

В. И. ДУБОВИК, О. П. ЧЕТВЕРИКОВА

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕБИТУМИНОЗНОЙ  
ЧАСТИ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА  
ОСАДОЧНЫХ ПОРОД**

(Представлено академиком А. А. Трофимуким 11 XII 1973)

Познание строения небитуминозной части рассеянного органического вещества (РОВ) необходимо как для установления фациально-генетического типа его по безусловно сингенетичной части, так и для выяснения механизма образования углеводородов катагенеза. Мы применили дифрактометрию для исследования концентратов небитуминозной части РОВ, имея в виду, что рентгеноструктурные исследования внесли большой вклад в познание строения углей. Изучение проводилось на приборе ДРОН-1. Низкая разрешающая способность прибора долгое время не позволяла получать дифрактограммы, качественно сравнимые с получаемыми для углей. Внедрение разработанного нами усовершенствования в прибор ДРОН-1, повысившее разрешающую способность его в 3 и более раза (рис. 1), позволило получить удовлетворительные дифрактограммы.

На дифрактограммах концентратов РОВ установлены максимумы в области 3,5—7,0 Å. Для их интерпретации были привлечены известные положения (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) о том, что дифракция от гексагональных сеток углерода, двумерных элементов графитовой структуры, фиксируется при 3,5—3,8 Å и что в области 4—5 Å максимумы связаны с дифракцией цепочечных углеродных структур.

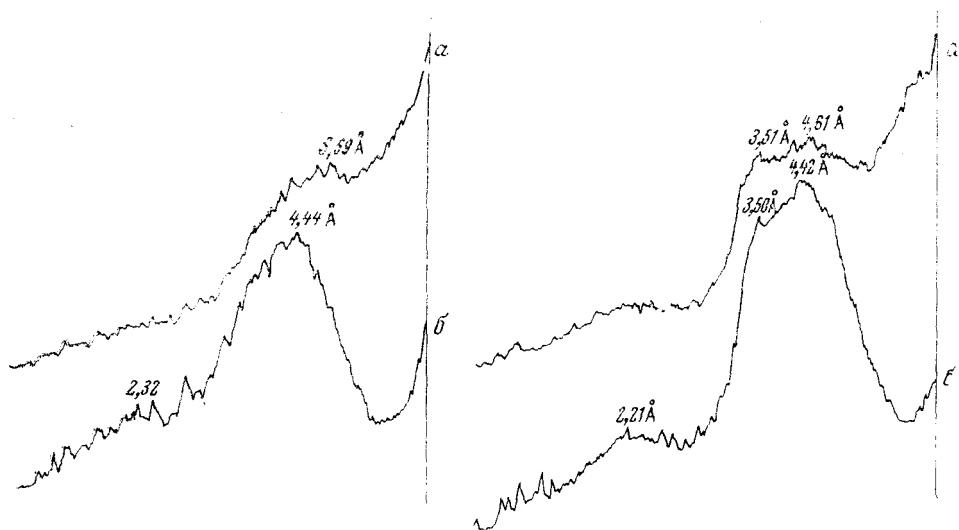


Рис. 1. Сравнение дифрактограмм, снятых до (а) и после (б) усовершенствования ГУР-5 в приборе ДРОН-1 (внедрено во Всесоюзном научно-исследовательском геолого-разведочном нефтяном институте)

По комплексу физико-химических параметров <sup>(3)</sup>, небитуминозная часть гумусового РОВ имеет в основе строения ароматические структуры, а сапропелевого типа — али- и гетероциклические. Серия дифрактограмм РОВ различного фашиально-генетического типа показала, что для концентратов гумусового РОВ характерен дифрактометрический максимум с межплоскостным расстоянием ( $d_{002}$ ), равным 3,5—3,7 Å, а сапропелевого 4,4—5,3 Å. Последнее больше соответствует не циклическим структурам, как нами предполагалось ранее, а полимеризованным цепочечным. Максимум гумусового РОВ подтверждает предположение о его ароматическом строении.

По дифрактограммам концентратов РОВ гумусового и сапропелевого типов были рассчитаны кривые радиального распределения функции атомной плотности путем преобразования Фурье (рис. 2).

