УДК 553.98(470.1)

ИЗМЕНЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТИТА И ВЫСШЕГО АНТРАКСОЛИТА ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНОМ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

О. В. Мартиросян, Е. А. Голубев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
olgakovaleva1977@mail.ru

Методом атомно-силовой микроскопии исследовано воздействие высокоэнергетичного радиационного облучения на надмолекулярное строение низко- и высокометаморфизованных природных твердых битумов. Преобразования молекулярной структуры оценивались с помощью ИК-спектроскопии и рентгенодифрактометрии. Установлено, что происходит перестройка элементов надмолекулярной структуры, которая проявляется в изменении типов частиц (переход волокнистой структуры в глобулярную в низкометаморфизованном образце) и размеров частиц (в высокометаморфизованном битуме).

Ключевые слова: природные твердые битумы, надмолекулярная структура, радиационное воздействие.

SUPRAMOLECULAR STRUCTURE TRANSFORMATIONS OF ASPHALTITE AND HIGHER ANTHRAXOLITE AT HIGH-ENERGY RADIATION INFLUENCE

O. V. Martirosyan, E. A. Golubev
Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktvykar

The influence of high-energy radiation irradiation on the supramolecular structure of low- and high-metamorphized natural solid bitumen was studied by the atomic-power microscopy. The transformation so the molecular structure were estimated by IR-spectroscopy and X-ray diffractometry. It was determined that the elements of supramolecular structure were rebuilt, which was reflected in both the change of particle type (transformation of fibrous structure into globular structure in low-metamorphized bitumen), and the change of particle sizes (in high-metamorphized bitumen).

Keywords: natural solid bitumen, supramolecular structure, radiation influence.

Преобразование структуры природных твердых битумов при радиационном воздействии представляет большой научный и практический интерес. Актуальность исследований таких преобразований обусловлена тем, что в облученных веществах формируются активные центры — радикалы, которые участвуют в процессах структурирования, например полимеризации [1–8]. Природные битумы часто встречаются в ассоциации с ураносодержащими минералами. Содержание радиоактивных элементов в природных битумах может достигать десятых долей процента. Вследствие этого радиационное облучение рассматривается в качестве одного из стимулирующих факторов структурной эволюции органических минералов и минералоидов.

Среди природных органических веществ наиболее изученными в рассматриваемом отношении являются угли. Уже в 1956 г. были из-

ложены первые результаты [9] воздействия радиационного излучения на выделенную из торфа гуминовую кислоту, а также на бурый, суббитуминозный и битуминозный угли. Впоследствии было установлено, что основными радиационно-химическими реакциями облучаемых углей являются дегидрогенизация и последующая полимеризация [10]. В результате радиационно-химического воздействия произошло превращение сильнолетучего угля в среднелетучий уголь либо антрацит. Кроме того, угли часто имеют включения минералов, содержащих радиоактивные элементы — торий, уран [11–16]. На расстоянии, большем пробега альфа-частицы, вещество слабометаморфизованного угля преобразовано незначительно, а в непосредственной близости от радиоактивного зерна он углефицирован до полуантрацита. Схожая картина возникает и вблизи микротрещин, заполненных радиоактивными мине-

ралами, что свидетельствует о влиянии радиационного облучения на углефикацию. Значительная часть работ посвящена изучению влияния радиации на химическую структуру полимеров и углеродных наноматериалов [17–20].

Данные экспериментальных исследований влияния радиационного облучения на молекулярную структуру природных битумов (асфальтитов, керитов, антраксолитов) опубликованы в работе [21]. Дополнительно в рамках этих исследований было проведено изучение поведения надмолекулярной структуры при радиационном воздействии для некоторых образцов, так как информация о надмолекулярных структурных изменениях до сих пор имеет отрывистый и разрозненный характер. В данной работе представлены результаты изучения радиационно-стимулированных структурных преобразований в асфальтите и высшем антраксолите (шунгите I разновидности).

