



ИСКОПАЕМЫЕ СМОЛЫ: ДИАГНОСТИКА, КЛАССИФИКАЦИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ТЕРМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

О. В. Мартиросян¹, М. А. Богдасаров²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар;
olgakovaleva1977@mail.ru

²Брестский государственный университет, Брест, Беларусь

Изложены результаты изучения особенностей строения ископаемых смол, полученных с помощью метода ИК-спектроскопии. Разработаны научные критерии идентификации ископаемых смол, которые позволяют создавать теоретическую основу для понимания механизма образования ископаемых смол и их последующего метаморфизма в различных геологических обстановках. Представлена классификация аморфных ископаемых и современных смол.

Ключевые слова: *ископаемые смолы, янтарь, диагностика, классификация, инфракрасная спектрометрия, структурные особенности, термальный метаморфизм.*

FOSSIL RESINS: DIAGNOSTICS, CLASSIFICATION AND STRUCTURAL TRANSFORMATION UNDER THE THERMAL INFLUENCE

O. V. Martirosyan¹, M. A. Bogdasarov²

¹Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Brest state university, Brest, Belarus

IR analysis of fossil resin structural features has been presented. The scientific criteria of the fossil resins identification were developed. They allow to create a theoretical basis for the formation mechanism of fossil resins and their subsequent metamorphism in various geological environments. The classification of amorphous fossil and modern resins are presented.

Keywords: *fossil resin, amber, diagnostics, classification, infrared spectrometry, structural features, thermal metamorphism.*

Исследователи давно пришли к выводу, что только сравнение ископаемых и современных смол поможет в изучении их структуры и идентификации, поскольку характеристические параметры, такие как удельный вес, плотность, показатель преломления или растворимость в различных растворителях, температура плавления и размягчения, не достаточно специфичны для ископаемых смол. Инфракрасная спектроскопия наиболее востребована как для исследования ряда тонких деталей их строения, так и для диагностики этих объектов [1, 4, 9, 20].

В настоящее время известно более 100 разновидностей ископаемых смол, однако степень их изученности с помощью метода ИК-спектроскопии неравномерна. В основном большое количество публикаций посвящено изучению структуры и идентификации сукцинита [1, 9, 13, 16, 19, 20, 22], имеющего важное практическое значение как сырьё для ювелирной промышленности. Есть работы, связанные с изучением структурных особенностей других ископаемых смол, таких как румэнит, геданит, глессит, ре-

тинит, валховит [2, 3, 10, 17, 20, 21]. Существуют исследования, в которых приводятся ИК-спектры ископаемых смол без детального описания [20, 23]. Тем не менее среди обширной научной литературы, посвященной ископаемым смолам, редко встречаются работы, в которых сделан системный анализ, сравнение и обобщение спектроскопических характеристик большого разнообразия видов ископаемых смол, имеющих различный генезис, с целью дальнейшей их диагностики. Указанные обстоятельства побудили нас провести ревизию данных ИК-спектроскопии, как полученных нами, так и имеющихся в различных литературных источниках, с целью обобщения информации об особенностях их строения и разработки научных принципов диагностики ископаемых смол. Кроме того, такая информация была бы полезна при разработке их структурно-генетической классификации, поскольку до сих пор общепризнанной классификации растительных смол нет.

Ярким подтверждением трудности создания классификации смол только по их свойствам является ра-

бота Н. А. Орлова и В. А. Успенского «Минералогия каустобиолитов» [8], которые выделили более 30 видов ископаемых смол, отличающихся от сукцинита по физическим свойствам и химическому составу. Согласно этой классификации класс смол подразделяется на два подкласса: янтареподобные «аморфные смолы» и «кристаллические смолы». Первый подкласс подразделяется на 2 отдела: смолы типа янтаря и бензоэ. Первый отдел разбит на 6 семейств: копалиты (копалы, амбрит, букарамангит, кёфлахит и др.), сукциниты (сукцинит, бирмит, делятинит, сидарит, крантцит), ретиниты (ретинит, глессит, геданит, валховит и др.), шрауфиты (шрауфит, симетит, иксолит и др.), пироретиты (беккерит, стантинит, пироретин, антракоксен), тиоретиниты (кисцеллит, тринкерит, айкаит, телегдит, румэнит). Второй отдел состоит из смол типа бензоэ (зигбургит, ньюджерсит, зуосмит). Подкласс «кристаллических смол» состоит из трех групп: фластафтитов (кристаллы терпингидрата), ксилоретинов, фихтелитов. Однако авторы сами отмечают, что построенная ими классификация несколько искусствен-



