

02

Оптические характеристики водных вытяжек кузнецких углей в ряду метаморфизма

© Н.Л. Алукер¹, Н.В. Нелюбина¹, Е.Г. Газенаур², А.В. Тупицын²

¹ ФИЦ УУХ Сибирского отделения РАН,
Кемерово, Россия

² Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

e-mail: naluker@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

В окончательной редакции 30.05.2024 г.

Принята к публикации 07.06.2024 г.

Проведено исследование оптических характеристик водных вытяжек углей в ряду метаморфизма. Как в спектрах поглощения, так и в спектрах люминесценции фиксируется падение интенсивности сигналов с ростом метаморфизма угля. УФ поглощение с максимумом 202 nm идентифицируется нами как поглощение нитрат-иона, а люминесценция с максимумом 440 nm связана с наличием гуминовых соединений. Наглядное различие в интенсивностях при анализе водных вытяжек углей в ряду метаморфизма открывает возможность количественных оценок в углях растворимого азота (по поглощению) и гуминовых соединений (по люминесценции).

Ключевые слова: уголь, метаморфизм, спектр поглощения, спектр люминесценции, нитраты, гуминовые соединения.

DOI: 10.61011/OS.2024.06.58637.6153-24

Введение

Уголь представляет собой сложную смесь химических элементов и соединений [1–3]. Основным параметром, определяющим потребительские качества угля, является его теплотворная способность, определяемая содержанием основных органических составляющих угля С, Н, О, N и S [1–5]. В состав углей входят также минеральные компоненты, общее содержание которых определяется как зольность угля [5,6]. Микроэлементы могут распределяться между органической и минеральной составляющими углей [3,5]. Уран, например, встречается как в минеральных включениях — уран-торий-содержащих минералах (цирконий, пирохлор, монацит и др.), так и в органической фракции (в виде металлорганических соединений). В минералах могут связываться и органические элементы.

После сжигания угля большая часть микроэлементов сохраняются в твердых отходах (например, удельная концентрация радиоактивных элементов в золе в 5–7 раз выше, чем в исходном угле) [3,5]. Три четверти от годового производства летучей золы сохраняются в поверхности запруд и отвалов или в заброшенных шахтах и карьерах. Главной экологической проблемой при этом является возможность загрязнения грунтовых вод [7–10].

В проведенных ранее исследованиях методом оптического поглощения нами было выявлено, что шахтные воды содержат большое количество нитрат-ионов [11]. Наблюдалось увеличение нитратов в водных источниках (родники) вблизи разработок угольных месторож-

дений [11]. Загрязнение окружающей среды нитратами и нитритами при добыче и переработке угля и внесении гуминовых удобрений, получаемых из них, требует разработки методов контроля за их содержанием [12,13]. В работе предлагается подход к определению этих веществ оптическими методами при исследовании спектров поглощения и люминесценции водных вытяжек углей разных степеней метаморфизма.

Методическая часть

Образцы и методика исследования

Исследовались угли из коллекции Института углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН с размерами частиц ≤ 3 mm, которые хранятся в пластиковой герметично закрытой таре, что обусловлено высокой абсорбционной способностью угля к влаге атмосферы и др. и может повлиять на физико-химические свойства образцов и достоверность результатов исследования [5]. Из них выделалась рабочая проба углей, которая переносилась в меньшую пластиковую тару из расчета возможности в дальнейшем приготовления рабочих проб водных вытяжек для каждого из углей. Для выбранных рабочих проб из ряда метаморфизма имелись исчерпывающие привязки к разрезам и данные технического анализа (таблица).

Приготовление рабочих проб заключалось во взвешивании навесок угля (по 10 g исходного угля), переносе навески в подготовленную чистую пластиковую тару,

Результаты технического анализа аналитических проб углей

Проба, марка угля	Индекс пробы	Wa, %	Ad, %	Vdaf, %
№27, марка Б, разрез Кайчакский	Б	11.8	10.1	53.1
№72, марка Д, разрез Камышанский, Северо-Талдинское месторождение, пласт 73	Д	7.6	6.2	44.5
№64, марка ДГ, шахта им. В.Д. Ялевского, пласт 52	ДГ	5.7	4.7	42.6
№40, марка Г, шахта им. Кирова, пласт Поленовский	Г	1.2	3.3	40.4
№15 марка Ж, шахта Тихова, пласт №23	Ж	0.8	7.8	33.3
№10 марка К, ООО „Участок Коксовый“, пласт II внутренний	К	0.6	4.9	21.3

Примечание: Wa — влага аналитическая, Ad — зольность, Vdaf — выход летучих веществ.

