

д-р физ.-мат. наук Е.В. Ульянова
(ИФГП НАН Украины)

ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

Показані можливості методу комбінаційного розсіяння при вивченні змін, викликаних у викапному вугіллі впливом метаморфізму і дією газодинамічних явищ

USE OF RAMAN SCATTERING IN STUDYING THE FOSSIL COAL

Raman spectroscopy potential in determining transformations in fossil coals introduced by metamorphism or gas dynamic phenomena is demonstrated.

Введение. Спектроскопия комбинационного рассеяния заняла свое заслуженное место в исследовании углерода с момента открытия КР-эффекта в 1928 году, и дальнейшее возрождение СКР произошло благодаря развитию лазерной техники, проектированию приборов и детекторов. Хотя данная работа касается исключительно характеристик угля, в ней будут упомянуты и графитоподобные материалы в связи со сходством поликристаллического графита с углем. Эффект комбинационного рассеяния (КР) света представляет собой неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся изменением его частоты [1-3]. В результате в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества.

Полосы в спектрах КР – следствие переходов между колебательными уровнями. Если полоса связана с возбуждением одной связи, то частотный сдвиг, соответствующий максимуму полосы, равен частоте колебания этой связи. Однако если полоса обусловлена колебаниями группы связей, что, как правило, и происходит в сложных молекулах, то точного соответствия между частотным сдвигом и частотами колебания связей сделать нельзя, но можно охарактеризовать изменение параметров всей группы в целом.

Спектр КР большинства органических молекул состоит из линий, отвечающих деформационным и валентным колебаниям химических связей углерода (С) с другими элементами, как правило, водородом (Н), кислородом (О) и азотом (N), а также характеристическим колебаниям различных функциональных групп (гидроксильной -ОН, аминогруппы -NH₂ и т.д.). Эти линии проявляются в диапазоне от 600 см⁻¹ (валентные колебания одинарных С-С связей) до 3600 см⁻¹ (колебания гидроксильной -ОН группы) [3]. На рис. 1 показан спектр КР β-каротина, представляющий собой три полосы с положениями максимумов 1008, 1160 и 1526 см⁻¹.