на, поскольку «внутри семейств часто наблюдаются резкие отклонения признаков и встречаются виды с расплывчатым промежуточным характером», это «объясняется частью несовершенством и известной искусственностью классификации, а частью очень слабой изученностью ископаемых смол вообще» [8, с. 45]. Однако очень долгое время эта классификация была практически единственной.

Одна из последних классификаций ископаемых смол, предложенная К. Б. Андерсеном с соавторами [14, 15], основана на их структурных особенностях. В ней ископаемые смолы разделены на пять классов. К I классу отнесены ископаемые смолы с преобладающим лабдановым скелетом (сукцинит, гедано-сукцинит, румэнит, геданит, копалы). Смолы II и III классов имеют кадиненовый

(кранцит) и стирольный скелеты (зигбургит, ньюджерсит). Смолы IV и V классов не содержат полимерных структур, IV класс образуют ископаемые смолы, имеющие цедреновый скелет (валховит), а V — смолы, имеющие абиетиновый и пимаровый скелеты (ретинит).

Зачастую широкий спектр видов ископаемых смол объясняется различиями в вещественном составе исходных живиц [11], из которых они произошли, и в незначительной мере изменениями, которые испытывает захороненное органическое вещество в течение геологического времени под действием температуры и давления [1, 10]. Поэтому термическое воздействие на ископаемые смолы долгое время оставалось без должного внимания. Нагревание ископаемых смол (в основном сук-

цинита) велось в ювелирных целях для облагораживания их внешнего вида. Только в последние годы появились результаты единичных экспериментов по изучению влияния температуры (100 °С, в течение 35 дней) на структуру ископаемых смол [22], а именно только одной разновидности — прозрачного сукцинита бледно-желтого цвета. Установлено, что образцы сукцинита изменяли свой цвет до коричневого, но, по данным ИК-спектроскопии и электронной микроскопии, изменения их молекулярной структуры не обнаружены.

Таким образом, экспериментальные исследования структурных преобразований, происходящих при нагревании ископаемых смол различного генезиса в широком температурном интервале, не проводились. Получение таких данных позволит

Таблица 1

Исследуемые образцы ископаемых смол и живицы современных хвойных деревьев

Проявление	Возраст	Проявление	Возраст	Разновидность по ИКС, количество образцов
Гатча-Осово, Микашевичи, Беларусь	Q	Антополь, Беларусь	Pg ₃	Сукцинит, 50
Клецк, Беларусь	Археологический	Биттерфильд, Германия	Pg ₃ -N ₁	
Большие Болота, Беларусь	Q	Клесов, Украина	Pg ₂₋₃	
Нивецк, Вольное, Украина	Pg ₂₋₃	Пальменикенское, Калининград	Pg ₂	
Хлапово, Польша	Pg ₂	Новые Петровцы, Украина,	Pg ₂₋₃	
Клесов, Украина	Pg ₂₋₃			Гедано-сукцинит, 2
Романиха, Хатанга	K ₂	Жданиха, Хатанга	K ₂	Ретинит, 34
Амдерма (Песчаное), Пай-Хой	Q	Тиммердях-Хая, Якутия	K ₂	
Нижняя Агапа, Усть-Енисейск	K ₂	Стародубское, Сахалин	Pg ₂	
Байкура-Неру, Таймыр	K ₂	Уголяк, Хатанга	K ₂	
Булун, Хатанга	K ₂	Опока-Хая, Якутия	K ₂	
Кресты, Хатанга	K ₁	Лямпущка, Хатанга	K ₂	
Найба, Сахалин	Pg ₁			
Тастах, Якутия,	Pg ₂₋₃	Артем, Приморье	Pg ₂₋₃	Геданит, 12
Янтардах, Хатанга,	K ₂	Аркагала, Магадан	K ₂	
Стародубское, Сахалин	Pg ₂	Найба, Сахалин	Pg ₂	
Стародубское, Сахалин	Pg ₂	Кудзи, Япония	K ₂	Румэнит, 7
Найба, Сахалин,	Pg ₁	Липовцы, Приморье	K ₂	
Айтаг, Нагорный Карабах	K ₂	Чоши, Япония	K ₁	Бирмит, 2
Мьянма	Ng ₁			
Ани (Агджакенд), Нагорный Карабах	K ₂	Коти (Шаваршаван), Армения	K ₂	Валховит, 4
Образцы из Музея Земли в Варшаве				Кранцит, 2
Образцы из Музея Земли в Варшаве		Саравак (Малайзия)	N ₁	Глэссит, 2
Австралия, Образцы из Музея Земли в Варшаве		Колумбия, Образцы из ПИН РАН		Копал, 4
Мадагаскар	Q	Мьянма	K	
Pinus silvestris		Pinus sibirica?		Живица современных хвойных, 8
Pinus banksiana, Приморье		Pinus stankeviczi		
Cupressus lusitanica		Pinus pallasiana, Приморье		
Pinus sibirica, Приморье		Picea ajanensis, Приморье		