в которую заливалось 100 ml дистиллированной воды и выдержке пробы при обычных условиях в течение нескольких дней в закрытом состоянии. Параллельно в такой же таре хранилась вода, используемая для приготовления водных вытяжек.

После выдержки проводилось измерение спектров поглощения не менее 3 параллельных проб отфильтрованной от угольной взвеси прозрачной воды из вытяжки. Измерения проводились в кварцевой кювете (1 cm), промываемой после каждого измерения дистиллятом. В этой же кювете проводились и исследования люминесценции. При обработке результатов из измеренного спектра вычитался спектр воды, используемой для разбавления.

Аппаратура

Спектры поглощения измерялись в диапазоне длин волн 190–1400 nm (спектрофотометр Shimadzu-3600). Оптическая плотность D измеряется в диапазоне 0–6 с точностью 0.001. Спектры оптического поглощения в работе проб были записаны с длиной оптического слоя поглощения (толщина кювет) 1 cm при спектральной ширине щели 1 nm и скорости сканирования 210 nm/min.

Для оценки концентраций были приготовлены градуировочные растворы на основе стандартных образцов нитрата натрия и гуминовых соединений с дистиллированной водой в качестве разбавителя. Настройка нулевой линии проводилась без растворов. В качестве холостых (фоновых) проб проведены измерения чистой дистиллированной воды, примененной в качестве разводящего раствора. При расчетах спектров поглощения изучаемого соединения из измеренного спектра вычитался спектр поглощения растворителя. Для определения основных характеристик поглощения измеренные спектры строились в координатах: оптическая плотность при толщине поглощающего слоя 1 cm (десятичный коэффициент поглощения в cm^{-1}), длина волны nm.

Для измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции применялся спектрофлуориметр

„ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА“. Источником света анализатора является ксеноновая лампа высокого давления, которая обеспечивает возбуждение в режиме коротких ($1 \mu\text{s}$) импульсов. Рабочий диапазон длин волн анализатора 210–860 nm. Прибор содержит два монохроматора на возбуждение и регистрацию люминесценции. Часть света, отражаясь от светоделительной пластинки, попадает на приёмник излучения дополнительного опорного канала, служащего для коррекции люминесцентного сигнала. Для повышения достоверности результатов наряду с коррекцией сигналов на сигнал опорного канала применяется метод усреднения информации по заданному числу вспышек импульсной лампы. Для проведения измерений с максимальным отношением сигнал/шум выбран временной интервал (измерительный строб) — время, в течение которого происходит накопление информации об интенсивности сигнала (измерения были проведены при длительности стога 4.95 μs , задержка стога 0.95 μs). В связи с тем, что возбуждение осуществлялось в область поглощения, проводилась поправка на поглощение. Все измерения выполнялись при комнатной температуре. Во флуориметрический канал попадает рассеянное излучение, которое мешает регистрации слабых сигналов люминесценции, кроме того в спектре воды всегда регистрируются полосы комбинационного рассеивания, что учитывалось при анализе спектров.

Результаты исследования

Спектры поглощения, определение нитратов

Первое измерение спектров поглощения проведено после 10 дней выдержки водных вытяжек проб в закрытом состоянии при нормальных условиях в затемненном помещении (рис. 1), второе после выдержки проб еще в течение 10 дней (рис. 2).

В УФ области на рис. 1 и 2 наблюдается структурируемое поглощение с максимумом 202 nm (полушириной $\sim 1 \text{ eV}$) и более слабое с максимумом 245 nm. Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что УФ поглощение с макси-

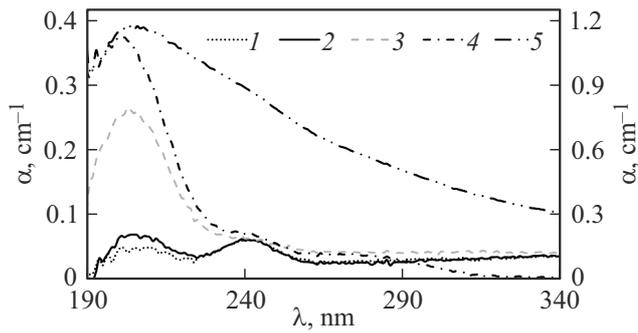


Рис. 1. Спектры поглощения водных вытяжек углей разных степеней метаморфизма через 10 дней после приготовления проб. 1 — К; 2 — Ж; 3 — ДГ; 4 — Д; 5 — Б (правая ось).