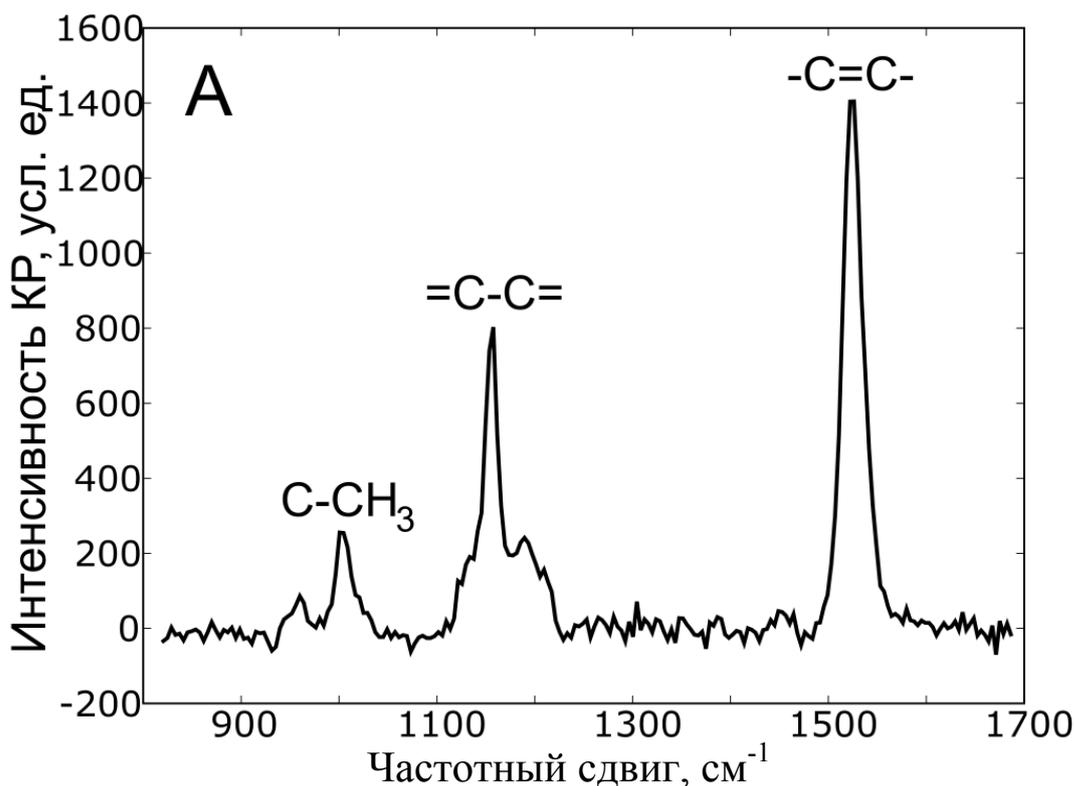


Рис.1– КР-спектр β -каротина [3]

Первая полоса связана с колебанием связи $C-CH_3$, вторая – с колебанием связи $=CH-CH=$ и третья – с колебанием $-C=C-$ связи $-C=C-$. Полоса 1526 см^{-1} ($-C=C-$) является важной характеристической линией для сопряженноцепочечных структур: так частота колебания $C=C$ и положение соответствующей полосы в спектре КР является точной мерой жесткости связи $C=C$ и поэтому используется для оценки степени сопряженности π -электронной системы. Кроме того, положение этой полосы зависит от длины каротиноида (числа атомов C) и смещается в сторону больших частот при уменьшении числа атомов углерода в цепи [3].

КР-спектры идеального графита характеризуются G -полосой (частотный сдвиг 1580 см^{-1}) [4] (рис. 2,*а*), соответствующей колебаниям атомов углерода в базисной плоскости (вдоль кристаллографического направления a). С появлением структурных несовершенств (дефектов графитовых плоскостей, наличия гетероатомов и т.д.) возникает D -полоса при 1350 см^{-1} (первый порядок), соответствующая частотному сдвигу идеального алмаза (рис. 2,*б*).

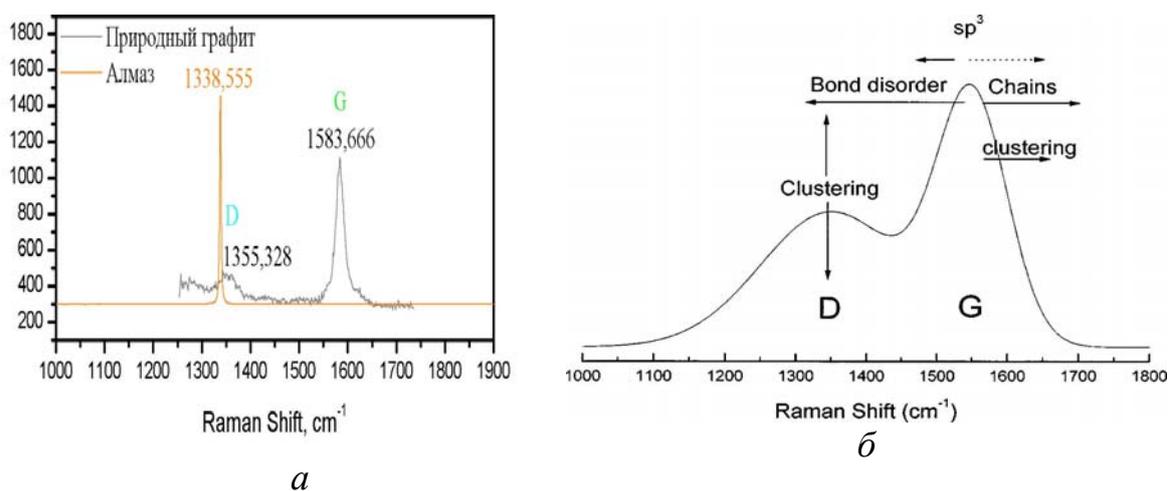


Рис. 2 – КР-спектры: *a* – алмаза – *D*-полоса (1355,328 cm^{-1}), графита – *G*-полоса (1583,666 cm^{-1}) [4]; *б* – модельный спектр аморфного углерода [5]