Примечание. Автор коллекции М. А. Богдасаров

подойти к пониманию причин и механизмов образования некоторых ископаемых смол, поскольку вопросы их генезиса до сих пор дискуссионны. С. С. Савкевич предполагал, что геданит может трансформироваться в сукцинит, а затем в румэнит [9, 10]. О возможности последнего перехода свидетельствуют геологические данные [11, 18]. Известно, что трансформация сукцинита в румэнит могла быть вызвана повышением температуры и давления, которые были связаны с процессами горообразования, так как отложения, вмещающие румэнит, часто смяты в складки [4]. Однако такого рода трансформации экспериментально не подтверждены.

Материалы, методы и методика эксперимента

Объектами исследования стали 16 видов ископаемых и современных смол (табл. 1). Для получения информации об особенностях их строения, а также исследования их структурных преобразований, возникающих при термальном воздействии, применялась ИК-спектроскопия. ИК-спектры поглощения изученных образцов получены при следующих условиях: образцы перетирались с бромидом калия, при помощи пресса изготавлива-

лись таблетки, которые исследовали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-801» фирмы «Люмэкс-Сибирь» (Россия) в диапазоне 4000–500 см⁻¹, с разрешением 4 см⁻¹, числом сканирований 32. Образцы ископаемых смол нагревали в муфельной печи. Температура нагревания ископаемых смол была выбрана на основании данных ДТА [5]. Многие из изученных ископаемых смол размягчаются при 100 °С, плавятся при 300–340 °С и полностью выгорают при 500 °С. Поэтому выбраны температуры, в которых протекают основные их стадии деградации: после размягчения — 105 °С, до плавления 270 и 300 °С и после плавления, но до главной стадии их выгорания — 450 °С. Температура 270 °С была выбрана только для сукцинита, поскольку переход расплавленной янтарной кислоты в янтарный ангидрид заканчивается при 270 °С. Продолжительность нагревания уменьшалась с увеличением температуры от 3 ч при 105 °С, 270 °С, до 30 мин. при 300 °С и до 15 мин. при 450 °С.

Результаты и обсуждение

Ранее было установлено, что инфракрасные спектры поглощения дают информацию о наличии и соотношении разных структурных эле-

ментов в ископаемых смолах, которые, по современным представлениям, сложены набором большого числа полимерных органических молекул [3, 6, 9, 14, 15, 20]. На основании полученных нами данных для изученных 16 видов ископаемых и современных смол были выделены 12 специфических фрагментов их структуры, которые сведены в таблицу диагностики ископаемых смол по особенностям их ИК-спектров (табл. 2). Такими специфичными фрагментами являются: соотношение связей С=О и С–О карбоновых кислот и их сложных эфиров, связей С–О первичных, вторичных спиртов, связей типа R₁R₂C=CH₂, >C=CH в цикле, R₁R₂C=CHR₃, HC=CH (цис-конфигурация), HC=CH (цис), замещенные метилом в α-положении и эфирной группой (HC=CH-COOR), –O–O–перекисей. Заметим, что ряд ископаемых смол на ИК-спектрах имеют полосы поглощения ароматических связей С=C (1600 см⁻¹), а для ряда других подобные полосы не характерны. Это является отличительным критерием для подразделения ископаемых смол на хрупкие и вязкие.