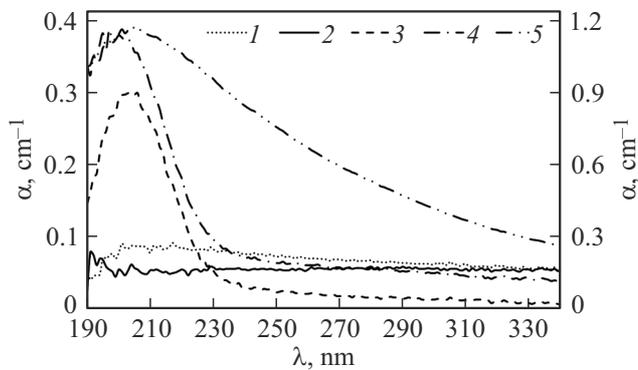


Рис. 2. Спектры поглощения водных вытяжек углей разных степеней метаморфизма через 20 дней после приготовления проб. 1 — К; 2 — Ж; 3 — ДГ; 4 — Д; 5 — Б (правая ось).

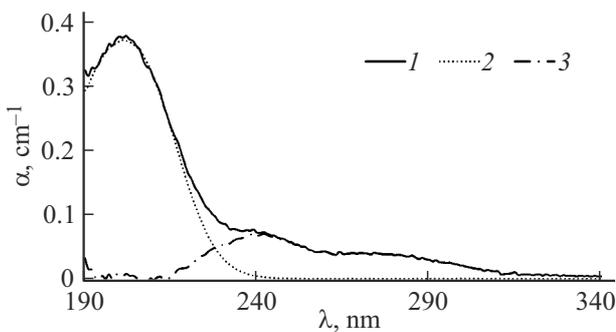


Рис. 3. Спектр поглощения пробы угля: 1 — Д; 2 — нитрата натрия с концентрацией 2.4 mg/l; 3 — разностный спектр, в котором фиксируются не идентифицированные полосы поглощения 245 и 275 nm.

мумом 202 nm слабо зависит от длительности выдержки, а поглощение в более длинноволновой области стало практически бесструктурным и не выделяется на фоне возросшего рассеяния.

На рис. 3 приведен спектр поглощения пробы Д после 10-дневной выдержки, спектр поглощения эталонного образца нитрата натрия с концентрацией 2.4 mg/l NO_3^- и разность спектров. Поглощение с максимумом 202 nm

в водной вытяжке пробы Д может быть однозначно отнесено к поглощению нитрат иона с концентрацией его в 2.4 mg/l [12,13]. Следует подчеркнуть, что концентрация нитрат ионов косвенно несет информацию о концентрации растворимых нитратов металлов, которые не активны в спектрах поглощения.

В спектре разности (рис. 3) выявляются полосы с максимумами поглощения 245 и 275 nm, аналогичные наблюдаемым в пробах Ж и К (рис. 1), надежно не идентифицированные, вероятно, обусловленные присутствием в пробах растворимых ароматических соединений [2,11].

По оптическим спектрам поглощения с учетом молярного коэффициента поглощения определены концентрации NO_3^- в водных вытяжках и выполнен пересчет концентраций нитрат иона на концентрацию водорастворимого азота в пробах углей разных степеней метаморфизма. Было проведено сравнение концентраций водорастворимого азота с концентрациями азота, определенными методом элементного анализа (рис. 4) [2,3,5].

Элементный состав образцов углей выполнялся на автоматическом элементном анализаторе содержания С, Н, N, S, O „Flash 2000“. Принцип действия анализатора основан на сжигании образца, газообразные продукты сгорания пробы проходят через систему окислительно-восстановительного реактора, разделяются в хроматографической колонке и определяются детектором по теплопроводности. Содержание азота рассчитывалось на общую массу угля. На рис. 4 приведена зависимость концентраций азота от степени метаморфизма в водных вытяжках углей, определенные из оптических измерений при пересчете концентрации NO_3^- на N (%) и измеренные при элементном анализе углей содержания N (%) в угле [5].