При переходе от кристаллического графита к нанокристаллическому пик *G*-полосы сдвигается от 1581 до 1600 cm^{-1} , появляется *D*-полоса, увеличивается отношение интенсивностей *D*- и *G*-полос (I_D/I_G). Сдвиг *G*-полосы является следствием появления второго пика *D'* на частоте $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ (при малых размерах гранул), который сливается с пиком *G*-полосы. Линия, соответствующая $G + D'$ и дает позицию *G*-полосы. На рис. 2,б показан КР-спектр аморфного углерода, демонстрирующий влияние на интенсивность и ширину КР-линий дефектов, беспорядка в связях (нарушений) в графитовой структуре строения, присутствие не только sp^2 -колец, но и sp^2 -цепочек [5]. Эти факторы оказывают действие на КР-спектры как конкурирующие силы, меняя их форму. Весьма важно для установления структуры вещества и причин ее преобразования под влиянием внешних воздействий учитывать действие всех факторов. КР-метод широко применяется для изучения аморфных углеродных материалов [6–13].

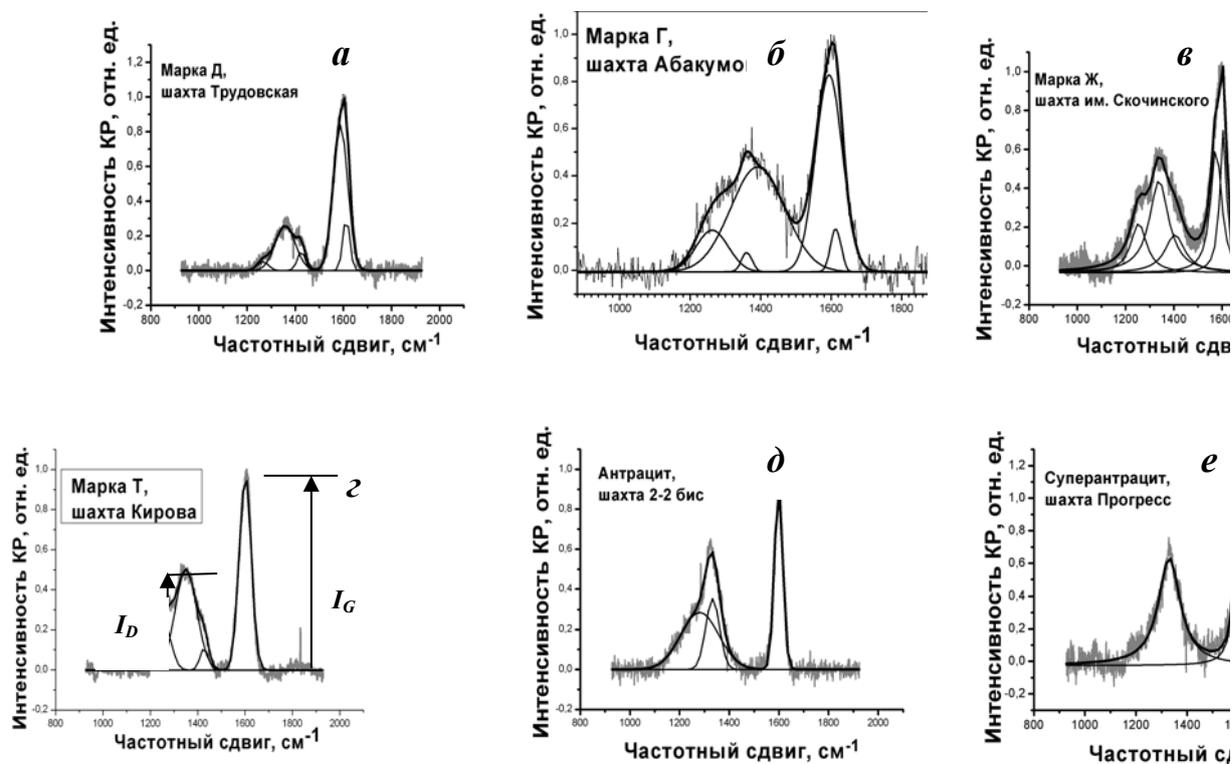
Целью нашей работы является исследование изменений в ископаемых углях, возникших под действием метаморфизма и газодинамических явлений.