По нашему мнению, классификация растительных смол должна: 1) наметить их генетические линии и 2) служить рабочим аппаратом для дальнейших исследований,

Таблица 2

Главные различия некоторых видов ископаемых смол и живицы по данным ИК-спектроскопии (составлена О. В. Мартиросян)

Ископаемая смола	Характеристика полос поглощения, волновое число, см ⁻¹											Источники	
	C=O кислот / C=O эфиров	C–O кислот / C–O эфиров	C–O эфиров, вторичных спиртов	C–O первичных спиртов	C=C ароматического скелета	O–O перекисей	R ₁ R ₂ C=CH ₂	SH=CH-COOR (цис)	>C=CH в цикле	R ₁ R ₂ C=CHR ₃	SH=CH (цис) замещенные метилом в α-положении		SH=CH (цис)
Гедано-сукцинит	1700<1730	1250сл<1160	–	–	–	–	888 ср	–	–	–	–	–	[5, 6, 20]
Сукцинит	1700<1730	1250 пл<1160	–	–	–	–	888 с	–	–	–	–	–	[5, 6, 9, 16, 20]
Румэнит	1700<1730	1250сл<1160	–	–	–	–	888 сл	–	814	–	–	–	[3, 5, 6, 20]
Бирмит	1700>1730	1250<1160	–	–	–	–	888 сл	–	814	–	–	–	[5, 6, 20]
Шрауфит	1700<1730	1250>1160	–	–	–	890	888сл	–	814	–	–	–	[20]
Симетит	1700<1730	1250>1160	–	1040	–	890	–	–	814	–	–	–	[20]
Беккерит	1700<1730	1250<1160	1085	1040	–	890	–	–	814	–	–	–	[20]
Стангинит	1700<1730	1250<1160	1085	1040	–	890	–	–	–	–	–	–	[20]
Геданит	1700>1730	1250≈1160	1085	–	1600	–	888 с	–	–	792	–	–	[1, 5, 6, 20]
Глэссит	1700	1250≈1160	–	1040	1600	–	888	–	–	792	–	–	[6, 20]
Ретинит	1700>1730	1250≈1160	1085	–	1600	–	888 сл	–	–	792	–	–	[1, 5, 6, 12, 20]
Валховит	1700>1730	1250≈1160	–	–	1600	–	–	–	–	792	–	–	[6, 20]
Копалы	1700>1730	1250>1160	–	1040	1600	–	888	824	–	–	750с	700 с	[6, 17]
Кранцит	1704>1730	1250<1160	1085	–	1600	–	–	825	–	–	750с	700с	[6, 20]
Зигбургит	1700	1250>1160	1085	–	1600	–	888 с	824	–	–	750с	–	[20, 21]
Живица	1700	1250>1160	–	–	1600	–	888	824	–	–	–	700	[6, 20]

Примечание. Интенсивность полос: с — сильная, ср — средняя, сл — слабая



т. е. для диагностики конкретных видов смол. С помощью данных ИК-спектроскопии ископаемых смол (табл. 2), которые могут использоваться в качестве их надежной диагностики, нами были выделены три отдела аморфных смол: янтареподобные, ретинитоподобные и «незрелые», а предложена их классификация (табл. 3). В ней впервые наряду с химическим составом, строением и физическими свойствами [8, 14, 15] ископаемых смол учитываются условия фоссилизации смол [3, 9, 10] и данные ИК-спектроскопии. К отделу так называемых янтареподобных смол нами отнесены: гедано-сукцинит, сукцинит, румэнит, бирмит, шрауфит, симетит, беккерит, стантинит. Общим для них является вязкость, они содержат янтарную кислоту и имеют полимерную структуру на основе лабданового скелета с регулярной конфигурацией. Как правило, они встречаются совместно с сукцинитом. По данным ИК-спектроскопии их можно разделить на две группы. Первая образует от-

дельное семейство сукцинита, куда входит собственно сукцинит и гедано-сукцинит. Они встречаются всегда в переотложенном состоянии, вне связи с буроугольными залежами, как правило в глауконитово-кварцевых песках и глинах. По спектроскопическим данным, характерным для них является наличие «балтийского зубца», состоящего в присутствии широкого плеча при 1250 см⁻¹, обусловленного поглощением связью С–О карбоновых кислот в сочетании с острым пиком при 1160 см⁻¹, характерным для связей С–О сложных эфиров.