На основании данных рис. 4 можно сделать вывод о том, что увеличение степени метаморфизма приводит к падению содержания водорастворимой формы азота (вероятно, связанной с зольной частью угля) и росту содержания азота, определяемого при сжигании пробы (элементный анализ угля), скорее всего относящегося к его органической матрице.

Для молодых слабометаморфизованных углей практически весь азот находится в форме водорастворимых примесей, а для метаморфизованных — в виде нерастворимых включений в органическую матрицу.

Люминесценция, определение гуминовых соединений

Типичный спектр флуоресценции воды связывают с растворенными в ней органическими веществами (РОВ) [14–16]. Обычно спектр люминесценции воды состоит из двух перекрывающихся полос: УФ полосы с максимумом в области 300–350 nm и свечения в видимой области спектра с максимумом 400–450 nm [14–16]. Первую из этих полос в научной литературе принято

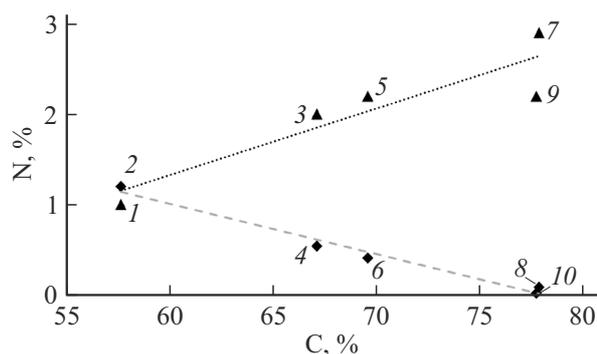


Рис. 4. Изменение концентраций азота (%) в ряду метаморфизма Б (1, 2), Д (3, 4), ДГ (5, 6), Ж (7, 8), К (9, 10): результаты элементного анализа (1, 3, 5, 7, 9) и определение водорастворимого азота из оптических измерений (2, 4, 6, 8, 10). Концентрации в % рассчитаны на общую массу угля.

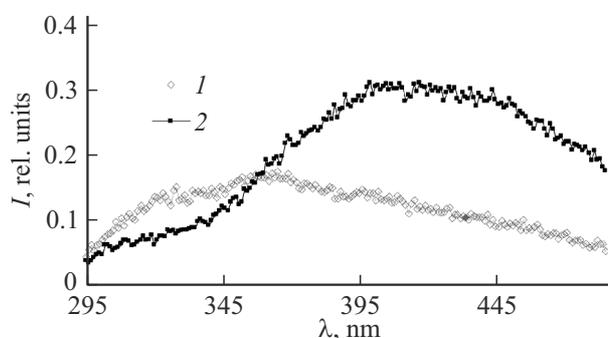


Рис. 5. Спектры люминесценции бидистиллированной (1) и водопроводной (2) воды при возбуждении 254 nm.

относить к флуоресценции белковых соединений, вторую полосу испускания связывают, главным образом, с наличием в воде гуминовых соединений [14–17]. Гумусовые вещества (гуминовые и фульвокислоты) относятся к группе природных соединений ароматической природы с большим количеством функциональных групп. Сложность и непостоянство состава позволяют говорить о гумусовых веществах как о молекулярных ансамблях с широким набором свойств. Гумусовые вещества обладают высокой биологической активностью, что привлекает для производства на их основе кормовых добавок и удобрений [18–20].

На рис. 5 приведены спектры люминесценции бидистиллированной и водопроводной воды при возбуждении 254 nm. Наблюдается слабая люминесценция, характерная для РОВ.

На рис. 6 приведены спектры возбуждения люминесценции с максимумом 440 nm и люминесценция при возбуждении 254 nm водных вытяжек углей Б и Ж.

Видно, что интенсивности люминесценции водных вытяжек проб, определяемые наличием гуминовых соединений (~ 440 nm), различаются на порядок с характерным падением интенсивности люминесценции при увеличении степени метаморфизма.