Подготовка образцов и анализ спектров. В наших исследованиях КР-спектры угля регистрировали с использованием КР-спектрометра с лазером 473 нм (Ciel, Eurolase), системой регистрации МОРС 1/3648 (Троицк, Россия), сделанной на базе линейной ПЗС TCD1304DG (Toshiba, Япония) с фильтром LPO2-473RS-50 (Shemrock, USA). Подготовленной стороной уголь закреплялся в держателе, на нем фокусировали лазер. КР свет собирали под углом 90° по отношению к падающему свету. Подготовка угольных образцов к регистрации КР-спектров проводилась следующим образом. Одна сторона образца гладко шлифовалась. Непосредственно перед измерениями на эту сторону накладывали скотч и резко отрывали. На скотче, при этом, ровным сплошным слоем оставались крупинцы угля. Такой подход дал возможность обнажить на основном куске нижние слои. Это, с одной стороны, позволило удалить с его поверхности пыль и окислившийся слой угля, с другой стороны, не нарушить структуру угля. При снятии угольных кусочков с поверхности образца с по-

мощью скотча разлом проходит между структурными слоями угля, не нарушая наноструктур. Регистрация спектров проведена со стороны обнаженных слоев на основном куске угля.

Так как длина волны лазера 473 нм, комбинационно рассеянный свет от угля регистрировался в диапазоне порядка 500-515 нм. Частотный сдвиг, который показывается на графиках как разница между отношениями $1/\lambda$ лазера (473) и $1/\lambda$ КР-рассеянного света, выражен в единицах обратных сантиметрам. Частотный сдвиг не зависит от длины волны лазера. Однако, выбранный нами синий лазер (473 нм), дал возможность получить более интенсивный КР-сигнал угля, чем использование более длинноволновых лазеров, например, 532 нм.

Каждый спектр представляет собой результат усреднения трех накоплений (время накопления сигнала 60 с). Первичную обработку спектров, вычитание базовой линии, выполняли с использованием программного обеспечения *ruLab*, существующего под операционными системами Linux, Windows, при помощи программы Raman, разработанной на кафедре биофизики биологического факультета МГУ, открытой и доступной для скачивания на сайте <http://cell.biophys.msu.ru/wiki/ru/RamanCooker>. Разложение спектров на Лоренцевы или Гауссовы кривые, а также определение интенсивностей основных пиков спектров КР осуществляли в программе Origin 7.0. Все КР-спектры углей нормировались на максимум интенсивности *G*-полосы. На рис. 3 представлены КР-спектры углей всех марок.



a – Д (длиннопламенный); *б* – Г (газовый); *в* – Ж (жирный); *г* – Т (тощий);
д – А (антрацит); *е* — СА (суперантрацит)

Рис. 3 – КР-спектры углей марки.

Они характеризуются сложным составом – наличием широких как *D*-, так и *G*-полос с большим значением соотношения I_D/I_G (где I_D и I_G – максимумы интенсивности соответственно полос *D* и *G*).

Проведенный анализ показал, что КР-спектры углей марок Д, Г, Ж, К, ОС раскладываются на пять составляющих (разложение выполнено на лоренцевые кривые), марки Т – на четыре, А – на три, СА – на две составляющие, т.е. с ростом степени метаморфизма структура КР-спектров углей упрощается, при этом интенсивность полос остается достаточно большой. Происходит изменение конфигурации *D*-полос, что связано для углей марок от Д до Т с перераспределением структурных групп –CH₃ и –CH₂– и уменьшением их количества.

Соответствующие изменения углеводородных составляющих подтверждается и данными ЯМР-спектроскопии [14]. Общеизвестно, что с ростом степени метаморфизма происходит постепенное уменьшение количества летучих в углях: в углях марки Д (W^{daf} более 40%) содержится максимальное количество углеводородов, в суперантрацитах ($W^{daf} \sim 3 - 2\%$) минимальное, пековый кокс вообще не содержит углеводородов.

