

УДК 539.26: 539.971

А.К. Кириллов

## ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕЙ ДОНЕЦКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЙНИЯ

Институт физики горных процессов НАН Украины

*Представлены результаты исследования малоуглового рентгеновского рассеяния для набора углей Донецкого бассейна. Приведен анализ данных на основе теории Гинье и теории фракталов. Установлена связь структурных параметров пористого угольного вещества с теорией массопереноса на фракталах.*

### Введение

Полидисперсные системы типа пористых углеродных материалов, к которым относят и ископаемые угли, рассеивают рентгеновское излучение в малых углах. Это рассеяние создается разностью электронной плотности между пустотами и твердой углеродной матрицей. При этом пренебрегают минеральным веществом в угле, который должен считаться строго двухфазным образцом, состоящим только из пустот и плотно упакованного углеродного материала, а распределение пор принимают статистически изотропным. Уголь – вещество, имеющее сложное строение. Впервые для его изучения метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) был использован Хиршем при разработке структурных моделей угольного вещества и для характеристики пористой структуры углей [1–5]. Позже для характеристики лигнитов была применена теория рассеяния рентгеновского излучения на фракталах [6], хотя классический подход интерпретации  $I(s)$  основан на представлении Гинье и Порода для рассеяния на гладких поверхностях объектов правильной геометрической формы: сферы, цилиндра и плоскости. Аргументом для  $I(s)$  является волновой вектор  $s = (4\pi/\lambda) \cdot \sin\Theta$ , где  $2\Theta$  — угол рассеяния,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения. Обычно считается, что малоугловая область рассеяния соответствует  $2\Theta < 5$  градусов [7].

На графике  $I(s)$  имеется широкая область, в которой экспериментальная интенсивность пропорциональна нецелой отрицательной степени вектора рассеяния  $S$ , что не следует из традиционных теорий МУРР [3, 4]. Такое поведение может быть отнесено к независимо рассеивающим микропорам с распределением размеров по степенному закону [8] или макропорам с фрактальными граничными поверхностями [6]. Этот подход получил широкое распространение для различных пористых материалов, в том числе и для ископаемых углей [9, 10].

Актуальной проблемой предлагаемой работы является изучение экспериментальных кривых МУРР для углей Донецкого бассейна и их анализ в классическом представлении и на основе теории фракталов. Представлены данные для антрацитов из ряда шахт Донецкого бассейна. Для сравнения рассмотрен также уголь КЖ (ш. Бажанова). Продемонстрированы возможности МУРР для характеристики структурных особенностей угольного вещества.

### Образцы и описание экспериментальных данных по рассеянию

Образцы подготавливались следующим образом. Вырезалась пластинка толщиной 5 мм и длиной 20 мм. Измерения проводились на установке КРМ-1 при щелевой коллимации с выполнением условия бесконечно высокой щели. Использовалось излучение с  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ). Для исключения влияния рассеяния выходной щелью, воздухом и влияния поглощения образцом индикатрисы рассеяния записывались дважды: в положении поглощения и в положении рассеяния, когда образец располагался между первой и второй щелями. За истинную кривую рассеяния принимали разность между первичными кривыми [7]. Минимальный угол рассеяния составлял 5 угл. мин. Верхняя граница в зависимости от образца составляла 2.5–4 град.

### Результаты обработки данных: фрактальные размерности и метод Гинье

На графиках зависимости интенсивности рассеянного излучения  $I(s)$  можно выделить три участка. При наименьших волновых векторах  $s$  наблюдается быстрый спад интенсивности и возможна аппроксимация степенной зависимостью

$$I(s) = as^{-p} + b,$$

в которой показатель степени  $p$  можно связать с фрактальной размерностью в распределении пор по размерам или с массовым фракталом. Эта часть  $I(s)$  в основном соответствует рассеивающим центрам с наибольшими размерами. Действительно, нижняя граница волновых чисел  $s_{\min} = (4\pi/\lambda) \sin \Theta_{\min} = 0,06 \text{ nm}^{-1}$  соответствует максимальному масштабу  $r = 2\pi/s = 105 \text{ nm}$ . Если показатель степени  $1 < p < 3$ , то можно говорить о наличии фрактальной массовой структуры с фрактальной размерностью  $D = p$ . При показателе  $3 < p < 4$  рассеяние излучения происходит на границах раздела пор с твердой матрицей с поверхностной фрактальной размерностью  $D_s = 6 - p$  [6].