Кривая гумусового РОВ имеет большое сходство с кривой радиального распределения графитового слоя. Первый максимум, равный 1,42 Å, соответствует кратчайшему расстоянию между атомами углерода графитовых сеток ( $R_1=1,40$  Å) и кратчайшему С—С-расстоянию в ароматических соединениях. Второй максимум, 2,60 Å — среднее арифметическое двух последующих межатомных расстояний 2,45 и 2,84 Å. Третий максимум, 3,86 Å, трудно связать с близкими к нему межатомными расстояниями сетки графита 3,75 и 4,25 Å, но его легко объяснить, предположив, что он соответствует расстоянию между сетками. В самом деле, из теории дифракции двумерных частиц следует, что максимум дифракции должен быть смещен в сторону больших углов на величину

$$\Delta(\sin \theta) = \sin \theta_{\max} - \sin \theta_0 = 0,16 \lambda / L_c, \quad (1)$$

где  $\theta_0$  — брегговский угол отражения, который соответствовал бы истинному расстоянию между слоями;  $\theta_{\max}$  — угол отражения, соответствующий наблюдаемому максимуму;  $\lambda$  — длина волны рентгеновских лучей;  $L_c$  — величина пакета слоев.

Отсюда легко получить истинное расстояние между слоями:

$$\sin \theta_{\max} - \sin \theta_0 = \frac{\lambda}{2} \left( \frac{1}{\alpha_{\max}} - \frac{1}{\alpha_0} \right) = \frac{0,16\lambda}{L_c}, \quad (2)$$

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{1}{\alpha_{\max}} - \frac{0,32}{L_c}, \quad (3)$$

$$\alpha_0 = \frac{L_c d_{\max}}{L_c - 0,32 d_{\max}}. \quad (4)$$

Из формулы (4) видно, что для определения истинного расстояния между слоями, кроме определения межплоскостных расстояний, соответствующих максимуму дифрактограммы, достаточно еще лишь вычислить

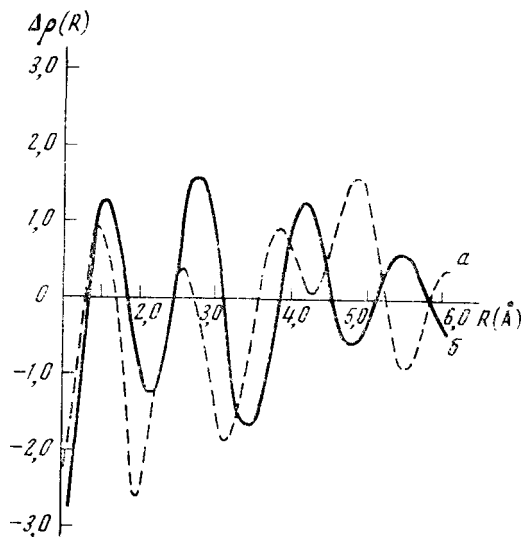


Рис. 2. Кривые радиального распределения функций атомной плотности концентратов РОВ. а — гумусовое, б — сапропелевое РОВ

усредненную величину пакета отражающих слоев, которая по формуле Селякова (1) обратно пропорциональна полуширине дифракционного максимума. Из дифрактограммы изучаемого образца концентрата гумусового РОВ мы получили следующие значения указанных параметров  $L_c=10,8 \text{ \AA}$ ;  $d_{\max}=3,47 \text{ \AA}$ . Подставляя их в формулу (4), получаем значение межмолекулярного расстояния, соответствующее третьему максимуму кривой радиального распределения функции атомной плотности.

Приведенные расчеты показывают, что присутствие на дифрактограмме максимума с  $d_{\max}=3,5-3,7 \text{ \AA}$  является основным параметром, базаль-

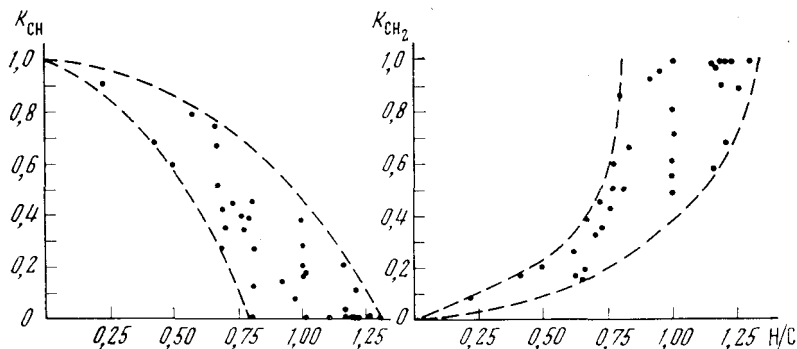


Рис. 3. Зависимость коэффициента  $K_{CH}$  и  $K_{CH_2}$  от отношения Н/С концентратов

ным рефлексом, устанавливающим наличие ароматических структур, и, как выше было отмечено, свойственно концентратам небитуминозной части гумусового РОВ.