Однако с увеличением степени метаморфизма, не смотря на визуально заметное упрощение вида *D*-полосы на КР-спектрах наименьшие значения FWHM (ширина пика на полувысоте – FWHM), 140 и 100 см⁻¹ приходятся на угли марки Д и А (см. табл.1)

Таблица 1– Параметры *D*- и *G*-полос КР-спектров

| Марка угля | W^{daf} , % | Частотный сдвиг, см ⁻¹ | | I_D/I_G | FWHM, см ⁻¹ | |
|------------|---------------|-----------------------------------|---------------------|-----------|------------------------|---------------------|
| | | D, см ⁻¹ | G, см ⁻¹ | | D, см ⁻¹ | G, см ⁻¹ |
| Кокс | ≥ 1.0 | 1362 | 1612 | 0.94 | 160 | 64 |
| СА | 2.0 | 1336 | 1609 | 0.72 | 120 | 42 |
| А | 7.0 | 1325 | 1599 | 0.64 | 100 | 43 |
| Т | 11.2 | 1347 | 1608 | 0.50 | 165 | 49 |
| ОС | 15.3 | 1337 | 1619 | 0.55 | 200 | 61 |
| Ж | 31.2 | 1342 | 1599 | 0.58 | 215 | 53 |
| Г | 35.6 | 1362 | 1596 | 0.49 | 230 | 80 |
| Д | 42.5 | 1365 | 1604 | 0.27 | 140 | 75 |

Поэтому мы решили, что будет более информативно проследить за изменением, составляющих, на которые раскладывается *D*-полоса, так как, кроме углеводородных составляющих, вклад в *D*-полосу дает нарушение связей в графитовой структуре. Составляющая *D*-полосы, соответствующая нарушениям графитовой структуры (частотной сдвиг 1330 – 1365 см⁻¹) присутствует на всех марках углей (см. табл.2) и ее интенсивность возрастает от 0,26 до 0,65 отн. ед. Составляющая с частотным сдвигом 1256 – 1280 см⁻¹ практически одинакова для всех марок углей, кроме марки Д и СА (для Д наименьшая, для СА – полностью исчезает).

Таблица 2 – Параметры *D*-полосы КР спектров

| Марка | № полос | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Д | Центр | 1326.6 | 1367.6 | 1414.0 | 1575.9 | 1607.3 |
| | Инт. от.ед. | 0.16 | 0.18 | 0.15 | 0.64 | 0.84 |
| Г | Центр | 1276.5 | 1362.5 | 1426.8 | 1577.1 | 1612.8 |
| | Инт. от.ед. | 0.26 | 0.32 | 0.27 | 0.61 | 0.71 |
| Ж | Центр | 1254.1 | 1338.5 | 1404.2 | 1575.2 | 1604.5 |
| | Инт. от.ед. | 0.26 | 0.48 | 0.20 | 0.65 | 0.74 |
| Т | Центр | 1257.4 | 1350.1 | 1426.7 | – | 1600.9 |
| | Инт. от.ед. | 0.23 | 0.5 | 0.11 | – | 0.98 |
| А | Центр | 1281.2 | 1332.8 | – | – | 1599.2 |
| | Инт. от.ед. | 0.29 | 0.35 | – | – | 0.91 |
| СА | Центр | – | 1330.2 | – | – | 1603.6 |
| | Инт. от.ед. | – | 0.65 | – | – | 1.0 |

Третья составляющая (частотный сдвиг 1400–1426 см⁻¹) вначале возрастает, потом уменьшается и для марок А, СА исчезает совсем. Изучение литературных данных [15,16] позволило связать частотный сдвиг в интервале 1065 – 1205 см⁻¹ с колебаниями связей метильных групп С–СН₃, а область 1443 – 1473 см⁻¹ – с колебаниями связей в метиленовых группах (–СН₂–). Последние могут так же давать пики в области 1295 – 1305 и 1140 – 1070 см⁻¹, но преобладает мнение [15], что вклад от метильных групп больший в области меньших частот, а от метиленовых в области больших частот (~ 1450 см⁻¹).