Следует заметить, что гедано-сукцинит, названный О. Гельмом «гнилым янтарём», микроскопически не отличается от сукцинита, однако, по данным ИК-спектроскопии, он отличается от него более ярко выраженной полосой поглощения группы С–О карбоновых кислот в «балтийском зубце», но интенсивность экзоциклических непредельных связей типа С=СН₂ у него слабее, чем у сукцинита.

Вторая группа, представляющая собой продукты глубокого изменения смоляного вещества, образует два семейства, различных по характеру преобразований: 1) семейство румэнита (куда входит румэнит и бирмит, встречающиеся в зоне орогенеза, где такие факторы, как давление и температура, проявлялись в полной мере [3], и 2) семейство окисленных смол, куда относятся шрауфит, симетит, беккерит, стантинит — смолы, богатые кислородом, содержание которого достигает 25 %. Эти смолы показывают следы сильного выветривания. Окраска меняется от красно-бурой до буро-черной и черной [8]. Общим для этих двух семейств является наличие связей >С=СН в цикле, при этом окисленные смолы на ИК-спектрах имеют перекисные связи —О—О—.

На основании данных ИК-спектроскопии, приведенных в таблице 2, можно наметить ряды переходов ископаемых смол, образование которых обусловлено различным воздействием геохимической

Таблица 3

Классификация аморфных растительных смол

Класс	Подкласс**	Отдел*	Семейство*	Виды**	Условия фоссилизации**	**Степень твердости	**Содержание янтарной кислоты, %	Основные химические составляющие ***		Конституционные признаки по данным ИК-спектроскопии *		
								Полимеры	Не полимеры			
СМОЛЫ	Аморфные	Янтареподобные	Сукцинита	Гедано-сукцинит	Автоокисление и преобразование в морской глауконит-содержащей среде	Вязкие	1.13—1.70	Полимеры	Лабдановый скелет с регулярной конфигурацией	«Балтийский зубец»		
				Сукцинит			3—8					
			Румэнита	Румэнит	Метаморфизм		1—3					
				Бирмит			2					
			Окисисмолы	Шрауфит	Выветривание		следы					
				Симетит								
		Беккерит										
		Ретинитоподобные	Ретинита	Геданит	Авторедукция	Хрупкие	Не содержат	Не полимеры	Цедреновый скелет	R ₁ R ₂ C=CH R ₃		
				Глессит								
				Валховит								
		«Незрелые»	Ретинит	Автоокисление	Живица			Хрупкие	Не содержат	Полимеры	Абиетиновый и пимаровый скелеты	СН=СН (цис), СН=СН-COOR (цис)
			Терпентины									
Бензоэ												
Копалита	Копалы	Кранцит							Полистереновый скелет			
											Лабдановый скелет с энантио-конфигурацией	
									Кадиленовый скелет			

Примечание. Составлена по данным О. В. Мартиросян [*] с добавлением данных: 8[**], 14, 15[***]



обстановки: аэробной на стадии диagenеза для гедано-сукцинита и сукцинита, температуры и давления на стадии катагенеза для перехода сукцинит — румэнит, кислорода и воды на стадии гипергенеза для ряда румэнит — шрауфит — симметит — бекерит — стантиенит.

Предположения о существовании ряда сукцинит — румэнит — шрауфит были выдвинуты ранее [10]. На стадии диагенеза образование ископаемых смол семейства янтаря (гедано-сукцинит, сукцинит) происходит преимущественно в морской глауконитсодержащей среде. В них происходят химические превращения ископаемой живицы, сопровождающиеся появлением в ней разных кислородных соединений, в основном эфиров карбоновых кислот, в том числе янтарной кислоты и ее эфиров. В процессе субаэриального диагенеза в смоле начинается формирование пространственного полимерного каркаса, благодаря возникновению в макромолекуле ряда кислородных связей. Далее попадание смол типа сукцинита в условия с повышенными температурами и давлением вызывает перестройку полимерного каркаса, которая выражается в уменьшении двойных экзоциклических связей и образовании непределельных связей в цикле. При гипергенном окислении ископаемых смол строение пространственного каркаса эволюционирует за счет увеличения числа связей типа —O—O— с образованием перекисей, гидроперекисей, а также связей ОН. Вследствие этого возрастает содержание кислорода, убывает содержание углерода и водорода, повышается хрупкость. Известно, что подобные превращения румэнита приводят к образованию шрауфита, как показывает сравнение его образцов с окисленной зоной образцов румэнита [4].

