплоскостного расстояния ($d_{002}$) (*б*) от показателя отражения витринита ($R_{o,r}$).

ся с уменьшением значения $d_{002}$ по мере роста показателя отражения витринита $R_{o,r}$ и стадии метаморфизма угля, при этом между структурными параметрами $L_a$, $L_c$ и $R_{o,r}$ существует линейная зависимость с высоким коэффициентом корреляции (рис. 3, *а*). Аналогичная зависимость наблюдается между $d_{002}$ и $R_{o,r}$ (см. рис. 3, *б*).

Ранее в [17] было показано, что размер $L_c$ увеличивается при одновременном уменьшении межплоскостного расстояния $d_{002}$ с уменьшением выхода летучих веществ в углях. Такая взаимосвязь очевидна, поскольку выход летучих веществ обусловлен присутствием насыщенных углеводородов, и с уменьшением содержания алифатических боковых цепей возрастает степень ароматичности угля. Таким образом межплоскостное расстояние $d_{002}$ можно отнести к параметрам, характеризующим степень совершенства в периодичности структуры укладки полиареновых слоев в пакеты; снижение величины $d_{002}$ с увеличением содержания углерода и ростом степени ароматичности связано с более плотной упаковкой полиареновых слоев при уменьшении содержания боковых алифатических цепочек и стремлением этого параметра к значению, которое имеет кристаллическая структура графита [6–9]. Также возрастание степени упорядочения полиареновых слоев с ростом стадии метаморфизма проявляется в увеличении параметра $L_c$.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование серии образцов витринитовых концентратов углей разной стадии метаморфизма методами СЭМ и рентгеновской дифрактометрии. Обнаружено, что в ряду исследуемых образцов витринита с ростом стадии метаморфизма электропроводность увеличивается, при этом отражательная способность по отношению к электронам снижается как следствие уменьшения содержания атомов кислорода. Показано, что структура поверхности частиц моцералов всего ряда метаморфизма подобна стекловидным аморфным телам. Методом рентгеновской дифракции показано, что углеродная структура витринитов сформирована полиареновыми слоями, при этом с ростом стадии метаморфизма межплоскостное расстояние между слоями уменьшается, а размеры структурированных пакетов увеличиваются.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00042, https://rscf.ru/project/22-13-00042/.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Kwiecinska B., Pusz S., Valentine B. J. Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter // Int. J. Coal Geol. 2019. Vol. 21. Art. 103203.
2 Kwiecińska B. K., Pusz S. Pyrolytic carbon – Definition, classification and occurrence // Int. J. Coal Geol. 2016. Vol. 163. P. 1–7.
3 Ward C. R., Suárez-Ruiz I. Introduction to applied coal petrology / Applied Coal Petrology. The Role of Petrology in Coal Utilization. I. Suárez-Ruiz, J. C. Crelling (Eds.). Chapter 1. Elsevier, 2008. P. 1–18.
4 Hackley P. C., Cardott B. J. Application of organic petrography in North American shale petroleum systems: A review// Int. J. Coal Geol. 2016. Vol. 163. P. 8–51.

5 Cardott B. J., Curtis M. E. Identification and nanoporosity of macerals in coal by scanning electron microscopy // Int. J. Coal Geol. 2018. Vol. 190. P. 205–217.
6 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Колесникова С. М., Обухов Я. Б. Сравнение надмолекулярной организации бурых углей различных месторождений // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 5. С. 255–261.
7 Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е. Надмолекулярная организация. Структура и свойства угля. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
8 Скрипченко Г. Б. Методология изучения молекулярной и надмолекулярной структуры углей и углеродных материалов // Химия твердого топлива. 2009. № 6. С. 7–14.
9 Касаточкин В. И. Структурная химия углей и углерода. М.: Наука, 1969. 307 с.
10 Sozinov S. A., Popova A. N., Barnakov Ch. N., Ismagilov Z. R. X-ray diffraction technique: Structure determination of carbonaceous materials (review) // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 4. С. 569–576.
11 Барнаков Ч. Н., Хохлова Г. П., Малышева В. Ю., Попова А. Н., Исмагилов З. Р. Рентгенофазовый анализ кристаллической структуры графитов разной природы // Химия твердого топлива. 2015. № 1. С. 28–32.
12 Федорова Н. И., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. Физико-химические свойства витринитовых концентратов углей Кузнецкого бассейна // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. 2017. № 4 (122). С. 164–169.
13 Попова А. Н. Оценка кристаллографических параметров структурированных углеродных материалов на примере графита методом рентгеновской дифракции // Кокс и химия. 2017. № 9. С. 32–36.
14 Попова А. Н., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. Рентгенографическое исследование витринитов каменных углей различных стадий метаморфизма // Кокс и химия. 2020. № 2. С. 2–7.
15 ICDD, PDF-2 2011 (Database), Dr. Surya Kalakkodu (ed.). International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.
16 Zhu Y.-M., Zhao X.-F., Gao L.-J., Cheng J.-X., Lü J., Lai S.-Q. Quantitative study of the microcrystal structure on coal based on needle coke with curve-fitted of XRD and Raman spectrum // Spectroscopy and Spectral Analysis. 2017. Vol. 37. P. 1919–1924.
17 Takagi H., Maruyama K., Yoshisawa N., Yamada Y., Sato Y. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment // Fuel. 2004. Vol. 83, No. 17–18. P. 2427–2433.