G-полоса для углей марок от Д до ОС раскладывается на две составляющие с частотным сдвигом ~ 1580 см⁻¹ и ~ 1600 см⁻¹. Полосы с подобными значениями частотного сдвига могут быть обусловлены nano размерами графитовых кристаллитов и присутствием сопряженоцепочечных структур. Как показано на рис. 2, уменьшение числа атомов С в цепи смещает изначальный пик 1520 см⁻¹ в сторону больших частот, поэтому цепи с числом атомов С менее 25 могут сдвигать пик до 1600 см⁻¹ [3]. В тоже время дефекты графитовых плоскостей при малых размерах кристаллитов также сдвигают пик от 1580 до 1600 – 1620 см⁻¹. Положение *G*-полосы будет зависеть от сочетания длины сопряженных цепочек и размеров кристаллитов в исследуемом веществе. Из рентгеноструктурных исследований известно, что структура коксов и суперантрацитов состоит из графитоподобных нанокристаллитов, поэтому *G*-полоса (имеющая одна составляющую, см. рис 3,е) обусловлена только их малыми размерами. По аналогии можно предположить наличие преобладающего содержания нанокристаллитов для углей марок Т и А (рис.3,з,д), которые также имеют только одну составляющую *G*-полосы на КР-спектрах. Значит полоса ~ 1600 см⁻¹ вызвана наличием в углях марок Т – СА нанокристаллитов. Тогда полоса ~ 1575 см⁻¹ (марки Д – ОС) возникла из-за наличия в этих углях сопряженоцепочечных структур.

Исследование угля марки Ж из пласта, склонного к выбросам, показало, что интенсивности полос, входящих в *D*-полосу КР-спектров образцов, взятых из выбро-соопасной зоны больше интенсивности полос спокойной части пласта (рис.4).

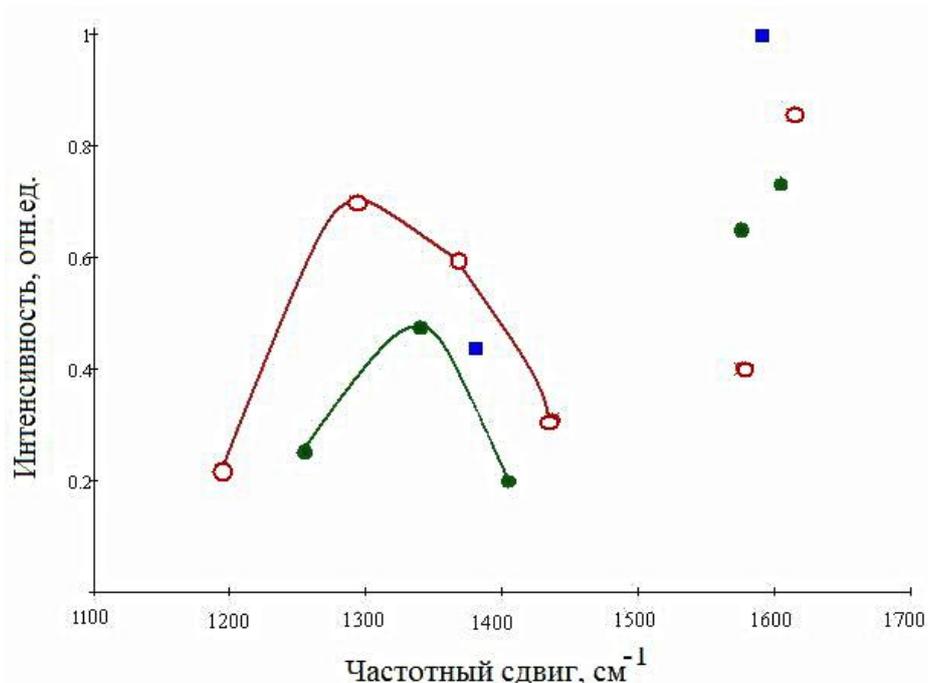


Рис. 4 – Зависимость интенсивностей полос КР-спектров от частотного сдвига углей: из спокойной части пласта (○), выбросоопасной зоны (●)

Раскладываются КР-спектры выбросоопасной зоны на 6 составляющих (рис.5.а), тогда как КР-спектры спокойных участков (рис. 5,б), только на 5 линий. Появляется дополнительная полоса в области частотного сдвига 1190 см^{-1} и возрастает интенсивность полосы 1295 см^{-1} , что обусловлено увеличением $\text{C}-\text{CH}_3$ групп (рис. 5).