Второй отдел ископаемых смол образуют ретинитоподобные смолы, которые составляют одно семейство ретинита, куда входят геданит, глессит, ретинит, валховит. Это хрупкие смолы, встречающиеся непосредственно в бурогольных залежах. Янтарную кислоту не содержат. Геданит и глессит, в отличие от ретинита и валховита, имеют полимерную структуру лабдановых кислот. При этом ретинит состоит из углеводородов, имеющих абиетиновый и пимаровый скелеты, а валхо-

вит — цедреновый скелет. Однако характерным для них является наличие в их ИК-спектрах непределельных связей типа $R_1R_2C=CHR_3$ и то, что полосы, составляющие «балтийский зубец», имеют одинаковую интенсивность. Несмотря на совместное нахождение с сукцинитом, хрупкость геданита и глессита, а также отсутствие в них янтарной кислоты позволили отнести их к этому отделу. Отличие янтареподобных вязких смол от ретинитоподобных (хрупких) можно объяснить особенностями условий fossilization смолистого вещества, в результате которых они образовались [3, 7, 9].

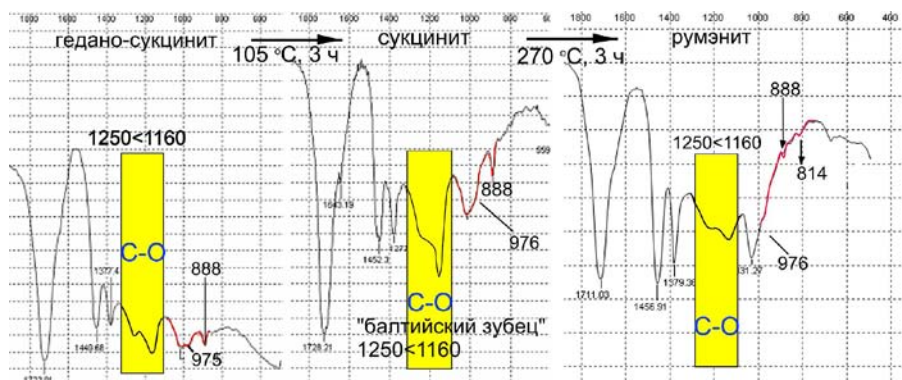
Третий отдел составляют копалы, кранцит, зигбургит, встречающиеся обычно непосредственно в бурогольных залежах, и живица современных хвойных деревьев. По своим физическим свойствам (легкоплавкость, растворимость в хлороформе и сероуглероде и нерастворимость в других органических растворителях) относятся к неглубоко измененным «незрелым» смолам. Они имеют в своей структуре довольно значительное содержание связей $C=C$ с цис-конфигурацией при двойной связи, замещенные как эфирными группами $C=C-COOR$, так и метилом в α -положении. Эти связи отсутствуют в других ископаемых смолах. Подобные связи характерны для коричной кислоты, которая была выделена при дистилляции зигбургита [8]. Однако их химическая составляющая различна. Копалы имеют скелет из лабдановых дитерпенов с энантио-конфигурацией, у кранцита и зигбургита кадиненовый и стирольный скелеты, а живица современных хвойных имеет абиетиновый и пимаровый скелеты. Отметим, что отнесенный в эту группу мягкий, эластичный кранцит при нагревании до $100^\circ C$ становится хрупким.

