

90°C. Битумоидные включения в барите однофазовые (битумные), двухфазовые (битумно-жидкие) и трехфазовые (битум, жидкость и газ) с различными соотношениями фаз.

Были исследованы образцы барита по простиранию кварц-баритовой жилы. Разница результатов температур гомогенизации в различных ее частях незначительная и составляет 2-4°C.

Методом охлаждения выявлено, что температура замерзания жидкой фазы включений происходит в пределах температур от -7 до -15°C, температура полного их плавления при -6 – -13°C. Судя по температуре эвтектического замерзания (-12 - -32°C) в составе растворов включений барита доминируют хлориды Na, K и Mg. Концентрация растворов включений колеблется от 10 до 19 вес. %.

Подводя итог вышеизложенного отметим, что размещение зоны оруденения в исследуемом объекте контролируется разрывным нарушениям. В вещественном составе руд преобладает кварц-баритовая ассоциация со значительным содержанием вкрапленников и гнезд галенита. Термобарогеохимические данные показали, что формирование всех разновидностей барита происходило близко одновременно при снижении температуры (255-185°C) из растворов хлоридно-магниево-калиево-натриевого состава.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ БАЛТИЙСКОГО ЯНТАРЯ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Е.А. Голубев, О.В. Ковалева

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Введение. Структурное изучение янтаря сталкивается с рядом трудностей в силу сложной органической природы этого минерального вещества (Савкевич, 1970). Коллоидно-полимерная природа янтаря и янтареподобных смол (Юшкин, 1973, Gold et al., 1999) определяет возможность характеризовать их как на молекулярном уровне строения, так и на надмолекулярном. Элементы молекулярной структуры янтарей описываются прежде всего на основе данных ИК и КР спектроскопии (Beck, 1986 Vavra, 2002). Возможности ИК-спектроскопии позволяют использовать ее данные для диагностики собственно янтарей и различения их от похожих янтареподобных смол. Именуемые в литературе данные, касающиеся изучения полимерной структуры янтаря и янтареподобных смол говорят о том, что визуализация субмикронных структурных элементов в янтарях является достаточно сложной задачей (Gold et al., 1999). Данные электронной микроскопии янтарей в основном используются для анализа форм, размеров и способов группирования пустот (Юшкин, 1973, Богдасаров, 2005), играющих существенную роль для степени прозрачности и цвета, которые в свою очередь являются важнейшими характеристиками янтаря как ювелирного и декоративного камня. Однозначных и конкретных описаний форм и элементов надмолекулярного строения янтарей, основанных на данных прямых наблюдений, не приводится. Электронно-микроскопическое изучение надмолекулярного строения балтийского янтаря (Польша) проводилось, например, при помощи методов механического и химического диспергирования вещества, в результате которого минимальная степень дисперсности вещества янтаря была оценена в 450 нм (Gold et al., 1999), также при помощи РЭМ в образцах янтаря из провинции Хихия (Китай) наблюдались эллипсоидальные частицы величиной 170–420 нм. В целом, для решения задачи полного описания надструктуры янтарей и ископаемых смол необходимо комплексное использование различных методов и изучения надмолекулярной структуры. Атомно-силовая микроскопия является одной из наиболее эффективных при исследовании надмолекулярного строения природных рентгеноаморфных веществ, в том числе сложных органических соединений (Голубев, Ковалева, 2005). В данной работе в комплексе с данными ИК-спектроскопии приводятся результаты исследования строения балтийского янтаря методом атомно-силовой микроскопии.

Материал. Материалом для исследования послужили зерна балтийского (Калининградская обл.) янтаря диаметром $\approx 5\div 10$ мм. Зерна прозрачные, цвет переходный от янтарно-желтого к лимонно-желтому.

Данные ИК-спектроскопии. Структурная диагностика образцов осуществлялась с использованием инфракрасной спектроскопии. Образцы янтарей тщательно измельчались (до порошкообразного состояния) и анализировались на ИК-спектрометре AVATAR360 FT-IR фирмы NICOLET Instruments (США) с приставкой МНПВО «NICOLET Smart MIRacle» фирмы «PIKE TECHNOLOGIES» (США) в диапазоне волновых чисел 4000–500 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Для снятия спектров образцы прикладывали к кристаллу ZnSe.

ИК-спектры изученных нами янтарей Балтики являются характерными для ранее изученных ИК-спектров янтарей, именуемых сукцинитами (Beck, 1986, Vavra, 2002, Юшкин, 1973). В спектрах присутствуют полосы поглощения в длинноволновой части спектра (между 1250 и 1110 см^{-1}), являющиеся, по мнению авторов вышеуказанных работ, диагностическими. Представляется важным, что, несмотря на сходные черты ИК-спектров с представленными в литературе, нами отмечено присутствие дополнительных полос поглощения. Присутствует слабая полоса при 1507 см^{-1} в результате симметричных колебаний COO^- групп. Совокупность полос при 810 и 890 см^{-1} (последняя полоса ранее была идентифицирована Н.П. Юшкиным, 1973) характерны для трехядерных соединений (антрацен и фенантрен), а очень интенсивная полоса при 772 см^{-1} характерна

для соединения с двумя конденсированными ядрами (нафталин, аценафтен). Полоса при 1219 см^{-1} отвечает колебаниям соединений $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{S}$ (серы очень активно участвует в процессах поликонденсации, сшивая полимерные цепи и фрагменты цепей). Полоса при 1027 см^{-1} объясняется несколькими перекрывающимися полосами колебаний связей С–О фенольных гидроксидов, S–O сульфоксидных групп.