Имеется более общее представление о фрактальности сложных структур [8]. А именно, показатель степени  $p$  можно записать как  $p = D_s - 2(D_m + D_p) + 6$ , где  $D_m$ ,  $D_p$  – фрактальные размерности массы и порового пространства. Поэтому значениям  $p < 3$  может также соответствовать фрактальность пор с распределением по размерам в скейлинговом виде. При этом  $D_s = D_p$  и  $D_m = 3$ . Используя скейлинговое представление для интенсивности рассеянного излучения, можно определить относительную пористость:

$$w = (L_{\max} / L_{\min})^{D-3} \quad (1)$$

Данные о фрактальной размерности образцов, полученные по начальной части графика  $I(s)$ , показаны в табл. 1. Большая часть образцов имеет фрактальное распределение пор по размерам с показателем  $\gamma = D + 1$  в дифференциальной плотности распределения  $p(r) \sim r^{-\gamma}$ .

Таблица 1

Основные параметры углей, полученные из графика  $I(s)$

Образец	$s >, \text{nm}^{-1}$	$R_{g1}, \text{nm}$	$R_{c1}, \text{nm}$	$s <, \text{nm}^{-1}$	$R_{g2}, \text{nm}$	$R_{c2}, \text{nm}$	D	w
1	1.9	1.32	1.70	0.62	28.4	36.7	2.83±0.16	0.48
2	2.5	1.26	1.62	0.806	30.6	39.5	2.79±0.06	0.41
3	2.4	1.04	1.34	0.687	34.3	44.3	2.88±0.14	0.60
4	2.5	1.17	1.51	0.687	30.0	38.7	2.47±0.04	0.10
5	1.6	1.1	1.42	0.687	33.8	43.6	2.89±0.07	0.62
6	1.6	1.02	1.32	0.687	32.5	41.9	2.78±0.03	0.39
7	1.6	1.35	1.74	0.687	29.4	37.9	2.40±0.12	0.076
КЖ	2.4	0.572	0.74	0.569	29.6	38.2	2.35±0.17	0.080

Второй интервал совместно с первым можно интерпретировать в представлении Гинье как результат рассеяния монодисперсных сфер с радиусом инерции  $R_g$ . При этом  $I(s)$  аппроксимируется гауссовым распределением вида

$$I(s) = I_0 \exp[-(R_g s)^2 / 3]. \quad (2)$$

Для сферических объектов можно выделить характерный размер пор в пористых средах, связанный с радиусом инерции равенством  $R_c = (5/3)^{1/2} R_g$  [11].

Внешняя часть кривой  $I(s)$  также может быть аппроксимирована в представлении Гинье. Это предполагает, что в соответствии с требованием  $sR_c < 1$  должны существовать рассеивающие объекты существенно меньшего размера по сравнению с размерами в первом интервале волновых векторов. Но

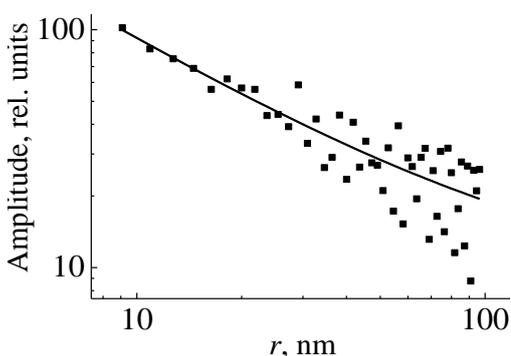


Рис. 1. Фурье-преобразование интенсивности рассеяния рентгеновского излучения для угля КЖ в двойных логарифмических координатах (конечный отрезок)

обычно рекомендуют эту часть рассматривать в виде асимптотического представления степенной зависимости при  $s \rightarrow \infty$ . Наши экспериментальные кривые были проанализированы и с этой точки зрения. Для образцов № 1, № 2 и № 6 удалось получить показатель степени  $p$ , близкий к единице, а для угля КЖ  $p \approx 2$  (рис. 1). С точки зрения классической теории рассеяния рентгеновского излучения при малых углах для гладких поверхностей это означает, что в первом случае рассеивающие частицы (или поры) имеют цилиндрическую форму, а в угле КЖ

они являются плоскими частицами, у которых одно из измерений существенно меньше двух других. Такое асимптотическое представление справедливо, если  $s > 2\pi(L_1L_2)^{1/2}$ , где в скобках – длины сторон и  $L_3 < (L_1, L_2)$ . Если рассматривать в качестве рассеивающих центров случайно распределенные сферы, то должно выполняться приближение Порода  $I(s) \sim S^{-4}$  [4, 7]. Однако для других наших образцов выполнялась аппроксимация  $I(s) \sim S^{-p}$ , где  $p \approx 0,6-0,7$ .

Погрешности при вычислении  $R_g$  составили  $\approx 2\%$ . Из анализа табл. 1 следует, что всю кривую интенсивности рассеяния можно разделить на три участка. При минимальных значениях волнового вектора  $s$  возможны два способа его аппроксимации: в виде степенной зависимости или в приближении Гинье. Внешняя часть может быть аппроксимирована в приближении Гинье с соответствующим радиусом инерции.

