

В. Ф. ПЕНЬКОВ, В. Н. ШЕВЧЕНКО, В. А. УСПЕВСКИЙ, В. Т. ДУБИНЧУК

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В КЕРИТАХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 26 VII 1971)

Кериты чаще других битумных веществ встречаются в ассоциациях с различными рудными минералами. Поэтому особенности их образования представляют интерес при рассмотрении генезиса некоторых месторождений полиметаллов, ртути и др. В статье приводятся данные о строении керитов, полученные при помощи метода электронной микроскопии.

Широкое использование электронной микроскопии при изучении полимеров позволило В. А. Каргину и Г. Л. Слонимскому⁽²⁾ получить интересный материал о надмолекулярных структурах, т. е. о явлениях упорядочения длинных гибких ценных молекул, из которых состоят эти вещества. Идея прямого сопоставления природных битумных веществ с полимерами, высказанная впервые В. Г. Мелковым⁽³⁾, возникла только в последнее время, хотя исследователи битумов давно пользуются понятиями о процессе полимеризации и степени полимеризации. Некоторые сведения о внутреннем строении различных растворимых в органических растворителях нефтяных битумов можно получить из работы⁽⁴⁾.

В данной работе под электронным микроскопом исследовались реплики, полученные с предварительно протравленных аншлифов и свежих сколов. В качестве объекта исследования был выбран ряд образцов весьма своеобразных (цветных и черных) керитов, отобранных на одном из битумных месторождений в песчаниках. Их свойства приведены в табл. 1.

Цветные и черные кериты обычно образуют единые агрегаты, в которых они располагаются вполне закономерно. В агрегатах отсутствуют резкие границы между разновидностями и наблюдаются постепенные переходы между ними. Часто черный керит развивается по цветному в виде вторичных зон, свидетельствуя о наложенном характере окисления и повышении степени полимеризации битумного вещества.

Цветной неокисленный керит обнаруживает прекрасно выраженную полосатую структуру (рис. 1а), типичную для эластичных полимеров. Устанавливается удивительное сходство с эталонными микроснимками этой структуры, приведенными В. А. Каргиным и Г. Л. Слонимским (рис. 1б). Эта структура характерна для большей части вещества керита. Местами наблюдается постепенный переход полосатой структуры в микроглобулярную, имеющую небольшое развитие. Часто полосатая структура сильно нарушена, что проявляется в виде менее закономерного расположения отдельных полос друг относительно друга. Здесь отмечается сворачивание нарушенных полос в глобулы (рис. 1в).

В слабо окисленном керите, переходном от цветного к черному, в репликах с непротравленных поверхностей по рельефу различаются две разновидности микроучастков. Основу составляет первая разновидность битума с гладкой поверхностью (рис. 1г, 2) и резкими ступенями сколов. Вторая разновидность в виде изолированных участков характеризуется бугристой поверхностью без ступеней скалывания (рис. 1г, 1).

Основу керита, имеющего гладкую поверхность, составляет относительно однородная глобулярная структура. Местами отмечаются микроучастки с полосатой структурой, характерной для эластомеров. Наблюдается постепенный переход между обеими структурами. Кроме того, в микроглобулярной массе отмечаются сложные структурные постройки. Так, местами обнаруживается слияние микроглобул в более крупные

Таблица 1

Основные свойства керитов

Свойства	Цветной неокис- ленный керит	Переходный от цветного к черному, слабо окисленный	Черный окисленный	Черный сильно окисленный
Агрегатное состояние	Твердый (канифо- леподобный)	Твердый (углеподобный)		
Цвет	Темно-коричневый	Черный		
Цвет черты	Коричневый	Черный		
Излом	Раковистый	Неровный или раковистый		
Блеск	Стеклообразный	Полуметаллический		
Твердость	2,5—3	3—4		
Плотность	1,03—1,2	1,2—1,3	1,3—1,5	1,5—2,0
Люминесценция под у.ф. светом	Желтая или ко- ричневая	Не люминесцирует		
Растворимость в хло- роформе	Слабая	Не растворяется		
Горючесть	Легко загорается	Загорается с тру- дом	При нагревании тлеет	
Характер кокса	Вспученный	Слабо спекшийся	Порошковидный	
В проходящем свете:				
Прозрачность	Прозрачный	Полупрозрачный	Непрозрачный	
Цвет	Бурый	Темно-коричне- вый	Черный	
В отраженном свете:				
Отражательная способность	4—7		7—10	10—12
Цвет	Темно-серый	Серый	Светло-серый с корич- невым оттенком	
Анизотропия		Изотропный	Анизотроп- ный	
Влага гигроскопиче- ская	<1,0	1—3	3—8	>8
Углерод (C ^r), %	>85		80—85	<75
Водород (H ^r), %	>7		5—7	<5
(O + S + N) ^r , %	<5		5—15	>15
Деготь при сухой перегонке, %	>30	Мало		Нет

глобулы. Иногда наблюдаются не очень отчетливые элементы ориентировки скоплений глобул, указывающие на начало образования линейных структурных форм — фибрилл. В отдельных случаях образуются дендритовидные построения. Эти дендриты состоят из цепочек глобул, сложно ассоциирующих между собой. Размеры глобул в цепочках и в основной массе вещества близки. Керит, имеющий бугристую поверхность, характеризуется значительно более грубой структурой, основу которой составляют крупные, плотно упакованные глобулы.

