

М.А. Богдасаров, О.В. Мартиросян

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ МЕЗОЗОЙСКИХ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ

В работе изложены результаты изучения особенностей строения и состава янтаря и янтареподобных ископаемых смол проявлений мезозойского возраста северной части Евразии по данным инфракрасной спектроскопии. Анализ полученных данных дает возможность идентифицировать исследуемые смолы вплоть до определения вида, что позволяет вплотную приблизиться к пониманию механизмов их образования и созданию современной классификации ископаемых смол.

При изучении природных скоплений ископаемых смол, а также их археологических находок и музейных коллекций инфракрасная спектроскопия наиболее востребована для целей идентификации и сравнения географически и стратиграфически различных образцов смол. Свидетельством интереса к методу являются разнообразные литературные источники, на основании которых нами устанавливалась природа соответствующих полос поглощения в спектрах исследуемых образцов. Среди них отметим такие, как каталог инфракрасной спектроскопии ископаемых смол Америки [1], атлас инфракрасного анализа полимеров, смол и примесей [2], данные сравнительного изучения различных смол [3; 4]. Однако по-прежнему хорошо изученным можно считать только прибалтийский сукцинит, в то время как большинство видов янтареподобных ископаемых смол остаются исследованными совершенно недостаточно [5].

На ИК-спектрах всех изученных нами образцов из мезозойских отложений северной части Евразии отмечаются характерные для ископаемых смол полосы поглощения различных функциональных групп. Отмечается присутствие полос поглощения ($3\ 560$, $3\ 453$, $3\ 419\ \text{см}^{-1}$) валентных колебаний свободной группы —OH карбоксила, слабой уширенной полосы при $3\ 133\ \text{см}^{-1}$ поглощения группы —OH димеров карбоновых кислот, валентных колебаний ($2\ 750$, $2\ 650\ \text{см}^{-1}$) связанной группы OH карбоксила. Полосы при $2\ 935$, $2\ 866$, $2\ 840\ \text{см}^{-1}$ характерны для валентных асимметричных и симметричных колебаний алифатических —CH_2 и —CH_3 групп. Дуплет при $1\ 730$ и $1\ 700\ \text{см}^{-1}$ относят к колебаниям групп C=O дикарбоновых кислот, причем часто наблюдающаяся рядом с ними полоса в виде плеча при $1\ 640\ \text{см}^{-1}$ характерна для C=O групп, которые имеют сопряжение с группой C=C ароматического или циклического радикала. Полоса при $1\ 458\ \text{см}^{-1}$ характерна для колебаний скелета ароматических соединений, но эта полоса перекрывается сильной полосой деформационных колебаний групп =CH_2 , находящихся рядом с карбонильной группой. Часто при $1\ 370\ \text{см}^{-1}$ полоса возникает в результате колебаний группы C—O , которая тесно связана с плоскостными деформационными колебаниями группы OH . Полосы в областях $1\ 228\text{—}1\ 275$ и $1\ 150\text{—}1\ 185\ \text{см}^{-1}$ можно отнести к одной из форм деформационных колебаний (маятниковым или крутильным) групп CH_2 в цепи жирных карбоновых кислот. Однако иногда полосу при $1\ 275\ \text{см}^{-1}$ относят к валентным колебаниям C—O димеров, а в области $1\ 185\ \text{см}^{-1}$ проявляют поглощение групп C—C—O алифатических или арильных группировок. Появление во многих ИК-спектрах полосы в области $1\ 010\text{—}1\ 027\ \text{см}^{-1}$ объясняется несколькими перекрывающимися полосами колебаний связей C—O фенольных гидроксидов и S—O сульфоксидных групп. Тем не менее полосу при $1\ 020\ \text{см}^{-1}$ можно также объяснить присутствием циклопропанового кольца, составляющего часть системы, у которой одна из связей циклопропанового кольца является одновременно связью шестичленного цикла. Полосы при 980 и $889\ \text{см}^{-1}$ относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям связей —OH и весьма характерны для карбоновых кислот, при этом первая часто встречается у карбоновых кислот, находящихся в твердом состоянии. Как правило, эта полоса является достаточно широкой и плохо очерченной. Кроме описанных выше,