Возможность аппроксимации внутренней части кривой интенсивности рассеяния степенной зависимостью от вектора рассеяния  $s$  следует также из Фурье-преобразования  $I(s)$  и спектра мощности (функции спектральной плотности)  $Sp(r)$ , который выражается через квадрат Фурье-преобразования исходной функции:

$$Sp(r) = P(r) \cdot P^*(r),$$

где  $P^*(r)$  – комплексно-сопряженная функция для  $P(r)$ . В соответствии с теоремой Винера-Хинчина функция спектральной плотности является Фурье-преобразованием автокорреляционной функции:

$$Sp(r) = \int_{-\infty}^{\infty} k(\tau) e^{-i2\pi r\tau} d\tau.$$

В нашем случае исходной функцией является  $I(s)$ . Автокорреляционная функция  $k(\tau)$  определяется как интеграл:

$$k(\tau) = \int_0^{\infty} I(s)I(s-\tau) d\tau.$$

Если спектр мощности известен, то по его виду можно сделать вывод об интервале размеров пор, в котором выполняется степенная (скейлинговая) зависимость  $P(r) \sim r^{-\gamma}$ , где  $\gamma = D + 1$ . Согласно [12, 13] показатель степени  $\omega$  в спектре мощности эквивалентного временного ряда связан с его динамической хаусдорфовой размерностью  $\delta_f$  и характеризует отклонение динамической системы от равновесия. Для образцов, исследуемых в данной работе, нами были вычислены преобразования Фурье, которые в двойных логарифмических координатах имеют линейные отрезки (рис. 1) и дают представление о возможности аппроксимации исходных интенсивностей рассеяния  $I(s)$  в виде степенной функции. В табл. 2 приводятся данные для показателя степени  $\omega$  в спектре мощности для избранных образцов, представленных в таблице 1. Структурная хаусдорфова размерность  $d_f$  получена из равенства  $\gamma = 2d_f - 1$ . Этот подход выполняется для линейных масштабов  $r > 9$  нм.

Структурные и динамические параметры образцов  
в теории фрактального массопереноса

Образец	$d_f$	$\delta_f$	$\omega$	$H$	$\theta$
1	2.415	1.585	1.83	0.415	0.41
2	2.395	1.605	1.73	0.395	0.53
3	2.44	1.56	1.88	0.44	0.27
4	2.235	1.765	1.47	0.235	2.25
5	2.445	1.555	1.89	0.445	0.25
6	2.39	1.61	1.78	0.39	0.56
7	2.20	1.8	1.40	0.2	3.0
КЖ	2.175	1.825	1.35	0.175	3.71

При изучении процессов переноса в пористых средах важно понятие динамической фрактальной размерности  $\delta_f$ , которая при топологической размерности  $n = 3$  связана с  $d_f$  равенством  $\delta_f + d_f = 4$ , а с показателем спектра  $\omega$  – выражением  $\delta_f = (5 - \omega)/2$  [12, 14]. О характере переноса в пористых средах можно судить по величине показателя Херста  $H$ , который связан с  $\delta_f$  равенством  $H = 2 - \delta_f$  и может изменяться в пределах  $0 < H < 1$ . В свою очередь через этот параметр выражается фрактальная размерность траектории частицы  $d_w = 1/H$ . Если  $H = 0,5$ , то средний квадрат смещения частицы от начального положения  $\langle r^2(t) \rangle$  будет определяться обычным броуновским смещением с гассовым распределением длин пробега до столкновения и пропорционален времени в первой степени. В общем случае

$$\langle r^2(t) \rangle = 2Dt^\mu,$$

где  $\mu = 2H$ . Поэтому показатель Херста дает возможность определить, насколько процесс переноса отличен от обычной диффузии, при которой  $\mu = 1$  [12]. Кроме того, этот параметр связывает структурные характеристики среды с фрактальными свойствами процесса массопереноса с помощью индекса связности  $\theta$  равенством  $\mu = 2/(2 + \theta)$ . Поэтому справедливо равенство  $d_w = 1/H = 2 + \theta$ . Отличие  $\theta$  от нуля означает существование не связанных между собой областей в среде, что приводит к отклонению переноса частиц от обычного броуновского блуждания. Возможны два типа переноса – субдиффузионный, когда  $H < 0,5$ , и супердиффузионный при  $H > 0,5$ . Поэтому движение частицы в пористой среде можно рассматривать как блуждание на фрактале, а для его описания использовать фрактальное уравнение переноса с дробными производными:

$$\frac{\partial^\alpha \Psi}{\partial t^\alpha} = \nabla_r^{2\beta} (D\Psi), \quad (3)$$

где  $\mu = \alpha/\beta$ . Согласно данным последнего столбца табл. 2 для всех образцов можно ожидать субдиффузионный режим истечения метана. Наибольшие отклонения от гауссова переноса должны наблюдаться для образцов № 4,

№ 7 и угля КЖ. Как видим из табл. 2, показатели степени спектров для этих образцов наиболее близки к единице, то есть скейлинговое распределение пор наиболее близко к состоянию самоорганизованной критичности, а эквивалентный динамический временной ряд близок к фликкер-шуму.