Материалы и методика эксперимента

Исследованы асфальтит с ижемского месторождения и высший антраксолит с месторождения Шуныга (Карелия).

Асфальтит представляет собой твердое, хрупкое образование черного цвета, с ярким смолистым блеском, раковистым изломом, полностью растворимое в хлороформе. При нагревании плавление происходит в температурном интервале 100–200 °С. Состав по данным элементного анализа (%): С (82–83); Н (8–10); N+O+S (7–9). Групповой состав (%): масла (23), смолы (12), асфальтены (58), карбены, карбоиды (7). ИК-спектр асфальтита свидетельствует о присутствии участков алифатического и полициклического ароматического строения с функциональными группами $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{S}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $\text{COO}-$, $-(\text{CH}_2)_n-$ [22].

Состав высшего антраксолита (%): С (95–96), Н (0.5–1.5), N+O+S (2.7–4.1). ИК-спектр указывает на полициклическое ароматическое строение с незначительным содержанием кислородных ($\text{COO}-$) и серосодержащих $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{S}$ групп [23, 24].

Образцы битумов растирали в порошок в агатовой ступке. Пробы массой около 100 мг помещали в алюминиевые контейнеры, предварительно отожженные при 550 °С. Радиационную обработку осуществляли на электронном ускорителе ЛУ-10 в Федеральном ядерном центре «Арзамас-16». Ускоритель генерировал электроны с энергией 5 МэВ, облучение проводилось двумя дозами, в 10 и 100 Мрад. Первая партия набрала дозу 10 Мрад за 78 с. Для второй партии во избежание перегрева и возможного возгорания битумов набор дозы 100 Мрад осуществляли в щадящем режиме, плавным увеличением тока пучка с двумя одноминутными паузами для остывания проб, общее время набора дозы 13 мин 50 с.

Исследование топографии поверхности образцов проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Ntegra Prima (NT-MDT). Для сканирования использовались кантилеверы NSG01 (NT-MDT). Радиус закругления зондов составляет около 10 нм. Съемки проводились на свежесколотых поверхностях самых крупных

зерен порошков (исходный размер около 1 мм) в комнатных условиях. Измерения электросопротивления образцов проводились методом резистивной микроскопии на микроскопе Ntegra Prima, а также с помощью мегомметра «Тип М 1101М».

Рентгенодифрактометрический анализ проводился на дифрактометре Shimadzu-6000, использовалось $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

Результаты и обсуждение

Радиационное воздействие мощностью 10 Мрад на асфальтит, по данным ИК-спектроскопии, приводит к образованию вещества, схожего по структуре с керитами. На ИК-спектрах заметно уменьшается интенсивность полос поглощения гетерогрупп, наименее стойких к действию излучения, таких как $\text{C}-\text{O}$ (1170 и 1103 cm^{-1}), $\text{S}-\text{O}$ (1027 cm^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ (1700 cm^{-1}). Увеличивается интенсивность полос поглощения связей $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца (1600 и 1580 cm^{-1}). Появляется полоса поглощения, относящаяся к связи $\text{C}=\text{S}$ (1220 cm^{-1}), которая отмечалась нами для асфальтитов, подвергшихся термальному воздействию при 500 °С [24]. Наблюдается увеличение интенсивности и появление новых полос в области полициклических систем (890–630 cm^{-1}). Кроме полос от двухъядерных соединений (нафталин, аценафтен), имеющих сильное поглощение при 772 cm^{-1} , отмечают полосы, которые связывают с ко-

дикалы, изначально присутствующие и (или) образующиеся в битумах в результате радиационных процессов, вступают в различные взаимодействия с образованием алифатических продуктов как с более высокой, так и более низкой молекулярной массой. При этом отсутствует дублет при 720 cm^{-1} , отвечающий колебаниям метиленовых групп $(\text{CH}_2)_n-$, где $n \geq 4$ в длинных парафиновых цепях. В ряде случаев полоса при 1380 cm^{-1} представляет собой дублет — свидетельство возможного присутствия в структуре асфальтитов изопропильной группировки [21]. АСМ-изображения поверхности данного образца получить не удалось вследствие большой силы адгезии зонда к поверхности.

