

Исследование парамагнетных свойств углеродосодержащих низкоразмерных веществ

Г.Шилагарди¹, Ж.Ванчинхуу¹, С.Мувхцэцэг¹, Ж.Дугаржав², Х.Цоохуу¹, Р.Галбадрах¹,
Л.Энхтур¹, Л.Дэмбэрэл¹,

¹КЭТФ, МНУ, Улаанбаатар, 210646, Монголия

²АН Монголии; Химико-технологический институт

The results of the study of petrified lignine and charcoals by the method EPR have been presented. The study has been showed that the concentration of paramagnetic center connected with the organic mass of petrified lignine is more than the concentration of bituminous coals from medium degree metamorphism. Consequently, the calorific ability of petrified lignine can be proved to be greater than the calorific ability of the bituminous coals. Furthermore, we have revealed that paramagnetic centers are presented in charcoals so is in petrified lignine.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время установлено, что исходным материалом для образования ископаемых углей, в том числе и каменных, служили богатейшая растительность каменноугольного и смежных с ним геологических периодов и скопление микроорганизмов и водорослей (планктона), населявших водоемы и лагуны.

В первой стадии образования угля, растения превращались в торф, и при этом происходило скапливание в органической массе угля гуминовых кислот.

Во второй стадии, под действием температуры и давления а также микроорганизма, торф превращается в угли различной степени метаморфизма в зависимости от существующих природных условий[1].

В конечном счете все превращения второй стадий приводят к увеличению содержания углерода и понижению кислорода. Рассматривая химические и физические свойства углей различных степеней метаморфизма, можно прийти к заключению, что в природе все постепенные переходы от торфа до антрацита можно расположить в массы. Полученные результаты последних лет показывают, что концентрация парамагнитных центров в углях повышается по мере повышения степени метаморфизма и иногда доходит до $3 \cdot 10^{19}$ спин/г.

Недавние наши исследования показали, что окаменевшие древесины тоже дают интенсивные парамагнитные поглощения в области магнитного поля, где наблюдается такие же поглощения в углях. Это навело нас на мысль провести комплексное исследование парамагнетизма окаменевших

определенном порядке по степени углефикации[2].

Кроме того, что все угли дают интенсивные линии парамагнитного поглощения, что указывает на наличие в них (таблица 1) свобод-

Таблица 1.

Породы деревьев	Сосна	Тополь	Кедр	Лиственница	Берёза	Уголь среднего метаморфизма
Концентрация ПЦ $N_{\text{сред}} \cdot 10^{19}$ (спин/г)	11,6	12,6	13,0	8,08	4,36	1,29
Ширина линий, Н (Гс)	5,99	6,11	5,99	6,02	5,98	6,07
ρ , г/см ³	0,153	0,139	0,123	0,216	0,362	
$\rho \times N$ спин/см ³	1,77	1,75	1,60	1,75	1,58	

ных радикалов, связанных с ароматической и альфатической частями органической

древесин и древесных углей. Кроме того в работе [3] было обнаружено, что корки древесины облучённые ультра фиолетовыми лучами становятся парамагнитными.

II. ЭКСПЕРИМЕНТЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве объекта исследования мы взяли окаменевшие древесины вяза, имеющего полтора сотни годовых колец, подвергнутого химической и физической

деструкции в суровых условиях пустыни Гоби глубоко под землей. Древесные угли готовились в специальном металлическом ящике, на боковых сторонах, которых имелись узкие щели, служащие для удаления летучих компонент при нагревании древесины без доступа кислорода непосредственно в пламени открытого огня. Регистрация спектров ЭПР образцов была выполнена на спектрометре СЭПР-2 при комнатной температуре, работающем в трех сантиметровом диапазоне с частотой модуляции магнитного поля 30 кГц. С целью устранения нежелательного уширения линий спектров амплитуда модуляции не бралась выше 0.5 Гс.

Концентрации парамагнитных центров (ПЦ) и ширины спектральных линий определялись с помощью угольного стандарта типа У75, изготовленном на Научно-производственном объединении ИГТМ АН УССР в 1989 году. Детальной анализ формы линии спектров от образцов, изготовленных из окаменевших древесин показал (рис.1), что она несимметрична так, что ассиметрии этих образцов достигает почти $A/B = 5$. Форма линий не изменяется при вращении образцов в магнитном поле. Это показывает, что парамагнитный центр окаменевших древесин не обладает аксиальной симметрией [4]. Концентрация ПЦ на внешних годовых кольцах доходит до 1019 спин/г, а по мере углубления она падает и в центральных частях древесин, где окаменелость выше, концентрация ПЦ почти на два порядка ниже.