### Решение обратной задачи с помощью программы GNOM

Программа GNOM [15] дает возможность решать обратную задачу: по измеренной интенсивности рассеяния  $I(s)$  восстановить распределение пор по размерам. Для этого используется метод Тихонова с параметром регуляризации  $\alpha$ . Оптимальный вариант решения определяется исходя из минимума невязки между экспериментальными точками и решением интегрального уравнения. Необходимо минимизировать функционал:

$$T_{\alpha}[p] = \|J - Kp\|_J^2 + \alpha\Omega[p],$$

где  $J = J(s_i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ , интенсивность рассеяния, которая связана интегральным преобразованием с функцией  $p(r)$ , отличной от нуля в интервале  $D_{\min} < r < D_{\max}$  реального пространства:

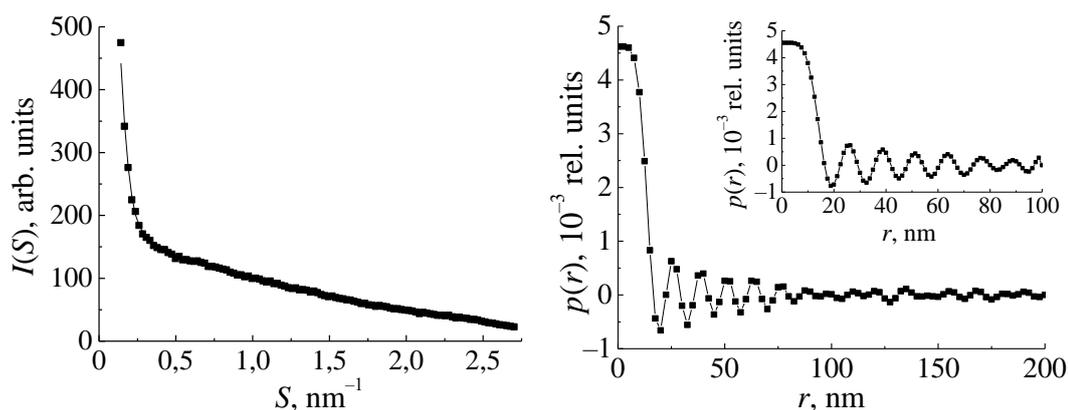
$$J(s) = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} K(s, r)p(r) dr.$$

Стабилизирующий функционал  $\Omega[p]$  обычно содержит априорную информацию о решении. Часто его используют в виде:

$$\Omega[p] = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} \left[ \frac{dp(r)}{dr} \right]^2 dr,$$

где производная  $p(r)$  должна быть гладкой функцией. Параметр регуляризации  $\alpha$  может изменяться в пределах от нуля до максимального значения. При  $\alpha = 0$  решение является неустойчивым и соответствует обычному методу наименьших квадратов. При максимально возможном  $\alpha$  решение является сильно сглаженным и может в значительной степени не согласовываться с экспериментальными данными  $J(s_i)$ . Оптимальный вариант решения соответствует  $\alpha$ , находящемуся между этими предельными значениями. В программном пакете GNOM используется перцептуальный критерий выбора оптимального решения интегрального уравнения, который позволяет получать разумные виды распределения пор по размерам для наших задач. В качестве примера приведем решения для двух вариантов (рис. 3), показанных на рис. 2.

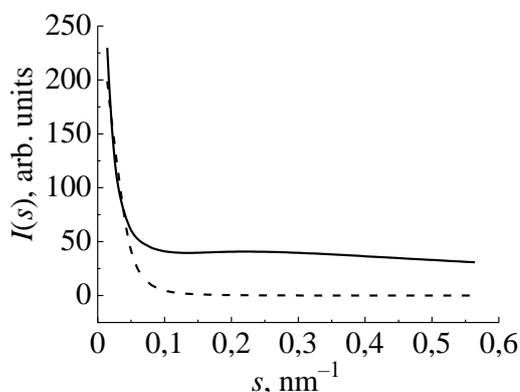
Отметим, что в нашем решении было задано ненулевое значение для  $p(0)$ . Колебания функции, приводящие к значениям  $p(r) < 0$ , связаны с отсутствием сглаживающего окна при проведении интегрального преобразования. В следующем разделе показано, что обычное преобразование Фурье при выборе соответствующего окна дает такое же решение, что и метод регуляризации Тихонова. При этом  $p(r) > 0$  во всем интервале аргумента, что соответствует физическому смыслу плотности вероятности случайной величины.