После облучения дозой 100 Мрад асфальтит по спектроскопическим характеристикам стал схож с нижшим антраксолитом [21, 24]. Произошла потеря существенной части алифатических и гетерогрупп, а также ароматических полициклических структур. Последнее связано с тем, что большие дозы радиации (100 Мрад) способствуют разрушению системы сопряжения, т. е. значительная часть энергии возбуждения расходуется на разрыв $\text{C}=\text{C}$ связей. По данным АСМ, облучение асфальтитов дозой 100 Мрад привело к значительным изменениям надмолекулярной структуры, а именно к преобразованию исходной волокнистой структуры со средним диаметром волокон 300 нм в преимущественно глобулярную (рис. 1). Распределение гло-

Рис. 1. АСМ-изображения поверхности сколов асфальтита Ижемского месторождения: до (а) и после (б) облучения дозой 100 Мрад

лебаниями групп с тремя (865 cm^{-1}), а также с пятью и шестью конденсированными ядрами (пицен, фульминен) при 810–805 cm^{-1} [25]. Интенсивность полос алифатических групп $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, (2917, 2849, 1456, 1380 cm^{-1}) увеличивается. Это обусловлено тем, что алкильные ра-

бул по размерам очень неоднородное, значительная часть глобул имеет размеры около 200 нм, наблюдается множество относительно крупных глобул или их плотных агрегатов размером 600–800 нм.

Радиационное воздействие дозой 10 Мрад на высший антраксолит-

ты привело к почти полному исчезновению полос поглощения из их ИК-спектров. Наблюдаются лишь слабые полосы вблизи 1600, 1450, 1000, 860 см^{-1} , относящиеся к соединениям ароматического ряда [21].

После воздействия в 100 Мрад ИК-спектр стал практически бесструктурным, поскольку в ИК-области колебания, обусловленные sp^2 -связанным углеродом, в чистом углеродном материале неактивны [26]. Зафиксированы лишь малоинтенсивные полосы поглощения, которые относят к внутри- (1590 см^{-1}) и межплоскостным (850 см^{-1}) колебаниям атомов углерода в sp^2 -фрагментах структуры [27, 28].

Исходная надмолекулярная структура высшего антракосолита месторождения Шуньга, по данным АСМ, представляет собой агрегированные частицы округлой формы (глобулы) размером 30–80 нм [29,

Таким образом, при поглощении небольших доз излучения (10 Мрад) в асфальтите происходит частичная деструкция гетеросоединений и накопление ароматических структур. Ароматические ядра либо сохраняются без изменений, либо объединяются в конденсированные полиароматические структуры. Устойчивость ароматических структур определяется эффектом сопряжения ненасыщенных связей, соединенных в кольцо. Исходная форма надмолекулярных частиц — волокон либо глобул — в природных битумах определяется соотношением масел и нефтяных смол как дисперсной среды и асфальтенов как дисперсной фазы вещества битумов [31, 32]. Несмотря на то, что следов оплавления зерен порошка асфальтитов визуально не наблюдается, появление на ИК-спектрах пика, свидетельствующего о протекании высокотем-

пературных процессов, указывает на возможность локального термического воздействия на битумное вещество в областях каскадов атом-атомных столкновений. Это способствует протеканию диффузионных процессов, ответственных за изменения микроструктуры при радиационном воздействии. В асфальтите преобразование надмолекулярной структуры в основном связано с радиационным «дроблением» волокон за счет разрыва наименее стойких связей по краям карбоидных ядер асфальтеновых частиц и их последующего сшивания в агрегаты глобулярной формы. Последовательность таких преобразований можно представить в виде схемы (рис. 3).

