МИКРОСКОПИЯ В ИЗУЧЕНИИ ПРИРОДНЫХ ТВЕРДЫХ БИТУМОВ — ДАННЫЕ ОБ ИХ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНОМ СТРОЕНИИ

Учеными Института геологии раскрыто строение сложноорганизованных природных углеводородов — твердых битумов — в нано-микроразмерном диапазоне.

Среди объектов минералогии довольно широко распространены разнообразные твердые образования, на протяжении практически всей минералогической практики относимые к некристаллическим вследствие их рентгеноаморфности. Однако уже с середины XX в. стали распространяться представления о том, что эти вещества в реальности представляют собой агрегаты кристаллитов и только малые размеры последних не позволяют получать их дифракционную рентгеновскую картину. Результаты более поздних исследований показали, что среди рентгеноаморфных природных веществ существуют как кристаллические вещества с нано- и микроразмерными индивидами, так и полностью минералоидные, в которых отсутствуют даже фрагменты трехмерной упорядоченности атомов. В силу этого структурные представления о минералоидах, прежде всего органичес-

ких, остаются одними из наименее полных среди объектов минералогии. К ним относятся и природные твердые битумы — соединения с углеводородной основой — от смесей высокомолекулярных углеводородов (асфальтенов, смол, масел) до практически моноуглеродных разностей, имеющие твердую консистенцию и являющиеся продуктами геологических процессов.

Структурообразование в битумах происходит не только на уровне атомов и молекул, но и на уровне относительно крупных агрегатов последних (надмолекул), что приводит к микро- и нанодисперсному структурному состоянию вещества. Для его изучения эффективными оказались методы микроскопии, прежде всего *атомно-силовая* (АСМ). Она позволяет проводить детальные исследования в размерном диапазоне от единиц до сотен нанометров, который находит-

ся между возможностями сканирующей электронной микроскопии, выявляющей элементы строения вплоть до субмикронных размеров, и просвечивающей микроскопии, работающей на уровне атомарных решеток и межфазных границ.

Нами было изучено надмолекулярное строение битумов, составляющих термально-метаморфический ряд карбонизации: *асфальты* — *асфальтиты* — *кериты* (подразделяющиеся в свою очередь по степени преобразованности на низшие и высшие) — *антраксолиты* (низшие, средние и высшие). Основную роль в преобразовании углеводородного вещества в природе играл прогрев, обусловленный разнообразными геологическими факторами: вулканической деятельностью, гидротермальными процессами.

С помощью АСМ было раскрыто и детально описано субмикро- на-

Схематичное изображение эволюции надмолекулярного строения в ряду карбонизации природных твердых битумов

Схематичное изображение надмолекулярного структурирования в слабо- и среднепреобразованных природных битумах

Агрегация структурных элементов в высших антраксолитах

норазмерное строение асфальтитов, низших и высших керитов, высших антраксолитов. Элементы такого строения интерпретируются как надмолекулы, сложенные асфальтовыми ассоциатами. Входящие в состав битумов смолы и масла являются вмещающей надмолекулярные элементы средой. Форма надмолекулярных элементов определяется агрегированием исходных асфальтовых частиц в смолисто-масляной среде в различных физико-химических условиях, приводящих к формированию разнообразных по форме агрегатов. При этом чем выше содержание смол как дисперсионной среды, тем больше возможностей у асфальтенов создавать крупные надмолекулярные частицы. Высшие кериты являются уже более компактно структурированными на надмолекулярном уровне веществами, в которых разнообразие структурных элементов отражает разнообразие молекулярного состава — присутствие асфальтовых ассоциатов при значительном содержании графеновых структурных элементов.

В высших антраксолитах реализуется наноглобулярная структура. Выявлена закономерность влияния температурного фактора на размеры частиц в высших антраксолитах, выражающаяся в их уменьшении при повышении температуры, воздействовавшей на исходное органическое вещество. Нами разработана многоуровневая модель строения высших антраксолитов шунгитовых пород Карелии, в которой объединяются все выявленные уровни агрегации структурных элементов в высших антраксолитах.

Литература

Golubev Ye. A., Kovaleva O. V., Yushkin N. P. Observations and morphological analysis of supermolecular structure of natural bitumens by atomic force microscopy // Fuel, 2008. V. 87. N. 1. P. 32—38.

Голубев Е. А. Глобулярное строение высших антраксолитов по данным сканирующей зондовой микроскопии // Доклады Академии наук, 2009. Т. 425. № 4. С. 519—521.

Голубев Е. А., Ковалева О. В. Наноструктурирование в рентгеноаморфных органических веществах геологического происхождения // Российский химический журнал, 2010. Т. LIV. № 2. С. 103—109.

К. г.-м. н. Е. А. Голубев,
к. г.-м. н. О. В. Мартиросян