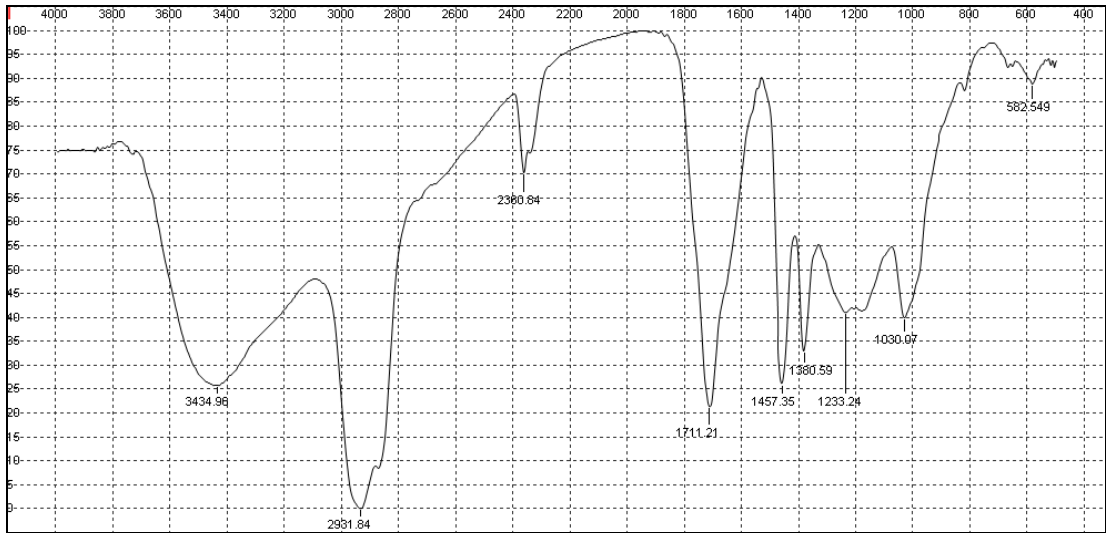
полосы в интервалах $952-1\ 005$ и $1\ 000-1\ 055\ \text{см}^{-1}$ вполне могут быть идентифицированы как полосы поглощения производных циклогексана. Валентные колебания циклополиметиленовых структур часто наблюдаются в тех же областях поглощения, как и для алифатических структур. Поэтому полосы при $1\ 650$ и $1\ 458\ \text{см}^{-1}$ являются также характерными для циклогексана и его производных. Полоса при $820\ \text{см}^{-1}$ может указывать на поглощение группы $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$. Несколько полос, наблюдающихся в области $800-650\ \text{см}^{-1}$, могут быть характерны для групп $-\text{CH}=\text{CH}-$ тритерпенов.

Изучение образцов из меловых отложений Закавказья показало, что среди них присутствуют два разных вида смол, серьезно отличающихся по структуре. ИК-спектры образцов МБ-029, 051 (оба – Айтаг), МБ-003 (Ани) схожи со спектрами смол группы румэнита, отличаются специфическим набором полос карбонильной группы ($1\ 700 > 1\ 724\ \text{см}^{-1}$), при этом имея схожую конфигурацию полос $1\ 250$, $1\ 155$, $1\ 030$, $975\ \text{см}^{-1}$ (рисунок 1). На кривой образца МБ-051 полоса при $974\ \text{см}^{-1}$ более интенсивная, чем у других образцов этой группы. ИК-спектры образцов МБ-052 (Ани), МБ-020, 053 (оба – Коти) схожи со спектрами смол группы валховита (рисунок 2). Для них характерна одинаковая интенсивность полос «балтийского зубца» $1\ 234 \approx 1\ 167\ \text{см}^{-1}$, интенсивная полоса при $1\ 030\ \text{см}^{-1}$, полоса слабой интенсивности при $988\ \text{см}^{-1}$ и отсутствие полос поглощения в области $900-600\ \text{см}^{-1}$. Полоса карбонильной группы имеет максимум при $1\ 713-1\ 719\ \text{см}^{-1}$.