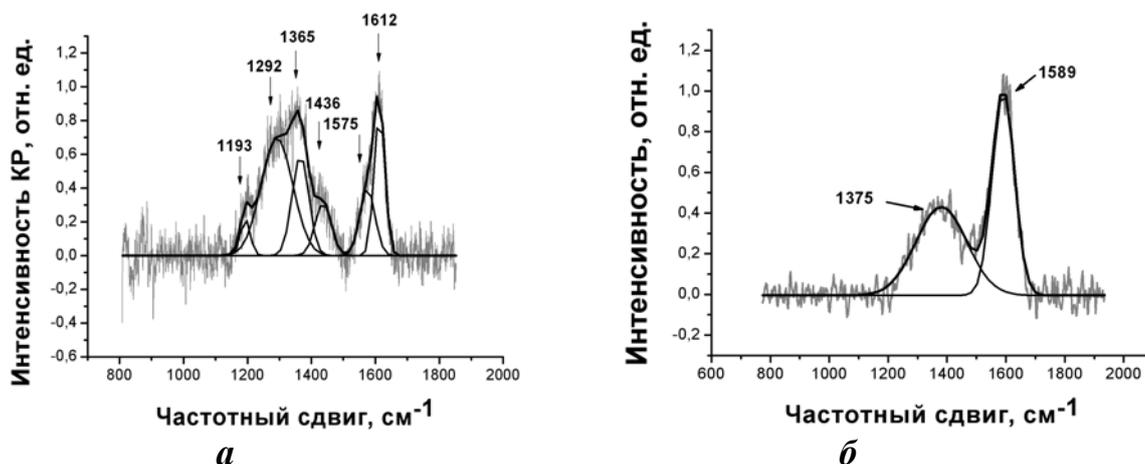


Рис. 5 – КР-спектры угля марки Ж из выбросоопасной зоны (а), из выброса (б)

Возрастает интенсивность полосы со значением частотного сдвига 1436 см^{-1} ($-\text{CH}_2-$ группы). После выброса КР-спектры упрощаются и их можно описать двумя лоренцианами (рис. 5, б). Максимум G-полосы смещается в сторону меньшего значения частотного сдвига (от 1612 к 1589 см^{-1}), что может быть связано с разрушением сопряженоцепочечных фрагментов.

Максимальное значение частотного сдвига G-полосы КР-спектра образца спокойной области составляет 1602 см^{-1} . Различие в характере КР-спектров выбросо-

опасного и выброшенного углей указывает на увеличение содержания углеводородных групп в составе углей выбросоопасных зон и о последующем разрушении угольного вещества во время выброса с вовлечением во взаимодействие групп $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$.

Выводы. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что современные возможности КР-спектроскопии угля позволяют выявить изменения в угольной структуре, как следствие метаморфизма и газодинамических явлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колебания молекул / [М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельшешевич, Б.И. Степанов]. – М.: Наука, 1972. – 699с.
2. Мейстер Т.Г. Электронные спектры многоатомных молекул / Т.Г. Мейстер. Л.: ЛГУ, 1969. – 452с.
3. Кэри П. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии / П. Кэри. – М.: Мир, 1985. – 272 с.
4. Букалов С.С., Исследование строения графитовых и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифракции / С.С. Букалов, Л.А. Михалицын, Я.В. Зубавичус [и др.] // РХЖ. – 2006. – Т. L. – №1. – С. 83–91.
5. Ferrari A. C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A. C. Ferrari, J. Robertson // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – № 20. – P. 14095 – 14107.
6. Wenhua G. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry / G. Wenhua, N. Tsunenori, T. Hirokazu [et al.] // Fuel. – 2008. – V. 88. № 1. – P. 139 – 144.
7. Casiraghi C. Raman spectroscopy amorphous carbon / C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – № 8. – P. 1 – 13.
8. Mc Kenzi D. R. Compressive-Stress-Induced formation of Tin-Film Tetrahebral Amorphous Carbon / D. R. McKenzi, D. Muller, B.A.Pailthorpe // Phys. Rev. Letters. – 1991. – V. 67. – № 6. – P. 773 – 776.
9. 179. Kelires P. C. Structural Properties and energetic of amorphous forms of carbon / P. C. Kelires // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – № 4. – P. 1829 – 1839.
10. Larouche N. Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra / N. Larouche, L. Barry // Carbon. – 2010. – V. 48. – N. 3. – P. 620-629.
11. Valentim B. Characterization of coal maceral groups by micro-raman spectroscopy/ B. Valentim, A. Guedes. A.C. Prieto [at al.] // Revista Da Faculdade De Ciências. Edição Especial. – 2004. – N.1. – P. 318 – 325.
12. Burian A. Raman scattering studies of the graphitization process in anthracene- and saccharose-based carbons / A.Burian, P.Daniel, S.Duber, J.Dore // Phil. Mag. B. – 2001. – V. 81. – N. 5. – P. 525-540.
13. Pusz S. The study of textural and structural transformations of carbonized anthracites / S. Pusz, S.Duber, B.K.Kwiecińska // Fuel Proc. Technology. – 2002. – V. 77-78. – P. 173-180.
14. Алексеев А.Д. Применение ЯМР и КР спектроскопии для исследования генезиса структуры углеродных наноматериалов природного происхождения / А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.В. Трачевский, Л.И. Ивашук, С.В. Зимица // Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Т.20, №3. – С. 126-139.
15. Trovati S. Human exposure to space radiation: role of primary and secondary particles / S. Trovati, F. Ballarini, G. Battistoni [at al.] Radiat. Prot. Dosim. Advance Access published on December 6, 2006. doi:10.1093/rpd/ncl438
16. Li, X., Hayashi, J.-i., Li, C.-Z. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal // Fuel. – 2006. – V. 85. – N. 12-13. – P. 1700-1707.