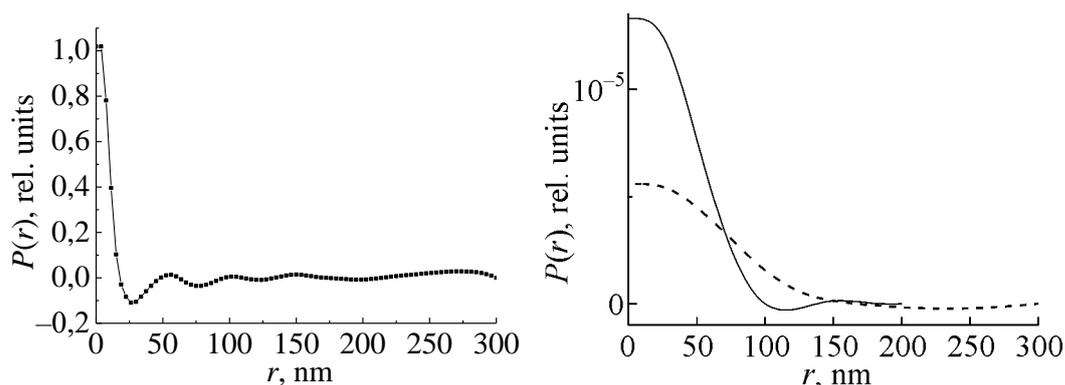
**Рис. 2.** Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния в антраците в образце № 2. Аппроксимация экспериментальной кривой выполнена с помощью распределения сферических центров рассеяния с предельными радиусами до 200 нм с незакрепленной в нуле функцией распределения. В этом случае рассеянное излучение при малых углах определяется сферами больших размеров

**Рис. 3.** Распределение сферических пор по радиусам для образца № 2, полученное методом регуляризации Тихонова. Рисунок на вставке соответствует распределению с  $r_{\max} = 100$  нм

На рис. 4 и 5 показан пример использования программного пакета GNOM для определения распределения рассеивающих центров (или пор) в угле марки КЖ. Не удалось аппроксимировать измеренную кривую интенсивности рассеяния с помощью полидисперсной модели сферических пор. В этом приближении решение методом регуляризации дает значения интенсивности существенно меньшие, чем эксперимент (рис. 4). Хорошая аппроксимация получена только в представлении распределения рассеивающих центров в виде цилиндров с бесконечно малым диаметром. На рис. 5,б показано распределение цилиндров по длинам при среднем значении их длины  $h_g = 35 \pm 3$  нм, которое близко к  $R_g$ , полученном в модели Гинье (табл. 1) для угля КЖ. Заметим, что вычисленное среднее значение  $h_g$  отличается от значения, соответствующего максимуму в данном распределении, отличным от гауссового (рис. 5,б).



**Рис. 4.** Экспериментальная кривая рассеянного излучения для угля КЖ и ее аппроксимация с помощью программы GNOM. Удалось хорошо ее аппроксимировать только с моделью цилиндров (—). Различные варианты распределения сферических пор не позволили удовлетворительно это сделать(---)



**Рис. 5.** Распределения пор по размерам, аппроксимирующие интенсивность рассеяния рентгеновского излучения для угля КЖ (рис. 4): *a* – сферическими, *b* – цилиндрическими порами

Для удовлетворительной сходимости теоретической и экспериментальной кривой рассеянного излучения  $I(s)$  при малых значениях  $s$  необходимо задать достаточно большое значение верхней границы длины цилиндров  $h_{\max} = 300$  нм.

### Преобразование Фурье кривых рассеяния.

В методах обработки данных малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния распределение пор по размерам вычисляется непосредственно из интенсивности рассеянного излучения с помощью обратного преобразования Фурье [7]:

$$\langle P(r) \rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} s^2 I(s) \frac{\sin(sr)}{sr} ds. \quad (4)$$

Пространство волнового вектора связано с линейным масштабом  $r$  равенством  $s = 2\pi/r$ . Это преобразование Фурье записано для скалярных величин. Функция  $\gamma(r)$  называется корреляционной функцией,  $P(r)$  — функция Паттерсона, которая связана с интенсивностью рассеяния  $I(s)$  прямым преобразованием Фурье:

$$I(s) = \int_0^{\infty} P(r) e^{ikr} dr. \quad (5)$$

В данном представлении  $P(r)$  также называют корреляционной функцией. Как следует из (4), корреляционная функция является усредненной по всем направлениям функцией Паттерсона. При умножении на  $r^2$  получаем плотность вероятности для распределения пор по размерам в пористой среде:

$$r^2 \gamma(r) = p(r).$$

Поэтому с учетом усреднения по всем углам связь между интенсивностью и корреляционной функцией будет определяться выражением:

$$P(r) = \int I(s) \cdot e^{-isr} ds.$$

Рассмотренный метод получения распределения пор по размерам, в отличие от метода Гинье, не предполагает монодисперсности рассеивающих центров, но позволяет вычислить радиус инерции  $R_g$  и наибольший размер пор  $D_{max}$  и интенсивность в нулевом угле  $I(0)$ , которые необходимы для вычисления характеристик рассеивающих центров (или пор):

$$R_g^2 = \frac{\int_0^{D_{max}} r^2 p(r) dr}{2 \int_0^{D_{max}} p(r) dr} \text{ и } I(0) = 4\pi \int_0^{D_{max}} p(r) dr.$$