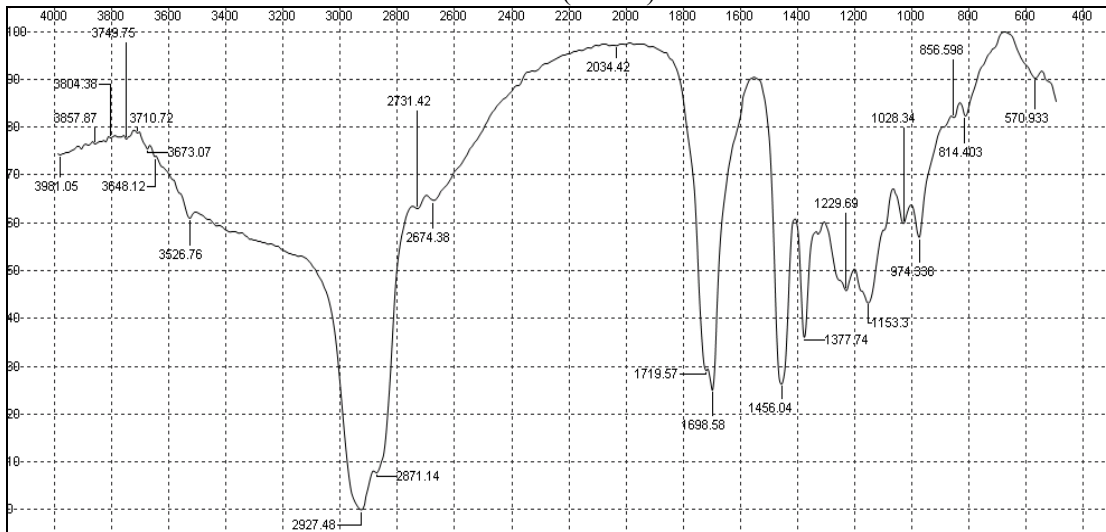
Проведенные исследования показали, что наиболее распространенной разновидностью ископаемых смол в пределах Хатангской впадины является геданит, который встречается во всех продуктивных горизонтах – огневской, бегичевской, ледяной и хетской свитах. ИК-спектры образцов МБ-004 (Байкура-Неру), МБ-006 (Кресты), МБ-007 (Жданиха), МБ-005 (Булун), МБ-021 (Янтардах), МБ-013 (Романиха) диагностированы как спектры геданита (рисунки 3 и 4), поскольку для них наблюдается полоса при $1\ 085\ \text{см}^{-1}$, характерна одинаковая интенсивность полос поглощения в области $1\ 245-1\ 257$ и $1\ 176\ \text{см}^{-1}$ ($1\ 245-1\ 257 \approx 1\ 176\ \text{см}^{-1}$), интенсивные полосы при $1\ 028\ \text{см}^{-1}$ и $888\ \text{см}^{-1}$ и, кроме того, довольно значительное поглощение карбонильной группы с максимумом при $1\ 702\ \text{см}^{-1}$. Так же, как геданит, идентифицированы все изученные смолы проявления Амдерма – образцы АБ-045, АБ-046 и АБ-049 (рисунок 5).

Интересные результаты принесло исследование ранее не изучавшихся смол Липовецкого месторождения каменных углей на Дальнем Востоке. ИК-спектр МБ-059 (Липовцы) очень похож на описанные выше спектры кавказских румэнитов (рисунок 6). Полоса карбонильной группы смещена в область больших частот, максимум ее находится при $1\ 718\ \text{см}^{-1}$. Для уточнения полученных данных мы провели инфракрасную спектрометрию двух образцов ископаемых смол из известных проявлений мелового возраста Японии. Кривые образцов МБ-058 (Кудзи), МБ-066 (Чоши) также схожи с таковыми румэнита – соотношение полос, составляющих «балтийский зубец» $1\ 250 < 1\ 160\ \text{см}^{-1}$, полоса при $1\ 030\ \text{см}^{-1}$ преобладает над полосой $977\ \text{см}^{-1}$, а пик полосы карбонильной группы приходится на $1\ 711-1\ 717\ \text{см}^{-1}$ (рисунок 6).