Данные атомно-силовой микроскопии. Изображения поверхности были получены с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) ARIS3500 (Burleigh Instrument). Съемки проводились в комнатных условиях.

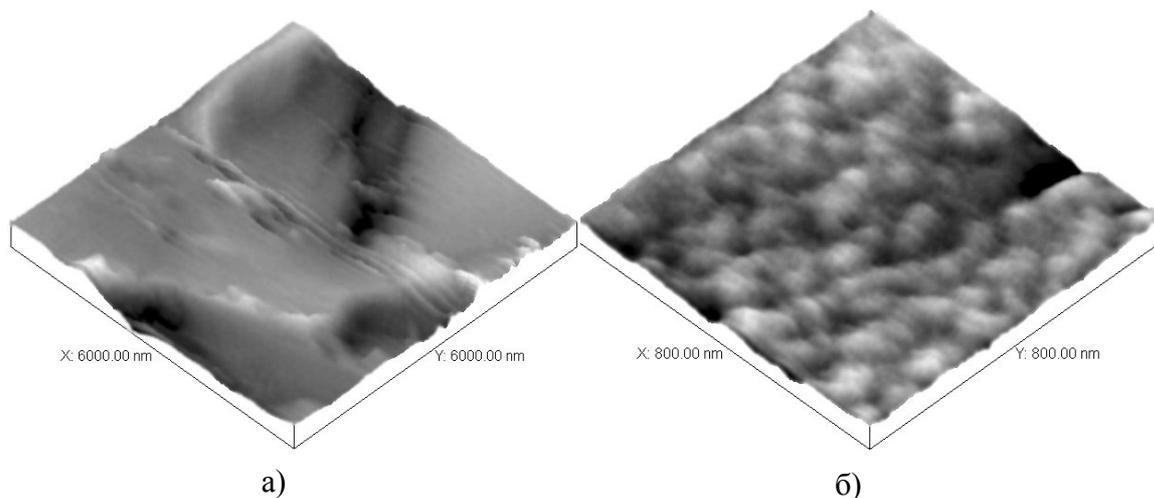


Рис. 1. АСМ-изображения надмолекулярного строения балтийского янтаря.

В контактном режиме атомно-силовой микроскопии не удалось получить удовлетворительные по качеству снимки на свежеосколотых поверхностях зерен балтийского янтаря. Изображения получались смазанными, поверхность практически не просматривалась. Наиболее вероятной причиной данной неудачи явилась адгезия между кончиком АСМ-зонда и вязкой смолистой составляющей вещества янтаря, которая затрудняет механический контакт зонда микроскопа с поверхностью.

Для улучшения свойств контакта между зондом и поверхностью образцы были помещены в вакуум (10^{-5} Торр) на один час. После вакуумного просушивания поверхности характеристики контакта зонда с поверхностью значительно улучшились, а на изображениях стала просматриваться морфология поверхности. Изображения поверхности сколов при размерах окон сканирования в десятки микрон по своему характеру схожи с аналогичными по степени увеличения электронно-микроскопическими снимками. На них представлена однородно-текстурированная поверхность с волнистым рельефом (рис. 1а). При получении ряда изображений удалось визуализировать нанорельефность поверхности, которая может быть проинтерпретирована как отражение глобулярно-волокнутого надмолекулярного строения янтаря (рис. 1б). В рамках данной интерпретации основой его надмолекулярного строения являются укороченные хаотично изогнутые “червеобразные” волокна с практически постоянным диаметром (70 нм) и длиной 300–500 нм. Их упаковка не очень плотная, между элементами надмолекулярной структуры наблюдаются поры. При этом характеристики контакта зонда с поверхностью стали близки к оптимальным, изображения получались очень четкими.

Таким образом, уже предварительные результаты зондомикроскопического изучения строения балтийского янтаря позволили описать морфологию и метрические характеристики составляющих его наноструктурных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

- Богдасаров М.А. Ископаемые смолы северной Евразии. Брест: Изд-во БрГУ. 175 с.
- Голубев Е.А., Ковалева О.В. Надмолекулярная микро- и наноструктурная упорядоченность в твердых углеродистых веществах // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества, СПб: Наука. 2005. С. 232–246.
- Савкевич С.С. Янтарь. Л.: Недра, 1970. 190 с.
- Юшкин Н.П. Янтарь арктических областей. Серия препринтов «Научные доклады», Коми филиал АН СССР. Вып. 7. 1973. 46 с.
- Beck C.W. Spectroscopic investigation of amber // Applied Spectroscopy Reviews. 22. 1986. Pp. 57–110.
- Gold D., Hazen B., Miller W., Colloidal and polymeric nature of fossil amber // Organic Geochemistry, 1999. V. 30. Pp. 971–983.
- Vavra N. Fossil resin (“amber”) from the Paleocene of Renardodden (E cape Lyell, west Spitsbergen, Svalbard) // Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg. 2002. Pp. 263–277.