Кроме того,  $p(r)$  связана с инвариантом Порода  $Q$  и объемом рассеивающей частицы (или объемом пор):

$$\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty s^2 I(s) ds = \Delta\rho^2 \langle V \rangle = \frac{Q}{2\pi^2} = \text{const},$$

где  $\langle V \rangle$  – средний объем рассеивающей частицы (пор),  $\Delta\rho$  – контраст электронной плотности в двухкомпонентной среде. Поэтому интегрирование произведения  $I(s)s^2$  дает  $Q$ :

$$Q = \int_0^\infty s^2 I(s) ds, \quad \langle V \rangle = 2\pi^2 I(0) / Q.$$

На рис. 6 показан пример вычисления обратного преобразования Фурье для образца № 2 согласно выражению

$$F(t, \omega) = \int_{-\infty}^\infty f(\tau) W(\tau - t) e^{-i\omega\tau} d\tau,$$

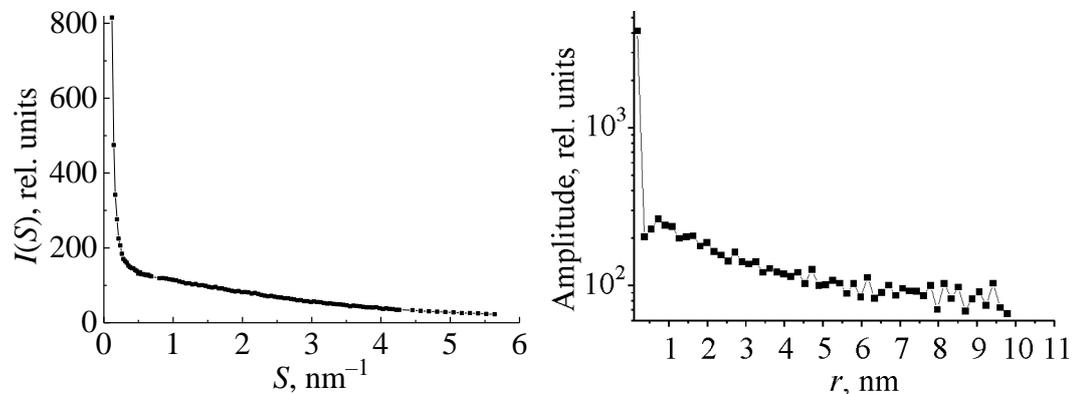


Рис. 6. Интенсивность МУРР для образца № 2 (а) и ее фурье-образ (б)

где в качестве окна, сглаживающего краевые эффекты конечного исходного ряда, использовалось окно Хэмминга [16, 17].

Непосредственное вычисление корреляционной длины согласно выражению [18]

$$l_{\text{cor}} = \pi \left\{ \int_0^{\infty} s I(s) ds \right\} / \left\{ \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds \right\} \quad (6)$$

дало значения, близкие к  $R_{g1}$  минимального масштаба из табл. 1. Так, для образцов № 1 и № 2  $l_{\text{cor}}$  равны 1,3 и 1,0 нм соответственно, в то время как для угля КЖ  $l_{\text{cor}} = 0,9$  нм. Эти значения находятся в согласии с видом распределения пор по размерам, вычисленным с помощью программы GNOM, для вариантов, когда на нижней границе задано  $p(0) \neq 0$ . Такой же вид распределений пор следует при вычислении Фурье-преобразований экспериментальных кривых рассеяния  $I(s)$ .

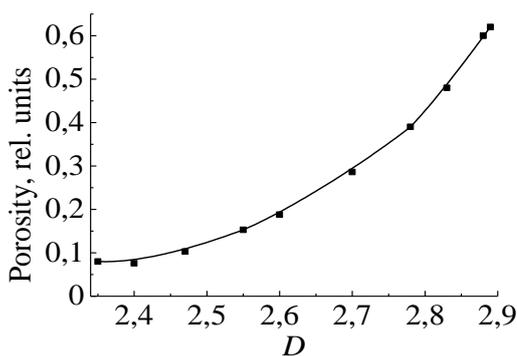
### Сравнение методов обработки и интерпретации данных