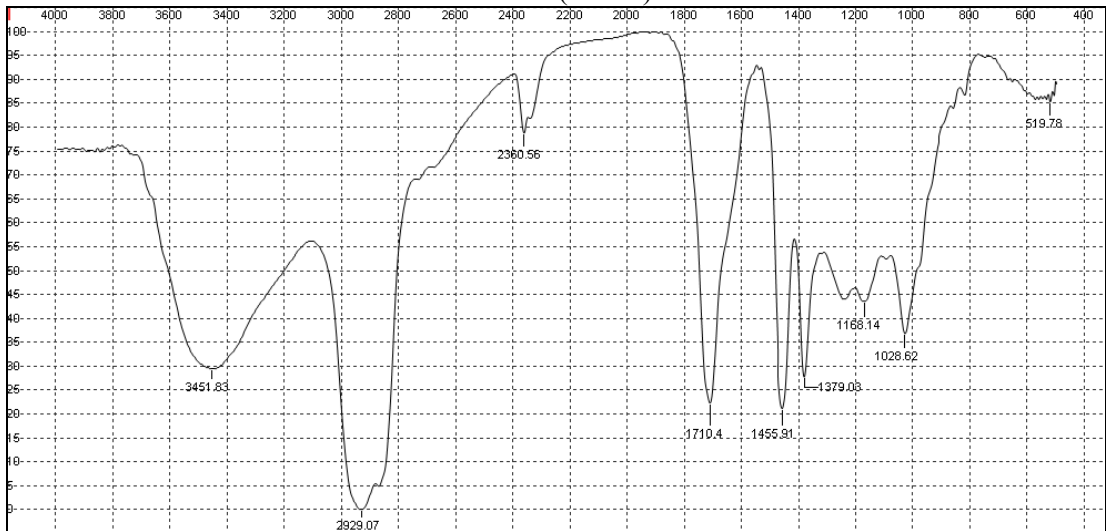
Исследование ряда образцов показало, что в них проявлены полосы поглощения, связанные с кислородными соединениями. К ним относятся полосы гидроксильных групп ОН ($3\ 400-3\ 480\ \text{см}^{-1}$), а также групп $\text{C}=\text{O}$ алифатически насыщенных (область поглощения $1\ 740$ и $1\ 160\ \text{см}^{-1}$) и ненасыщенных эфиров (область поглощения $1\ 712$ и $1\ 250\ \text{см}^{-1}$). Выявленная особенность объективно подтверждает более высокую степень окисления таких образцов, которая визуальнo фиксируется по тону окраски, характеру поверхности зерен и их внутренней структуре.



МБ-029 (Айтаг)

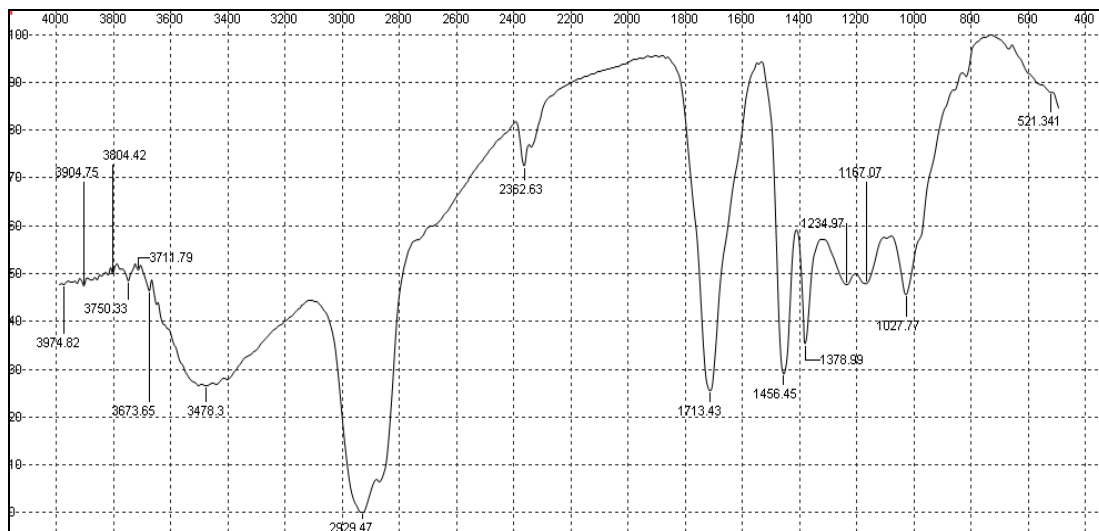


МБ-051 (Айтаг)