При воздействии на шунгитовый углерод дозы 10 Мрад происходит разрушение прежде всего концевых С–Н-связей, а также, вероятно, С–С-связей, которые участвуют в цементировании глобулярно-пачечной структуры и являются менее стойкими, чем внутри пачек. Поскольку глобулярные структуры в шунгитовом углероде являются результатом многоуровневой агрегации пачек графеновых слоев [33–35], разрушение таких связей способствует контрастированию на АСМ-изображениях более мелких элементов первичных уровней надмолекулярной структуры. Кроме того, заметно изменяется характер пористости глобулярной структуры. Если изначально мы наблюдаем на участке поверхности размерами 1.6×1.6 мкм лишь единичные поры, каждая из которых окружена чехлом из равномерно расположенных глобул, то после облучения дозой 10 Мрад пористость значительно увеличивается. Это сказывается на механических свойствах

Рис. 2. АСМ-изображения поверхности сколов высшего антракосолита Шуньги до (а) и после облучения дозами 10 Мрад (б) и 100 Мрад (в)

30]. Основным способом вторичной агрегации этих частиц являются округлые скопления и цепочки. После радиационного воздействия в 10 Мрад на АСМ-изображениях наблюдаются округлые частицы размером 25–35 нм, которые формируют цепочки длиной до микрона и скопления диаметром до 100 нм (рис. 2, б). При накоплении дозы радиации 100 Мрад преимущественно происходит сращивание исходных глобулярных частиц в относительно крупные частицы, размер которых варьирует от 100 до 180 нм (рис. 2, в). При этом сохраняется небольшая часть глобул размером 30–40 нм.

Рис. 3. Структурные преобразования асфальтита при радиационном воздействии

вещества — после облучения частицы порошка антраксолита стали существенно более хрупкими. Более того, у образцов значительно возросло электросопротивление (свыше 109 Ом). Для образца, облученного дозой 10 Мрад, этот факт также может быть объяснен существенно увеличившейся пористостью, способствовавшей разрыву токопроводящих путей.

В образце с дозой облучения 100 Мрад сформировались относительно крупные (размером 100–180 нм) глобулоподобные частицы. Подобное укрупнение в высших антраксолитах (шунгите-I) было замечено ранее при температурной обработке до 2700 °С, что связано с уменьшением кривизны слоев атомов углерода вследствие слияния глобул. Однако общая взаимная ориентация графитоподобных пачек, объединенных в глобулы, остается хаотической [33, 34, 36]. Возможность разрыва поперечных связей в структурно схожем с карельским высшим антраксолитом стеклоуглероде при высокодозном

Рис. 5. Структурные преобразования высшего антраксолита после радиационного воздействия

Рис. 4. Рентгенодифрактограммы исходного образца высшего антраксолита (а), образцов после облучения дозой 10 Мрад (б) и 100 Мрад (в). Отмечены пики, соответствующие отражениям графита

облучении молекулярными ионами азота с энергией 30 кЭв, обеспечивающая разворот и спрямление графеновых слоев, была описана в работе [37]. В результате образуется более упорядоченная по сравнению с исходной структура. Данные рентгеноструктурного анализа облученных образцов подтверждают эту тенденцию (рис. 4). У образцов после облучения упорядочение графитоподобной фазы выразилось в приближении межслоевого расстояния (d_{002}) к характерному для графита (0.336 нм), в отличие от исходного в шунгитовом угле (0.347 нм), и появлении слабых пиков типа $h0l$, обусловленных трехмерным упорядочением графеновых пачек. Этому процессу способствует разрушение при облучении исходных структурных дефектов и мостиковых связей между пачками графеновых слоев, образованных гетероэлементами и элементами-примесями, прежде всего Si, Ca, V. Следует отметить, что после облучения на дифрактограммах проявились пики таких минералов, как кварц, кальцит, доломит. Интенсивность графитовых пиков больше в образце с дозой облучения

10 Мрад. По-видимому, при наборе дозы облучения 100 Мрад уже запускаются процессы разрушения новообразованных нанокристаллитов графита. Однако присутствие широкого гало означает, что в структуре этого образца сохраняется значительный вклад рентгеноаморфной составляющей. По своей структуре и свойствам вещество после облучения имеет сходство с нефтяным коксом (рис. 5).