На всем интервале измерений волнового вектора рассеяния  $s$  интенсивность рассеяния излучения можно представить в виде суммы слагаемых: скейлингового распределения интенсивности и двух отрезков в представлении Гинье с двумя различающимися радиусами инерции  $R_{g1} \ll R_{g2}$ . Первую величину можно рассматривать как первичный масштаб неоднородностей угольного вещества размером 1–2 нм, которые образуют более крупномасштабные образования – агрегаты размером 30–40 нм. На этот интервал масштабов накладывается скейлинговая компонента рассеяния, соответствующая фрактальному распределению пор. Поэтому общее распределение интенсивности рассеянного излучения определяется суммой слагаемых [19]:

$$I(s) = A_0 s^{-p} + A_1 \exp[-(R_{g1}s)^2 / 3] + A_2 \exp[-(R_{g2}s)^2 / 3]. \quad (7)$$

Асимптотическое поведение  $I(s)$  при больших  $s$  отличается от закона Порода  $I(s) \sim s^{-4}$ . Это означает, что для углей, представленных в исследовании, имеет место полидисперсное распределение рассеивающих центров (или пор) по размерам. Измеренная зависимость  $I(s)$  после вычитания инструментальных погрешностей является результатом усреднения рентгеновского излучения, рассеянного на всем множестве неоднородностей угольного вещества.

Независимо от многокомпонентного состава рассеивающих центров, имеется возможность вычислить основные характеристики порового пространства пор, рассеивающих рентгеновское излучение на малых углах: удельную поверхность, пористость, средневзвешенные радиусы инерции и фрактальную размерность. Последняя величина дает представление о грубости поверхности пор и отклонении их распределения от равномерного. Для экспериментальной установки МУРР, используемой в работе, имеется огра-



**Рис. 7.** Зависимость полной пористости исследуемых углей от фрактальной размерности  $D$  распределения пор по размерам

удовлетворительные значения для удельной поверхности  $S/V$  и среднего объема  $\langle V \rangle$  рассеивающих центров (пор) для исследованных в данной работе образцов. Значения  $I(0)$  определены с помощью GNOM. Вычисление  $S/V$  проводилось согласно равенству [7, 18]:

$$S/V = \frac{w(1-w)}{2\pi Q} \lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)]. \quad (8)$$

Для образцов № 1 и № 2 получено  $S/V = 0,315$  и  $0,372 \text{ нм}^{-1}$ , для угля КЖ  $S/V = 0,18 \text{ нм}^{-1}$ . Если учесть, что для сферических пор  $S/V = 3/R$ , где  $R$  – радиус сферы, то имеем для образцов № 1 и № 2 соответственно  $R = 9,5$  и  $8,1 \text{ нм}$ , а для угля КЖ  $R = 16,7 \text{ нм}$ . Объемы рассеивающих частиц вычислены из выражения (5) и равны  $3,92$ ,  $0,317$  и  $8,806 \text{ нм}$  для образцов № 1 и № 2 и угля КЖ соответственно. Предполагая сферическую форму частиц, имеем их средние радиусы  $\langle R \rangle$ :  $0,98$ ,  $0,42$  и  $1,28 \text{ нм}$  для этих же образцов.

### Выводы

Представленные результаты по малоугловому рентгеновскому рассеянию свидетельствуют о возможности использования этого неинвазивного метода анализа гетерогенных сред на примере ископаемых углей Донецкого бассейна. Предположение о фрактальности распределения пор по размерам позволило получить основные характеристики образцов. Показано, что антрациты из различных угольных пластов имеют достаточно большой разброс характеристик, в том числе для фрактальной размерности. Основной структурный масштаб неоднородностей близок к  $1 \text{ нм}$  и образует более крупные конгломераты, имеющие степенное распределение по размерам при среднем размере пор  $R_c \approx 40 \text{ нм}$ . Рентгеновское рассеяние на малых углах включает все масштабы рассеивающих центров, включая закрытые поры. Значения индекса связности  $\theta > 0$  подтверждают наличие в неоднородном угольном веществе закрытых пор, что предполагает при рассмотрении про-

ничение на предельно малых углах, что не позволяет знать верхнюю границу фрактального распределения пор по размерам и вычислить пористость согласно (1). Поэтому для вычисления  $w$  мы воспользовались данными, полученными нами ранее [20], для верхней границы монофрактальности распределения пор по размерам в антраците  $L_{\max} = 650 \text{ нм}$  (Таблица 1). На рис. 7 показана аппроксимация этой зависимости регрессионным уравнением  $w = 3,56 \cdot 10^{-6} \exp(D/0,239)$ . Получены

цессов массопереноса необходимость учета отклонения уравнения переноса от классического уравнения диффузии, полученного для броуновского блуждания частиц в однородной среде.

Автор выражает искреннюю благодарность В.И. Крысову за измерения малоуглового рассеяния и полезные замечания, Т.А. Василенко за помощь при подготовке статьи и обсуждении результатов исследования.