Канд. техн. наук П.Е. Мухин
(ГП «ДЭТЦ»)
доктора техн. наук Ю.И. Кияшко,
В.Г. Шевченко
(ИГТМ НАН Украины)

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОЦЕНКИ ГОТОВНОСТИ РУКОВОДИТЕЛЯ ОСНОВНЫХ УЧАСТКОВ РАБОТ УГОЛЬНОЙ ШАХТЫ К ДЕЙСТВИЯМ ПО УПРЕЖДЕНИЮ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ

Принято участь в обробці результатів безособистісного тестування і професійних тренінгів осіб, зарахованих у кадровий резерв на посади начальників дільниць по видобутку вугілля, підготовчих і капітальних робіт шахт Державного підприємства “Свердловантрацит”. Проведено оцінку особистісних якостей керівників дільниць вугільної шахти при попередженні аварійної ситуації.

QUANTITATIVE ASSESSMENTS OF READINESS OF THE CHIEF OF MAIN SEGMENTS OF WORK AREAS OF COAL MINE TO OPERATINGS ON LEAD OF DISTRESSESSES

The participation in processing of outcomes impersonal of testing and professional trainings of person entered in a personnel reserve on the position of the chiefs of segments till coal minings, preparatory and capital activities of mines of State company “Sverdlovanthracite” is accepted. The estimation of personal qualities of the chiefs of segments of coal mine is conducted at lead of a distress.

Процесс добычи угля в шахтах является экстремальным. Это приводит к нелинейному поведению человека, что существенно усложняет исследование и моделирование процессов угледобычи с учетом параметров горнорабочих. Теоретическое определение хода таких человеко-машинных процессов позволяет ими управлять, что способствует прогрессу в подземной добыче угля и повышению его производительности. Проблема находится в стадии развития. В литературе в настоящее время есть только общие постановки возможных направлений решения возникающих задач без разработки теоретических основ определения путей управления поведением, как отдельного человека, так и коллектива. Из расследований крупных аварий, анализа обстоятельств и их причин, установлено, что все реже дают отказы применяемые горные машины и оборудование и все чаще решающим является человеческий фактор в различных формах и видах [1-3].

В настоящее время имеется широкая нормативная и законодательная база для осуществления мониторинга психофизического состояния горнорабочих. К работам повышенной опасности относятся все виды подземных работ определяемых «Порядком проведения медицинских осмотров работников определенных категорий» [4]. Состав системы психофизиологической экспертизы и ее основные задачи определяется «Положением о системе профессионального психофизиологического отбора работников для выполнения работ повышенной опасности» [5], утвержденного приказом Госнадзорохрантруда от 04.05.2005 № 75 « О создании Центра психофизиологической экспертизы работников для вы-