

<https://doi.org/10.3176/oil.1990.1.07>

УДК 552.58 : 548.737 : 539.25(234.82)

А. А. ИЕВЛЕВ, А. А. БЕЛЯЕВ

### ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И МИКРОДИФРАКЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ ПАЙ-ХОЯ

При исследовании состава и свойств органического вещества (ОВ) черных сланцев Пай-Хоя, имеющих возраст от среднего ордовика до ранней перми, термическим методом Я. Э. Юдович с соавторами установил следующее [1]: основная масса ОВ по степени катагенеза отвечает полуантрацитам-антрацитам, а меньшая его часть метаморфизована до несовершенных графитов; не наблюдается явной зависимости степени катагенеза ОВ от геологического возраста черных сланцев.

В публикуемом сообщении приводятся результаты изучения концентратов ОВ этих сланцев методами просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции электронов.

#### Экспериментальная часть

Концентраты ОВ углеродистых карбонатно-кремнистого сланца нижневизейского яруса, радиоларита турнейского яруса и кремнистого сланца башкирского яруса готовили способом, описанным в [1]. Исследована также большая группа природных образований, представляющих собой черные тонкодисперсные массы — продукты физико-химического выветривания нижневизейских черных сланцев Пай-Хоя [2], обогащенные углеродистым веществом (по нашим данным,  $C_{орг}$  2—27 %).

Препараты для исследования морфологии частиц готовили методом суспензии [3]. В работе использован просвечивающий электронный микроскоп «Тесла ВС-500».

Известно, что микродифракционное изучение рентгеноаморфных веществ затруднено тем, что картина рассеяния электронов препаратом является результатом наложения двух картин: рассеяния электронов исследуемыми частицами и пленкой-подложкой. По интенсивности рефлексы обеих картин сравнимы друг с другом, а кроме того, рефлексы одной картины могут накладываться на рефлексы другой. Вычленение вклада пленки-подложки из общей картины микродифракции электронов на практике представляет собой трудновыполнимую задачу. Поэтому в нашем исследовании для микродифракционного изучения готовили специальные препараты без пленки-подложки.

В результате обработки экспериментальных данных [4] была получена нормированная кривая экспериментальной интенсивности рассеяния электронов исследуемым веществом  $I_n(s)$  (рис. 1). Затем была

построена функция радиального распределения атомов в изученном материале  $\Phi(r)$  (рис. 2):

$$\Phi(r) = 2\pi q_0 r^2 + 2r/\pi \int_0^{s_2} s [I_n(s)/f^2(s) - 1] \sin(sr) ds,$$

где  $q_0$  — средняя атомная плотность;  $r$  — радиус-вектор;  $s$  — вектор рассеяния;  $s_1, s_2$  — экспериментально установленные пределы исследования;  $f(s)$  — атомный фактор рассеяния исследуемого материала.

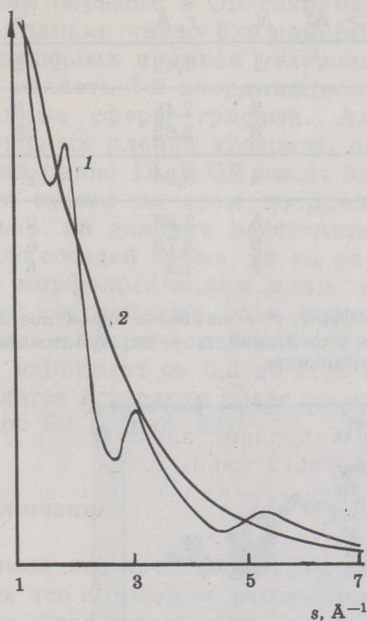


Рис. 1  
Нормированная кривая экспериментальной интенсивности рассеяния электронов  $I_n(s)$  (1) в ОВ черных сланцев Пай-Хоя и кривая  $f^2(s)$  (2)

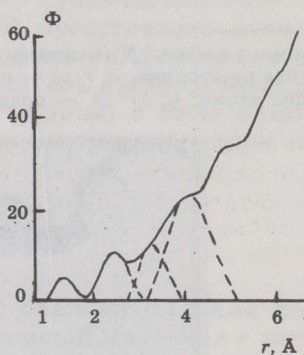


Рис. 2  
График функции радиального распределения атомов  $\Phi(r)$  в ОВ черных сланцев Пай-Хоя

Средняя атомная плотность определяется из выражения

$$q_0 = d/m_H M,$$

где  $d$  — плотность исследуемого вещества;  $M$  — молекулярная масса вещества;  $m_H = 1,65 \cdot 10^{-24}$  — масса атома водорода (в граммах).

Функция радиального распределения атомов дает информацию о наиболее вероятных и средних межатомных расстояниях, числе ближайших соседей и среднеквадратичных отклонениях расстояний между атомами в исследуемом веществе.