На следующем рисунке (рис. 7) приведены аналогичные результаты для водной вытяжки угля марки ДГ и эталонного раствора гуминового соединения. Гумат натрия в растворе при низких концентрациях ~ 10 mg/l крупных ассоциатов не создает, и его люминесценция линейно зависит от концентрации в определенном диапазоне концентраций.

Наблюдаемая идентичность спектров (рис. 6 и 7) позволяет заключить, что регистрируемая люминесценция водных вытяжек в основном обусловлена люминесценцией гуминовых соединений и при наличии градировочных спектров гуминовых соединений может быть использована для определения их концентрации в углях.

В целом в спектрах люминесценции водных вытяжек углей наблюдается картина, аналогичная спектрам поглощения: падение интенсивности люминесценции с ростом степени метаморфизма (интенсивность люминесценции угля (Б) выше, чем угля (Ж) на порядок).

Заключение

Выполненные исследования демонстрируют наглядное различие в интенсивностях как поглощения, так и люминесценции водных вытяжек углей с понижением интенсивностей сигналов в ряду метаморфизма.

УФ поглощение водных вытяжек с высокой степенью надежности можно приписать поглощению водорастворимых нитратов, с выходом на возможность количественной оценки в пробах углей водорастворимого азота [12,13]. При низких концентрациях нитратов (\sim mg/l) в УФ области наблюдается полоса поглощения NO_3^- с максимумом 202 nm, молярный коэффициент экстинкции ϵ 9540 l/mol·cm. При концентрации ~ 1 g/l надежно фиксируется длинноволновая полоса поглощения NO_3^- 302 nm, молярный коэффициент экстинкции которой $\epsilon \sim 7$ l/mol·cm. В полосе поглощения 202 nm в отсутствие других примесей, поглощающих в данной области, содержание нитрат-иона в воде может быть измерено при концентрациях в диапазоне 0.3–100 mg/l, а по полосе поглощения 302 nm — выше 50 mg/l. Положение максимумов и полуширины полос NO_3^- стабильны и слабо зависят от катиона. Полуширина полосы 4.1 eV (302 nm) составляет 0.42 eV, а полосы 6.14 eV (202 nm) — 0.94 eV. В связи с этим применение УФ спектроскопии поглощения водных растворов (вытяжек) позволяет надежно определять концентрации нитрат-ионов в воде в широком диапазоне концентраций.

Аналогично для нитритов молярный коэффициент экстинкции в полосе 210 nm 7800 l/mol·cm, а молярный коэффициент экстинкции NO_2^- в полосе 355 nm составляет ~ 23 l/mol·cm. Содержание нитрит-иона в отсутствие других примесей, поглощающих в данной области в полосе 210 nm, может быть измерено начиная с концентраций 0.3 до 100 mg/l, а в полосе 355 nm — от 20 mg/l. Однако определение низких концентраций нитритов более сложная задача, так как они не являются

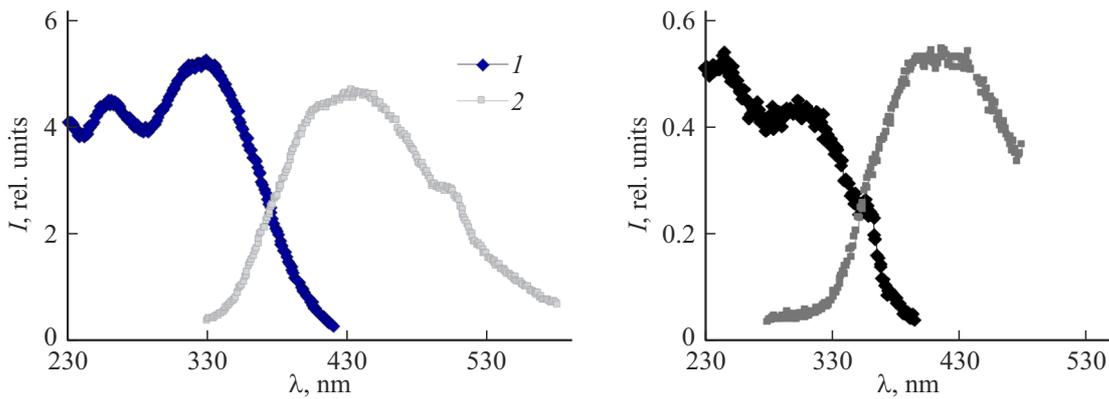


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции 440 nm (1) и люминесценции при возбуждении 254 nm (2) водных вытяжек углей марки Б (слева) и Ж (справа).