Согласно данным ИК-спектроскопии, при нагревании до 105 и $300^\circ C$ в течение 3 часов геданиты по своим спектроскопическим характеристикам не стали похожи на гедано-сукцинит. Однако, на наш взгляд, этого и не должно было быть, поскольку условия fossilization смолистого вещества, при которых образовался хрупкий геданит, привели к комплексу свойств, отличных от вязких смол, к которым относится гедано-сукцинит [1,

4, 7, 9]. При этом заметим, что прогретые при $300^\circ C$ в течение 30 мин. геданиты становятся схожи с прогретыми при таких же условиях ретинитами, отличаясь лишь соотношением связей $C=O$ в сложноэфирных группах и карбоновых кислотах, которое у геданитов после прогрева становится как у вязких ископаемых смол ($1700 < 1730$), в то время как для ретинитов оно остается неизменным. Это косвенно доказывает, что ретинит и геданит, несмотря на различное химическое строение, относятся к одному семейству ископаемых смол.

Что касается гедано-сукцинита, то его условия fossilization были близки к условиям образования сукцинита [9]. Установлено, что термическое воздействие при $105^\circ C$ в течение 3 часов на гедано-сукцинит привело к увеличению содержания сложных эфиров и уменьшению содержания связей $C=O$ карбоновых кислот. Это выражается в появлении так называемого «балтийского зубца» на их ИК-спектрах. Увеличивается интенсивность непределельных связей типа $R_1R_2C=CH_2$. Полученный продукт по спектроскопическим характеристикам стал похож на природный сукцинит (см. рисунок).

Воздействие на сукцинит температуры $105^\circ C$ в течение 3 часов не приводит к изменению характера ИК-кривых, тогда как нагревание до $270^\circ C$ в течение 3 часов приводит к существенной модификации его первоначальной структуры, а именно появлению связей $>C=CH$ в цикле при одновременном уменьшении интенсивности связей типа $R_1R_2C=CH_2$ и связей $C=O$ в эфирах. Спектроскопические характеристики показывают, что полученное при таком нагревании сукцинита вещество становится схоже с румэнитом (см. рисунок). Сокращение доли непределельных связей типа $R_1R_2C=CH_2$ в строении макромолекулы румэнита, полученного в эксперименте, вероятно, обусловлено процессом дегидрогенизации двойных экзоциклических связей с образованием именно связей $>C=CH$ в цикле. Следовательно, румэнит действительно представляет собой продукт эволюции сукцинита, что подтверждается также идентичностью кривых ДТА этих смол и меньшим по сравнению с сукцинитом содержанием янтарной кислоты в продуктах сухой перегонки румэнита [5].



Изменения молекулярной структуры вязких ископаемых смол при нагревании

Прогретые при 105, 300 °С румэ-ниты не обнаруживают сходства ни с одним из известных ИК-спектров ископаемых смол.

Установлено, что в процессе нагревания при высоких температурах (450 °С) происходит образование ароматических структур (полосы при 1600, 1513 см⁻¹) в сукцини-тах, гедано-сукцини-тах и румэни-тах и увеличение их содержания в хрупких смолах — ретинитах и геданитах. Это можно объяснить тем, что изначально присутствующие в смолах в значительных количествах поли-метилены преобразуются именно в ароматические углеводороды, благодаря тому что они при распаде образуют дивинил, который в дальнейшем переходит в ароматические соединения.

Заключение

С помощью ИК-спектроскопии для изученных 16 видов ископаемых и современных смол выявлены 12 фрагментов их структуры, которые могут использоваться в качестве их надежной диагностики. Экспериментально установлено, что хрупкие смолы типа геданита (равно как и другие хрупкие смолы, к примеру ретинит), не прошедшие определенную стадию своего развития в аэробных условиях, попав в условия воздействия высоких давлений и температур, изменялись, но природа этих изменений была иной, и они не могли преобразоваться в вязкие смолы типа гедано-сукцинит или сукцинит. При этом ископаемая смола, прошедшая продолжительную стадию своего развития в аэробных условиях, может подвергаться такой структурной перестройке, которая при повышении температуры приводит достаточно окислен-

ные смолы, такие как гедано-сукцинит, к трансформации сначала в сукцинит (105 °С, 3 ч), а затем в румэнит (270 °С, 3 ч). Таким образом, экспериментально подтверждено существование генетического ряда: гедано-сукцинит → сукцинит → румэнит, обусловленного термическими процессами.

Работа поддержана программой фундаментальных исследований РАН (проект 12-П-5-1011).