### Обсуждение результатов

ОВ черных сланцев представлено материалом, который дает три дифракционных пика (рис. 1) с максимумами при 3,37, 2,02 и 1,17 Å. Первый пик близок к рефлексу графита  $d_{002} = 3,35$  Å.

Сравним основные характеристики структуры исследованного материала и идеального графита (таблица). В графите атомы, которые

находятся в узлах правильной гексагональной сетки, расположены слоями. Параметры 1-й координационной сферы исследуемого ОВ согласуются с ее параметрами для графита. Следовательно, ближайшее окружение атома такое же, как у графита. Во 2-ю координационную сферу ОВ попадают две координационные сферы графита, отве-

### Структурные характеристики ОВ черных сланцев Пай-Хоя и идеального графита

ОВ				Идеальный графит			
$N$	$r, \text{Å}$	$\langle r \rangle, \text{Å}$	$m$	$\langle \Delta r^2 \rangle, \text{Å}^2$	$N$	$r, \text{Å}$	$m$
1	1,3	1,35	2,7	0,05	1	1,42	3
2	2,3	2,41	8,1	0,1	2	2,45	6
					3	2,83	3
3	3,3	3,28	8,3	0,07	4	3,34	1
4	4,1	4,15	25,9	0,2	5	3,63	9
					6	3,75	6
					7	4,2	6

Примечание.  $N$  — номер координационной сферы,  $r$  — наиболее вероятное межатомное расстояние,  $\langle r \rangle$  — среднее межатомное расстояние,  $m$  — число ближайших соседей атома,  $\langle \Delta r^2 \rangle$  — среднеквадратичное отклонение.

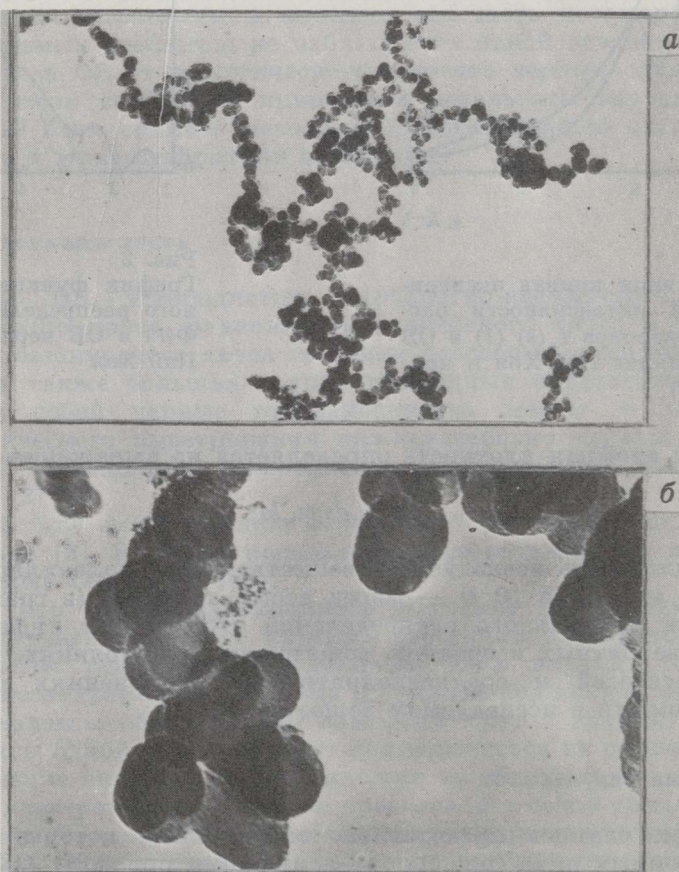


Рис. 3

Электронные микрофотографии глобулярно-цепочечных агрегатов ОВ черных сланцев Пай-Хоя: а — 21 000 $\times$ , б — 120 000 $\times$

чающие за расположение вторых и третьих соседей атома в плоскости слоя. Аналогичная ситуация наблюдается у  $\Phi(r)$  для аморфных пленок углерода [5, 6], которая имеет максимум при 2,48 Å и число ближайших соседей, равное девяти. Следовательно, расположение дальних соседей атома в плоскости слоя в ОВ и в графите различное.

В идеальном графите расстояние между слоями равно 3,34 Å, число ближайших соседей равно одному. В ОВ расстояние такое же, а число соседей атома возрастает до восьми. В аморфных пленках углерода число ближайших соседей атома на этом расстоянии составляет 3—4. Таким образом, в ОВ сохраняется межслоевое «графитовое» расстояние, однако число ближайших соседей атома больше, чем в графите и аморфных пленках углерода.

В область 4-й координационной сферы ОВ попадают три координационные сферы графита. Аналогичная ситуация характерна для аморфных пленок углерода, однако у них число ближайших соседей атома равно 12. В ОВ число ближайших соседей составляет 26, в графите сумма по трем координационным сферам равна 21. Следовательно, на далеких расстояниях тоже более или менее «графитовое» число соседей атома, но их расположение уже существенно иное.