Кривая радиального распределения сапропелевого РОВ имеет большое сходство с такими же кривыми жидких парафинов нормального строения и расплавов полиэтилена. Эта кривая имеет следующий набор максимумов  $R_1=1,54$ ,  $R_2=2,78$ ,  $R_3=4,20$  и  $R_4=5,45 \text{ \AA}$  (см. рис. 2). Модель зигзагообразной цепочки с кратчайшим межатомным расстоянием, равным  $1,54 \text{ \AA}$ , которое характерно для С—С-расстояния в алифатических структурах, имеет почти тот же набор межатомных расстояний:  $r_1=1,54$ ,  $r_2=2,78$ ,  $r_3=4,20$ ,  $r_4=5,55 \text{ \AA}$ . Три первых значения совпадают с полученными для концентрата сапропелевого РОВ, а четвертое — нет. Его можно интерпретировать как расстояние между атомами соседних молекул — наикратчайшее межмолекулярное расстояние. При плотной упаковке молекул должно соблюдаться соответствие между значением межплоскостного расстояния рефлекса и истинного межмолекулярного расстояния по формуле Эренфеста:  $R_m=1,23d$ , где  $R_m$  — кратчайшее расстояние между молекулами,  $d$  — межплоскостное расстояние. Подставляя значение дифрактометрического максимума с  $d=4,42 \text{ \AA}$ , характерное для концентрата сапропелевого РОВ, в формуле Эренфеста, получаем значение  $5,45 \text{ \AA}$ , соответствующее четвертому максимуму кривой радиального распределения функции атомной плотности концентрата сапропелевого РОВ, которое, очевидно, отражает кратчайшее межмолекулярное расстояние этих структур.

Таким образом, характерный максимум с  $d=4,42 \text{ \AA}$  на дифрактограммах указывает на присутствие в образце соединений с фрагментами линейных структур углерода и свойствен концентрату небитуминозной части сапропелевого РОВ.

Описанные два наиболее часто встречающихся максимума — главные. Иногда они осложняются дополнительными в области малых углов. Последние никогда не наблюдаются без присутствия главных, поэтому расшифровать их при помощи кривых радиального распределения не представилось возможным. Только по косвенным данным можно предположить, что они

связаны с кислородными и циклическими соединениями. Как правило, общий дифрактометрический максимум довольно широк, и для количественной интерпретации данных рентгеноструктурного анализа нами предлагается методический прием, основанный на традиционном подсчете площадей под соответствующими пиками. Площадь, занимаемую общим максимумом, принимают за единицу, а площадь отдельного пика дает долю той группы соединений, с которой этот пик связан. Группа конденсированной ароматики характеризуется пиком 3,5 Å, и отношение площади этого пика к площади общего максимума показывает долю конденсированной ароматики — коэффициент ароматичности. Для гумусового РОВ он колеблется от 0,3 до 0,8 и обратно пропорционален атомному отношению водорода к углероду (см. рис. 3). Группа полимеризованных углеродных цепей характеризуется пиком при  $d=4,4$  Å, коэффициент алифатичности показывает долю площади этого пика. Название коэффициента условное, так как эти структуры характеризуются недонасыщенностью водородом по сравнению с алифатическими, однако сохраняют расстояние между атомами углерода, характерное для алифатических структур. Отношение Н/С в сапропелевом веществе 1,0—1,3, а не 2. Зависимость этих величин демонстрируется на рис. 3.

Предложенные коэффициенты отражают состав пелитуминозной части РОВ и могут служить параметрами для выделения фациально-генетических типов его.

Рентгеноструктурные исследования подтвердили предположение об ароматической основе гумусового РОВ. Относительно строения сапропелевого они дают новую информацию о большей, чем это предполагалось, роли линейных структур, однако дефицит водорода может подсказать только сетчатую модель. Предложенные коэффициенты могут быть использованы в практике геохимических исследований.

Поступило  
21 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Кугайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, М.—Л., 1952, стр. 339. <sup>2</sup> В. И. Касагочкин, Хим. тверд. топлива, № 4 (1969). <sup>3</sup> Основные закономерности в изменении состава органического вещества осадочных пород отдельных нефтегазоносных областей СССР, 1972, стр. 25. <sup>4</sup> Л. Л. Разумова, Рентгенографические исследования структурных превращений каменных углей под действием температуры и давления, Кандидатская диссертация, 1954. <sup>5</sup> T. F. Jen, J. G. Erdman, Anal. Chem., v. 33, 11, 1587 (1961).