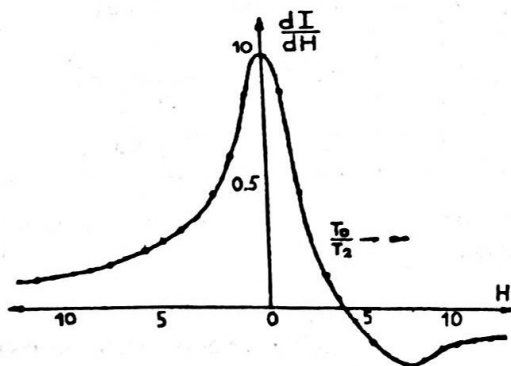


Рис.1 ЭПР спектра окаменевшей древесины

Экспериментальные результаты, полученные при регистрации спектров ЭПР древесных углей различных пород деревьев и углей среднего метаморфизма приведены ниже следующей таблице 2.

Ассиметричность спектральных линий древесных углей и углей среднего

метаморфизма не превышает $A/B=1,10$. Резонансное значение магнитного поля Нрез для древесных углей и углей среднего метаморфизма, а также для окаменевших древесин изменяется в пределах от 3370 Гс до 3410 Гс.

Таблица 2.

Род топлива	Элементный состав органической массы %		
	С	Н	О+N
Древесина	44	6	50
Торф	59	6	35
Бурый уголь	70	5,5	24,5
Каменный уголь	82	5	13
Антрацит	95	2	3

Нами тоже был обнаружен парамагнетизм в корках деревьев находящихся под лучами палящего солнца в суровых условиях пустыни Гоби. Однако ширина спектральных линий оказалась почти три раза меньше, чем в работе [3].

III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прежде всего отметим, что для всех исследованных образцов (окаменевшая древесина, древесные угли, угли среднего метаморфизма) резонансное значение магнитного поля изменяется в широких пределах (3370-3410 Гс). Этот факт указывает на то, что парамагнитные центры присутствующие в этих образцах по своим размерам и по природе весьма неоднородны, но они с одинаковой вероятностью присутствуют в окаменевших древесинах, древесных углях, а также углях среднего метаморфизма. Форма спектральных линий окаменевших древесин по внешнему виду напоминает линию Дайсона [5]. Такие ассиметричные линии возникают, когда парамагнитные центры образуют тонкий скин-слой толщиной δ , причем время, необходимо электрону для диффузий сквозь этот слой намного меньше, чем время спи-решеточной релаксаций T_2 ($\delta/T_2 \ll 1$). Может оказаться, что если подвергать древесину химической и физической деструкции в суровых условиях пустыни Гоби глубоко под землей, то при отсутствии достаточного количества влаги и микроорганизма, процесс обогащения органической массы древесин углеродом происходит очень медленно, и прежде всего этому превращению подвергается тонкий поверхностный слой, где образуются микроструктуры, содержащие ПЦ. Со

временем количество таких очагов увеличивается, и в конце концов они охватывают всю древесину. Естественно, что плотность их распределения уменьшается по радиусу к центру окаменевших древесин. Этим, можно объяснить то, что ПЦ в внешних годовых кольцах гораздо больше, чем в центральных частях окаменевших древесин. С другой стороны, из таб.1 видно, что ширина линии всех образцов почти одинакова, хотя концентрация ПЦ в разных образцах иногда отличается почти на три порядка. Следовательно, ширина линий всех образцов определяется только спин-спиновым и спин-решёточным взаимодействиями электронов, находящихся на парамагнитных центрах микроструктур, а не концентрацией ПЦ.

Наша экспериментальные данные показывают, что концентрация ПЦ некоторых древесных углей превышает 10^{20} спин/г. Следовательно теплотворная способность древесных углей может превосходить теплотворную способность антрацита. Как видно из Таблица 1 теплотворность древесных углей определяется произведением плотности и концентрацией ПЦ а не только концентрацией ПЦ, как раньше считали.

В заключении отметим, что природа парамагнитных центров окаменевших древесин, древесных углей и углей среднего

метаморфизма почти одинакова, только они различаются по местами локализации. В окаменевших древесинах они сосредоточены по тонким поверхностным слоям микроструктур, а в древесных углях и углях средней степени метаморфизма - по всему объему микро структур.

Наконец, относительно ширины линии ЭПР спектра от корки деревьев можно сказать следующие: видимо, в наших образцах концентрация парамагнитных центров было больше чем у автора [3]. Следовательно, засчёт сильных спин спиновых и спин решёточных взаимодействий, линии спектра сузилась.

ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] А.И.Каменев, В.В. Платонов, Теоретическое основы химической технологии горючих ископаемых. Москва, "Химия", 1990.
- [2] D.E.Austen, D.J.Ingram, Electron resonance in coals. Brennstofchemie, Sonderheft, Bd. 39, p. 25-30 1958.
- [3] David N.S. Hon, William C. Feist, Wood and Fiber. Science, 25(2), 1993, pp. 136-141
- [4] D.E.Reilly, Journ, Chem.Phys., 29, 1188, 1988.
- [5] F.D. Dyson. Phys.Rev, 98, 349, 1955.