В морфологическом плане исследуемое ОВ представлено цепочечными постройками, состоящими из отдельных частиц, форма которых близка к сферической либо комкообразной (рис. 3а), а поперечный размер варьирует от 0,2 до 0,02 мкм. Каждая частица, в свою очередь, является агрегатом более мелких сферических частиц диаметром примерно 60 Å (рис. 3б).

## Заключение

Прямое исследование структуры ОВ черных сланцев Пай-Хоя показало, что его можно рассматривать как углеродный материал с зачатками графитовой структуры, или как смесь графитоподобного и аморфного материалов. Графитоподобное вещество с  $d_{002} = 3,37$  Å, согласно структурной классификации К. А. Лэндиса [7], может быть отнесено к достаточно структурно-упорядоченной группе  $d_{1A}$ -графитов.

Известно, что сажа, образующаяся при сгорании углеводородсодержащих соединений, имеет вид сферических сгустков диаметром от 100 до 2000 Å [8]. Они состоят из мельчайших пакетов турбостратного графита (поперечный размер пакета 20—30 Å), окруженных аморфным углеродом. Судя по структуре и морфологии ОВ черных сланцев Пай-Хоя его можно рассматривать как подобное таким сажистым образованиям: в нем есть несовершенный графит ( $d_{002} = 3,37$  Å) и аморфный углерод (рефлексы при 2,02 и 1,17 Å).

Заметим, что микродифракционное исследование ОВ затрудняется тем, что структура ОВ разрушается под действием пучка электронов: интенсивность рефлекса  $d_{002}$  снижается вплоть до полного исчезновения, остаются лишь два дифракционных «галло», характерных для микродифракционных картин аморфных пленок углерода. При этом контуры частиц ОВ становятся расплывчатыми и их микроглобулярная структура исчезает. Явление аморфизации графитизированного углерода под действием электронного облучения отмечали Т. Имура и М. Дои [9].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Юдович Я. Э., Красавина Т. Н., Беляев А. А. Органическое вещество черных сланцев Пай-Хоя и севера Урала // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 2. С. 143—155.
2. Иевлев А. А. Эволюция гипергенного минералообразования при выветривании фосфатонесных пород в арктических условиях // Минералогенезис и рост кристаллов. Сыктывкар, 1987. С. 14—27. (Тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. Вып. 59).
3. Грицаенко Г. С., Рудницкая Е. С., Горшков А. И. Электронная микроскопия минералов. — М., 1961.
4. Татарнинова Л. И. Электронография аморфных веществ. — М., 1972.
5. Полтавцев Ю. Г., Захаров В. П., Позднякова В. М. Электронографические исследования аморфных пленок углерода и бора // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 2. С. 425—426.
6. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. — М., 1980.
7. Landis C. A. Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks // Contrib. Mineral. Petrol. 1971. V. 30(1). P. 34—45.
8. Салли И. В., Льяной В. Н., Пясецкий И. И. Углерод на поверхности растворов внедрения. — Киев, 1973.
9. Imura T., Doj M. Effects of electron irradiation on amorphous materials // Solute-Defect Interact.: Theory and Exp. : Proc. Intern. Semin. Kingston, Aug. 5—9, 1985. Toronto e. a., 1986. P. 327—334.

Представил **А. Я. Аарна**

Поступила в редакцию  
31.12.88

Институт геологии  
Коми научного центра  
Уральского отделения  
Академии наук СССР  
г. Сыктывкар

A. A. IEVLEV, A. A. BELYAEV

### ORGANIC MATTER OF BLACK SHALES OF THE PAI-KHOI. ELECTRON MICROSCOPIC AND MICRODIFFRACTION STUDY

Organic matter (OM) concentrates of carbonaceous-siliceous Lower Visean shales, Tournaisian radiolarite and Bashkirian siliceous shales, as well as physicochemical weathering products of Lower Visean black shales of the Pai-Khoi have been studied.

Earlier, thermal analysis of organic matter of the shales under study showed the former to belong to semianthracite-anthracites with a minor portion of imperfect graphite. A study of the structure of OM and its comparison with that of ideal graphite (Table) demonstrated that the OM of black shales may be regarded as a carbonaceous matter with the rudiments of graphite structure or as a mixture of graphite-like and amorphous materials.

The microdiffraction pattern contains three reflexes at 3.37, 2.02 and 1.17 Å. A function of the radial distribution of atoms in the OM of Pai-Khoi black shales has been calculated.

Morphologically OM is presented by globular-chain aggregates and each globule is in its turn an aggregate of spherical particles of 60 Å in diameter.

Amorphization of OM under the influence of electron irradiation has been established.

Academy of Sciences of the USSR,  
Ural branch,  
Komi Scientific Centre  
Syktывkar