1. *Hirsch P. B.* X-ray scattering from coals / P. B. Hirsch // Proc. Roy. Soc., London. – 1954. – Vol. 226, № 1165. – P. 143–169.
2. *Spitzer Z.* Specific surfaces of coal determined by small-angle X-ray scattering and by adsorption of metanol / Z. Spitzer, L. Ulicky // Fuel. – 1976. – Vol. 55, N 1. – P. 21–24.
3. *Guinier A.* Small-Angle Scattering of X-Rays / A. Guinier, G. Fournet., C.B. Walker, K.L.Yudowitch. – New-York: J. Wiley and Sons, 1955. – 218 p.
4. *Porod G.* Die Rontgen Keenwinkelsteng Won Deshtgepasten Kolloiden Sistemem / G. Porod // Kolloid. Z. – 1951. – Vol. 124. – P. 83–114.
5. *Bale H.D.* Thermal modification of the pore structure of a North Dakota lignite / H.D. Bale, M.L. Carlson, H.H. Schobert // Fuel. – 1986. – Vol. 65, N 9. – P. 1185–1189.
6. *Bale H.D.* Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties / H.D. Bale, P. Schmidt // Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 53. – P. 596–599.
7. *Свергун Д.И.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние [Текст] / Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. – Москва: Наука, 1986. – 280 с.
8. *Pfeifer P.* Nearly Space-Filling Fractal Networks of Carbon Nanopores / P. Pfeifer, F. Ehrburger-Dolle, T. P. Rieker, M. T. González, W. P. Hoffman, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, P. W. Schmidt, D. J. Voss. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 88. – P. 115502-1-4.
9. *Radlinsky A.P.* Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal / A.P. Radlinsky, M. Mastalerz, A.L. Hinde, M. Hainbuchner [et al.] // Int. J. Coal Geology. – 2004. – Vol. 59, № 3–4. – P. 245–271.
10. *Авдеев М.А.* Исследование микроструктуры активированных углей методом малоуглового рассеяния медленных нейтронов [Текст] / М.А. Авдеев, Н.М. Благовещенский, П.Н. Мартынов, В.П. Мельников, А.Г. Новиков, А.В. Пучков // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 5. – С. 923–925.
11. *Венгрин Б.Я.* Дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів методом малокутового рентгенівського розсіяння [Текст] / Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, Ю.О. Кулик, С.І. Мудрий, Р.Я. Швець // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 2. – С. 418–421.
12. *Зеленый А.М.* Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики [Текст] / А.М. Зеленый, А.В. Милованов // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 8. – С.809–852.
13. *Кириллов А.К.* Определение пористости ископаемых углей [Текст] / А.К. Кириллов, П.И. Поляков // Вісті Донецького гірничного ітституту. – 2005. – № 2. – С. 17–20.

14. *Алексеев А.Д.* Фрактальный анализ иерархической структуры поверхности ископаемых углей [Текст] / А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов // ФТПРПИ. – 2008. – № 3. – С. 14–24.
15. *Svergun D. I.* Determination of the regularization parameter in indirect–transform methods using perceptual criteria / D. I. Svergun // J. Appl. Cryst. –1992. – V. 25. – P. 495–503.
16. *Blackman R.B.* The Measurement of Power Spectra /R.B. Blackman, J.W. Tukey. – NY.: Dower, 1958.
17. *Бендат Дж.* Измерение и анализ случайных процессов [Текст] / Дж. Бендат, А. Пирсол. – Москва: Мир, 1971. – 408 с.
18. *Василевская Т.Н.* Структура нанокристаллической  $\gamma$ -модификации оксида алюминия, легированной катионами хрома ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr)<sub>3</sub> по данным рассеяния рентгеновских лучей под малыми и средними углами [Текст] / Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38, № 10. – С. 3129–3143.
19. *Баранчиков А.Е.* Особенности мезоструктуры аморфных ксерогелей гидроксида железа (III), синтезированного в ультразвуковом поле [Текст] / А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Г.П. Копица, С.В. Григорьев, Р. Klaus Pranzas // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 5. – С. 917–922.
20. *Василенко Т.А.* Исследование структуры ископаемых углей методом ЯМР-спектроскопии [Текст] / Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Г.А. Троицкий, А.Н. Молчанов, Г.П. Стариков // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – Т. 18, № 2. – С. 128–136.

А.К. Кірілов

#### ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГІЛЛЯ ДОНЕЦЬКОГО БАСЕЙНУ МЕТОДОМ МАЛОКУТОВОГО РЕНТГЕНІВСЬКОГО РОЗСІЯННЯ

*Представлено результати дослідження малокутового рентгенівського розсіяння для набору вугілля Донецького басейну. Наведено аналіз даних на основі теорії Гіньяє і теорії фракталів. Встановлено зв'язок структурних параметрів пористої вугільної речовини з теорією масопереносу на фракталах.*

A.K. Kirillov

#### SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING STUDY OF DONETS BASIN COALS

*Results of studying small-angle X-ray scattering in a series of Donets Basin coals are presented. Experimental data are analyzed on the basis of Guinier theory and fractal theory. Interrelation between structural parameters of porous coal substance and the fractal mass transfer theory is revealed.*