Литература

1. Богдасаров М. А. Ископаемые смолы Северной Евразии. Брест: БрГУ, 2005. 180 с.
2. Богдасаров М. А., Богдасаров А. А., Мартиросян О. В. Инфракрасная спектроскопия ископаемых смол из меловых отложений Болгарии // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 4. С. 15–17.
3. Богдасаров М. А. Ископаемые смолы Северной Евразии : автореф. дис. ... докт. геол.-минерал. наук / Белорус. науч.-исслед. геологоразведоч. ин-т. Минск, 2009. 46 с.
4. Богдасаров М. А. Проблема образования янтаря и других ископаемых смол // Геол.-минерал. вісн. Криворіз. техн. ун-ту. 2006. № 2 (16). С. 18–26.
5. Богдасаров М. А., Бушнев Д. А., Голубев Е. А., Ковалева (Мартиросян) О. В., Шанина С. Н. Янтарь и янтареподобные ископаемые смолы Евразии. Статья 1. Инфракрасная спектроскопия, дифференциальный термический анализ // Изв. вузов. Геология и разведка. 2008. № 4. С. 23–30.
6. Мартиросян О. В. Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералов и минералоидов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 241 с.
7. Мауц В. М. От живицы-смолы хвойных до янтаря-сукцинита // Вісник Національного науково-природничого музею. 2010. № 8. С. 135–142.
8. Орлов Н. А., Успенский В. А. Минералогия каустобиолитов. М.; Л.: АН СССР, 1936. 198 с.
9. Савкевич

10. Савкевич С. С. Новое в минералогическом изучении янтаря и некоторых других ископаемых смол // Самоцветы: Материалы XI съезда Междунар. минерал. ассоц. (Новосибирск, 4–10 сент. 1978 г.) / Междунар. минерал. ассоц., Всесоюз. минерал. о-во. Л., 1980. С. 17–28.
11. Трофимов В. С. Янтарь. М.: Недра, 1974. 184 с.
12. Юшкин Н. П. Янтарь арктических областей. Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1973. 45 с.
13. Alekseeva A., Samarina L. A. The question of the chemical structure of amber // Chemistry of Natural Compounds. 1968. V. 2. № 6. P. 351–356.
14. Anderson K. B., Crelling J. C. Introduction to Amber, Resinite and Fossil Resins // ACS Symposium Series. 1995. Vol. 617. P. 170–192.
15. Anderson K. B., Winans R. E., Botto R. E. The nature and fate of natural resins in the geosphere — II. Identification, classification and nomenclature of resinites // Organic Geochemistry. 1992. Vol. 18. № 6. P. 829–841.
16. Beck C. W., Wilbur E., Meret S. Infrared spectra and the origin of amber // Nature. 1964. V. 201. P. 256–257.
17. Cunningham A., Gay I. D., Oehlschlanger A. C., Langenheim J. H. 13C NMR and IR analyses of the structure, aging and botanical origin of Dominican and Mexican ambers // Phytochemistry. 1983. V. 22. P. 965–968.
18. Dahms P. Über rumenit und succinit // Schrift Naturforsch Gesellsch Danzig. Neue Folge. 1908. V. 12 (2). P. 1–30.
19. Hummel D. O., School L. Infrared analysis of polymers resin and additives / An Atlas. N. Y., L.; Sydney; Toronto, 1969. V. 1. Pt. 2.
20. Kosmowska-Ceranowicz B. Succinite and some other fossil resins in Poland and Europe (deposits, finds, features and differences in IRS) // Estudios del Museo de ciencias naturales de Alava. 1999. Vol. 14, № 2. P. 73–117.
21. Langenheim J. H., Beck C. W. Catalogue of infrared spectra of fossil resin (ambers) in North and South America // Botanical Museum Leaflet. Harvard University, Cambridge, 1968. V. 22 (3). P. 65–120.
22. Shashoua Y. Degradation and inhibitive conservation of Baltic amber in museum collections // Department of conservation the National Museum of Denmark. 2002. 44 p.
23. Virgolici M., Petrovicu I., Teodor E. D., Litescu S. C., Manea M. M., Medvedovici A., Ponta C. C. TD/CGC/MS and FT-IR characterization of archaeological amber artefacts from Romanian collections (Roman age) // Abstracts of the 4th MASC Meeting. 2009.

Рецензент академик НАН
Белоруси А. В. Матвеев