Заключение

Эффект радиационного воздействия в существенной мере определяется условиями облучения и исходной степенью преобразования битумов. В результате прохождения высокоэнергетичных электронов через битумное вещество асфальтита возникают существенные изменения в его структуре, приводящие к сильной карбонизации. Преобразования асфальтитов на надмолекулярном уровне сводятся к переходу исходной волокнистой структуры в глобулярную, характерную для более высокометаморфизованных битумов. В высшем антраксолите после ра-

диационного воздействия появляются элементы слабоупорядоченной графитоподобной структуры, в зависимости от дозы облучения изменяются размеры глобулярных частиц. Радиационные преобразования структуры твердых битумов обусловлены не только процессами взаимодействия высокоэнергетических частиц с облучаемым веществом, но и локальными высокотемпературными воздействиями, сопровождающимися данными процессами.

Авторы благодарят В. А. Радаева за проведение съемок на атомно-силовом микроскопе и Ю. С. Симакову за рентгенодифрактометрический анализ. С особой благодарностью авторы вспоминают академика РАН Н. П. Юшкина за любезно предоставленные образцы.

Работа поддержана программой фундаментальных исследований РАН 12-П-5-1011, Грантом РФФИ 11-05-00432а.

Литература

1. Хейнрих Э. У. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. 604 с.
2. Бродин Б. В., Дымков Ю. М. Твердые битумы в ураноносных жилах // Атомная энергия, 1964. Т. 16. № 5. С. 432—437.
3. Дымков Ю. М., Успенский В. А., Бородин Б. В., Солнцева Л. С. Коффинитсодержащие антраксолиты в ураноносных гидротермальных жилах // Вопросы прикладной радиогеологии. Вып. 2. М.: Атомиздат, 1967. С. 122—149.
4. Dubansky Alois. Radiation metamorphism of anthraxolite // Sb. Geol. ved. Technol., Geochem., 1989. V. 24. P. 31—87.
5. Мелков В. Г., Сергеева А. М. Роль твердых углеродистых веществ в формировании эндогенного уранового оруденения. М.: Недра, 1990. 164 с.
6. Пеньков В. Ф. Уран и углеводороды. М.: Недра, 1989. 143 с.
7. Пеньков В. Ф. Генетическая минералогия углеродистых веществ. М.: Недра, 1996. 224 с.
8. Юшкин Н. П. Радиосинтез белковых аминокислот в твердых битумах // Вест. ИГ Коми НЦ УрО РАН, 1999. № 9. С. 2—3.
9. Shiells N. P., Bolt R. O., Carroll J. G. Nucleonics, 1956. V. 14. № 8. P. 54.
10. Ergun, S., Donaldson, W. F., Breger, I. A. Some physical and chemical properties of vitrains associated with uranium // Fuel, 1960. V. 39. № 1. P. 71.
11. Тумаева Н. А., Зверев В. Л., Кравцов А. И. и др. Уран и его изотопы в ископаемых углях // Докл. АН СССР, 1979. Т. 246. № 5. С. 1217—1219.
12. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерд А. В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 238 с.
13. Юдович Я. Э. Грамм дорожке тонны: Редкие элементы в углях. М.: Наука, 1989. 160 с.
14. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Уран в углях. Сыктывкар. 2001. 82 с.
15. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 538 с.
16. Волостнов А. В. Уран и торий в углях Центральной Сибири: Дис. ... канд. геол.-минерал. Наук. Томск. 2004. 227 с.
17. Topchiev A. V. Radiolysis of hydrocarbons. El. Publ. Co., Amsterdam-London, 1964. 232 p.