В окисленном черном керите отмечаются также две разновидности структуры, различающиеся по рельефу (рис. 12). Основной битума, имеющего гладкую поверхность, является довольно однородная микроглобулярная масса. Часто в ней встречаются изолированные участки, характеризующиеся очень четкой полосатой структурой. Такие участки имеют правильную округлую форму (рис. 13). При малых увеличениях наблюдается довольно резкое отграничение этих участков от микроглобулярной массы вещества. Однако при более детальном изучении устанавливаются переходы между ними. Совершенство формы участков с полосатой структурой исключает возможность более позднего их образования по отношению к микроглобулярной структуре. В некоторых случаях отмечается разрушение полосатой структуры: полосы отрываются друг от друга и сворачиваются в глобулы. В микроглобулярной массе вещества часто воз-

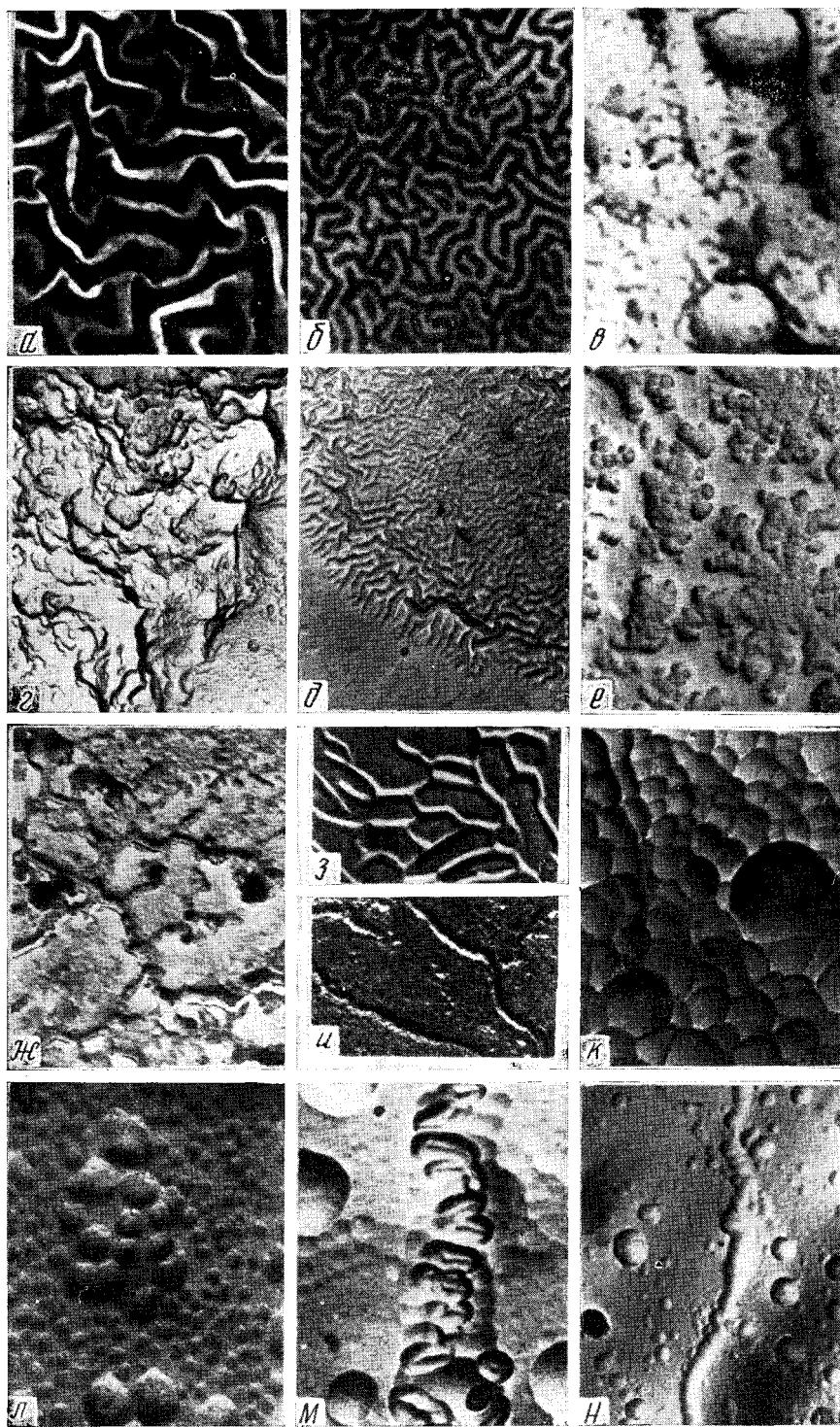


Рис. 1. Электронномикроскопические снимки керитов и полимеров. *а* — полосатая структура в неокисленном керите ($6000\times$); *б* — то же в бутадиенстирольном каучуке ($7000\times$); *в* — вторичные глобулы по полосатой структуре в цветном керите ($6000\times$); *г* — бугристые (1) и ровные (2) поверхности скола в слабо окисленном керите ($6000\times$); *д* — округлый участок с полосатой структурой в окисленном черном керите ($4000\times$); *е* — дендриты в нем же ($8000\times$); *ж* — фибриллы, переходящие в глобулы в нем же ($8000\times$); *з* — фибриллы в растворе полистиролсульфокислоты в жидком аммиаке ($37\,000\times$); *и* — то же в бутадиеновом каучуке ($28\,000\times$); *к* — глобулярная структура в сильно окисленном керите ($7500\times$); *л* — то же в полиарилате ($10\,000\times$); *м* — лентообразная структура в сильно окисленном керите ($3000\times$); *н* — фибрилла в нем же ($3000\times$). Рис. 1б, з, и, л — из (2)

никают и другие структурные осложнения. Особенно интересны сгустковые скопления небольших прямолинейных пачек или фибрилл, указывающие на начало зарождения сферолитов или дендритов. В других случаях отмечаются скопления дендритовых агрегатов, имеющих очень правильную звездчатую форму (рис. 1е). Каждый из таких дендритов представлен ассоциацией глобул. Вокруг микроучастка с дендритовой структурой устанавливается однородное глобулярное строение вещества. В некоторых случаях наблюдаются довольно развитые фибриллярные структуры, образующие сетки с весьма неправильными ячейками разных размеров (рис. 1ж), обнаруживающие сходство с фибриллами полимеров (рис. 1з, и). Отмечаются постепенные переходы таких структур в глобулярные. При этом обнаруживается, что толщина фибрилл примерно соответствует размерам глобул. Иногда устанавливается, что фибриллы состоят из цепочек глобул. Кроме того, глобулы участвуют в строении боковых ответвлений фибрилл.