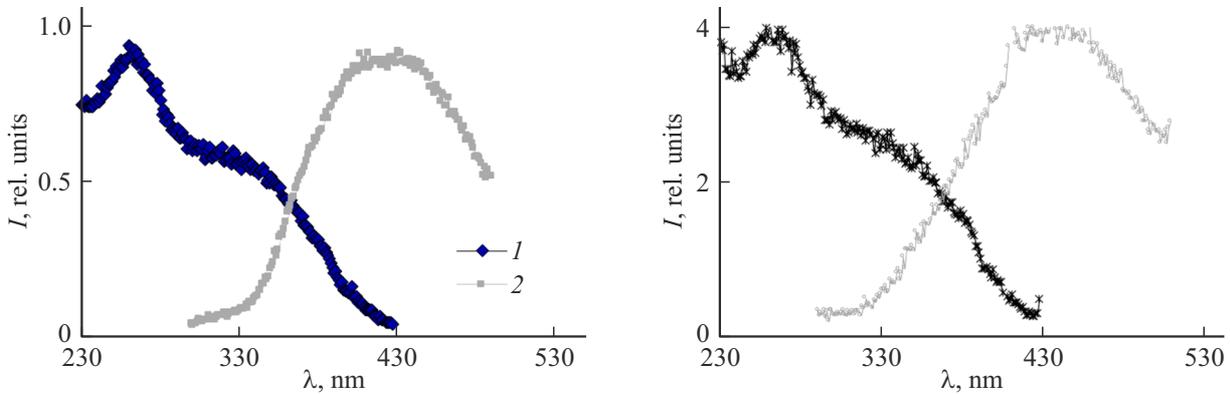


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции 440 nm (1) и люминесценции при возбуждении 254 nm (2) водных вытяжек углей марки ДГ (слева) и эталонного раствора гуминовых соединений (справа).

в воде устойчивыми соединениями и переходят в нитраты, на фоне которых из-за близости полос поглощения, меньшего коэффициента молярной экстинкции, а также поглощения фенола в этой же области измерения низких концентраций нитритов затруднено.

Более длинноволновое слабое поглощение, наблюдаемое в водных вытяжках углей с максимумами 245 и 275 nm, надежно нами не идентифицированное, вероятно, может быть связано с ароматическими примесями антраценовой фракции угля [2,3,5]. Оно более отчетливо проявляется в поглощении метаморфизованных углей, когда концентрация нитратов снижается.

В спектрах люминесценции водных вытяжек углей фиксируется падение интенсивности люминесценции с ростом степени метаморфизма угля. Наблюдаемая люминесценция с максимумом 440 nm при возбуждении 254 nm определяется главным образом наличием в водных вытяжках угля гуминовых соединений, т. е. соединений ароматической природы [14–16]. Соответственно содержание водорастворимой ароматики в углях при росте степени метаморфизма так же, как и водорастворимых нитратов, падает.

Наблюдаемая люминесценция с максимумом 440 nm может быть использована для количественного определения гуминовых соединений в угле. Концентрация гуминовых соединений в бурых углях на порядок превосходит концентрации в углях более высоких степеней метаморфизма, что является определяющим для использования бурых углей в производстве комплексных гранулированных гуматных удобрений [18–20]. В основе получения гуминовых удобрений и препаратов лежит свойство гуминовых кислот образовывать водорастворимые соли (с Na^+ , K^+ , NH_4^+). Положение максимумов и формы полос флуоресценции гуминовых соединений в принципе могут зависеть от их состава и, по всей видимости, быть использованы (при наличии надежной градуировки) для количественных оценок и классификации типов гумусов. Работа по количественному определению водорастворимых гуминовых солей, требующая наличия надежных эталонных образцов, планируется нами в дальнейшем.