18. Milinchuk V. K., Turikov. Organic radiation chemistry. N. Y.: Wiley, 1989. 127 p.
19. Михайлов А. И., Кузина С. И., Пахомова В. А., Шилова И. А. Новые подходы к свободнорадикальным механизмам в фото- и радиационной химии полимеров и наноматериалов // Прикладные аспекты химии высоких энергий: II Всерос. конф. М., 2004. С. 74.
20. Пахомова В. А. Радиационно-химическое модифицирование углеродных наноматериалов при низких температурах: Автореф. дис. ... к. х. н. Черноголовка, 2006. 24 с.
21. Ковалева (Мартirosyan) О. В., Юшкин Н. П. Влияние радиации на молекулярную структуру природных твердых битумов // Докл. РАН, 2006. Т. 410. № 4. С. 516—518.
22. Черевко Н. К., Ковалева (Мартirosyan) О. В. Ижемские твердые битумы // Зап. ВМО, 2004. Ч. СХХХIII, № 5. С. 87—93.
23. Ковалева (Мартirosyan) О. В. Структурная эволюция твердых углеводородов в условиях термального воздействия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 138 с.
24. Мартirosyan О. В. Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералов и минералоидов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 241 с.
25. Lang K. F., Buffleb H., Kalowy J. Filminen. (1.2-Benzopirene) in Steinkohlenteer // Chem. Ber., 1964. Jg. 97. № 2. P. 494—497.
26. Дымонт В. П., Самцов М. П., Некрашевич Е. М. Влияние термического отжига на спектральные свойства электрически осажденных углеродных пленок // Журнал технической физики, 2000. Т. 70, Вып. 7. С. 92—95.
27. Бехтерев А. Н. Спектроскопия колебательных состояний в средах на основе конденсированного углерода и нанотрубок: Автореф. дис. ... д. ф.-м. н., 2007. 40 с.
28. Бехтерев А. Н., Шабиев Ф. К., Мавринский В. В., Рыжов А. М. Спектроскопические и структурные исследования нанокристаллического стеклогуглерода // Вестник Челябинского университета, 2012. № 14 (268). Вып. 13. С. 70—77.
29. Golubev Y. A., Kovaleva (Martirosyan) O. V., Yushkin N. P. Observations and morphological analysis of supermolecular structure of natural bitumens by atomic force microscopy // Fuel, 2008. V. 87. № 1. P. 32—38.
30. Голубев Е. А. Глобулярное строение высших антраксолитов по данным сканирующей зондовой микроскопии // Доклады академии наук, 2009. Т. 425. № 4. С. 519—521.
31. Голубев Е. А. Микро- наноструктуры твердого минерального рентгено-аморфного вещества: Автореф. дис. ... д. г.-м. н., 2010. 40 с.
32. Голубев Е. А., Ковалева (Мартirosyan) О. В. Наноструктурирование в рентгено-аморфных органических веществах геологического происхождения // Российский химический журнал, 2010. Т. LIV. № 2. С. 103—109.
33. Ковалевский В. В. Структура шунгитового углерода // Журнал неорганической химии. 1994. № 39. С. 28—32.
34. Ковалевский В. В. Структура углеродного вещества и генезис шунгитовых пород: дис. ... д. г.-м. н. Петрозаводск, 2007. 350 с.
35. Рожкова Н. Н. Нанотрубки шунгитов. Петрозаводск: Кар. НЦ РАН, 2011. 100 с.
36. Холодкович С. В., Березкин В. И., Давыдов В. Ю. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитизации // Физика твердого тела. 1999. № 8. С. 1412—1415.
37. Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Машкова Е. С. и др. Ионно-индуцированные структурные изменения в стеклогуглероде // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2003. № 1. С. 8—14.

Рецензент

д. г.-м. н. М. М. Филиппов