Изолированных микроучастков битума второй разновидности, имеющие бугристую поверхность, довольно много. Для них характерна более грубая крупноглобулярная структура с деформацией и сшиванием глобул.

Основой строения сильно окисленного черного керита являются крупные глобулы. Они обычно образуют структуру плотной упаковки шаров (рис. 1к). Последняя к тому же осложнена тем, что многие глобулы деформированы и сшиты между собой, отличаясь этим от глобулярных структур полимеров (рис. 1л). Крупные глобулы иногда представляют собой ассоциацию сшитых и деформированных мелких глобул. В сильно окисленном керите изредка отмечаются образования линейных структур, среди которых намечается две разновидности (рис. 1, м, н). Одна из них имеет вид многократно изогнутой ленты; другая представлена фибриллоподобной полосой, образованной сшитыми между собой глобулами.

Как показано выше, в природных битумных веществах — керитах был обнаружен ряд надмолекулярных структур, характерных для искусственных полимеров. К таким структурам относятся глобулярные полосатые, фибриллярные, дендритовые и ленточные образования. Во всех керитах отмечаются две-три из перечисленных выше структур, связанные между собой постепенными переходами. В слабо окисленном керите по сравнению с неокисленным цветным керитом уменьшается количество полосатых структур и возрастает количество глобулярных образований. Далее, в более окисленных и полимеризованных керитах структурообразование идет по двум направлениям. Одно из них определяется возникновением сложных фибриллярных и дендритовых структур, обычно состоящих из глобул. Другое направление характеризуется образованием крупноглобулярных участков, в которых отмечается плотная упаковка деформированных и сшитых глобул и спорадическое слияние их в фибриллы.

Согласно В. А. Каргину и Г. Л. Слонимскому, полосатые структуры характерны для эластичных полимеров, а фибриллярные и дендритовые образования отмечаются в полимерных веществах, находящихся в стеклообразном состоянии. В большинстве исследованных керитов было установлено сонахождение обоих типов структур. Это дает основание считать, что данные вещества в процессе своего образования полностью или частично проходили стадию эластичного состояния, промежуточного между жидким (текущим) и стеклообразным физическим.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва

Поступило
7 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. П. Волярович, В. И. Суворов, А. А. Терентьев, Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электронной микроскопии, М., 1969. ² В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1967. ³ В. Г. Медков, Предисловие к кн. В. Н. Флоровской и др., Диагностика органич. веществ в горных породах и минералах магматич. и гидротермальн. происхождения, М., 1968.