Наиболее интересным, на наш взгляд, является экспериментальный результат (рис. 4) с выводом о падении содержания водорастворимой формы азота и ростом содержания нерастворимого азота в его органической

матрице с увеличением степени метаморфизма в ряду Б → Ж. Для слабометаморфизованных углей практически весь азот находится в форме водорастворимых примесей, а для метаморфизованных — в виде нерастворимых включений в органическую матрицу.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гос. задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект 1022041700063-6) на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН и КемГУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.-J. Ren, C.-P. Wang, Y. Xiao, J. Deng, Y. Tian, J.-J. Sang, X.-J. Cheng, G.-F. Sun. *Appl. Thermal Engin.*, **143**, 542 (2018). DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116287
- [2] Ю.В. Крафт, Б.П. Адуев, В.Д. Волков, З.Р. Исмагилов. *Физика горения и взрыва*, **59** (3), 89 (2023). DOI: 10.15372/FGV20230308
- [3] Н.В. Журавлева, Е.Р. Хабибулина, З.Р. Исмагилов, Р.Р. Потокина, С.А. Созинов. *Химия в интересах устойчивого развития*, **24** (3), 355 (2016). DOI: 10.15372/KhUR20160310
- [4] S.V. Krasnovyd, A.A. Konchits, B.D. Shanina, A.N. Molchanov, A.A. Kamchatnyj. *Physica B: Condensed Matter*, **651**, 414571 (2023). DOI: 10.1016/j.physb.2022.414571
- [5] Е.С. Камоза, Е.С. Михайлова, З.Р. Исмагилов. *Известия вузов. Горный журнал*, **6**, 65 (2021). DOI: 10.21440/0536-1028-2021-6-65-75
- [6] Б.Ф. Нифонтов, В.П. Потапов, Н.В. Митина. *Геохимия и оценка ресурсов редкоземельных и радиоактивных элементов в Кузнецких углях. Перспективы переработки* (ИУУХ, Кемерово, 2003).
- [7] Д.Б. Пинкензон, М.С. Макаров. *Геология нефти и газа*, **4**, 34 (1991).
- [8] В.П. Потапов, В.П. Мазикин, Е.Л. Счастливец, Н.Ю. Вашлаева. *Геоэкология угледобывающих районов Кузбасса* (Наука, Новосибирск, 2005).
- [9] В.А. Ковалев, В.П. Потапов, Е.Л. Счастливец. *Мониторинг состояния природной среды угледобывающих районов Кузбасса* (СО РАН, Новосибирск, 2013).
- [10] A. Kobylkin, V. Musina, A. Batugin. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **221** (1), 012087 (2019). DOI: 10.17580/em.2019.02.14
- [11] Н.Л. Алукер, А.С. Артамонов, М. Herrmann. *Приборы и техника эксперимента*, **4**, 98 (2022). DOI: 10.31857/S0032816222040012
- [12] N.L. Aluker, M. Herrmann, Ya.M. Suzdaltseva. *Opt. Spectrosc.*, **127** (6), 991 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19120026
- [13] N.L. Aluker, M. Herrmann, Ya.M. Suzdaltseva. *Instruments and Experimental Techniques*, **63** (6), 853 (2020). DOI: 10.1134/S0020441220050243
- [14] А.С. Милкоков, С.В. Пацаева, В.И. Южаков, О.М. Горшкова, Е.М. Прашкина. *Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия*, **6**, 34 (2007).
- [15] S. Zhao, S. Xue, J. Zhang, Z. Zhang, J. Sun., **10** (1), 3413 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-60326-6
- [16] Н.Л. Бажина, М.И. Дергачева. *Почвы и окружающая среда*, **4** (4), e167 (2021). DOI: 10.31251/pos.v4i4.167
- [17] С.Ю. Вязьмин, Д.С. Рябухин, А.В. Васильев. *Электронная спектроскопия органических соединений. Учебное пособие* (СПбГЛТА, СПб., 2011).
- [18] Б.Т. Кочкин. *Геология рудных месторождений*, **62** (1), 23 (2020). DOI: 10.31857/S0016777020010049
- [19] К.С. Вотолин, С.И. Жеребцов, О.В. Смотрина. *Химия в интересах устойчивого развития*, **25** (3), 351 (2017). DOI: 10.15372/KhUR20170315
- [20] С.И. Жеребцов, К.С. Вотолин, Н.В. Малышенко, О.В. Смотрина, Ж. Дугаржав, З.Р. Исмагилов. *Химия твердого топлива*, **5**, 3 (2019). DOI: 10.1134/S0023117719050128