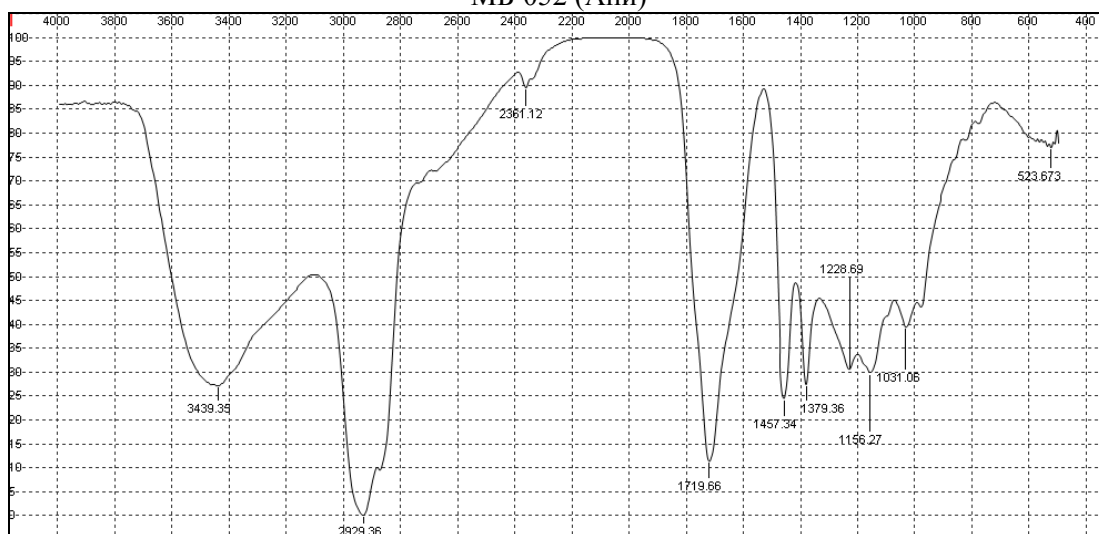


МБ-003 (Ани)

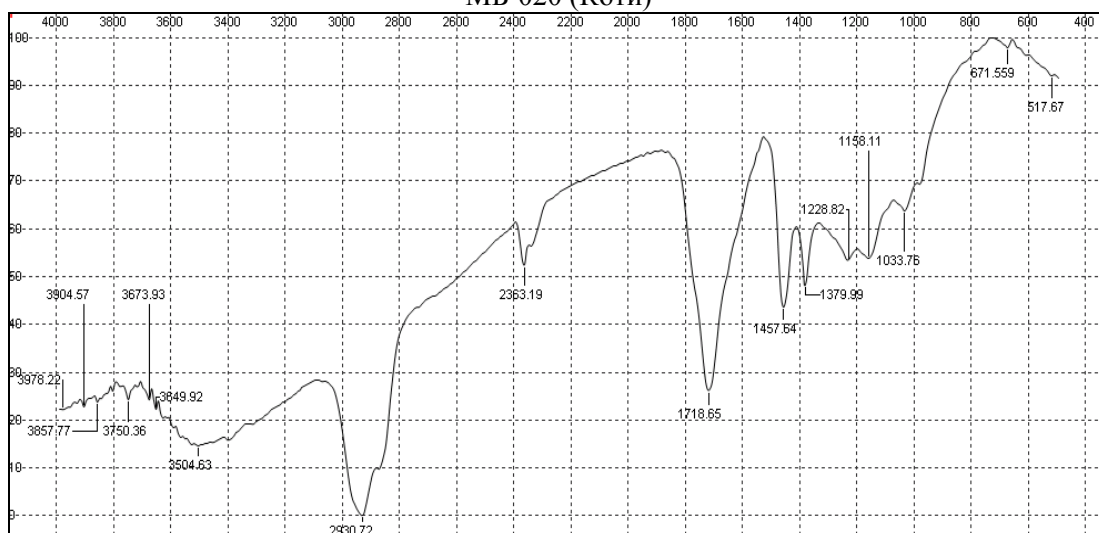
Рисунок 1 – Инфракрасные спектры румэнита из меловых отложений Закавказья (по данным авторов)



МБ-052 (Ани)

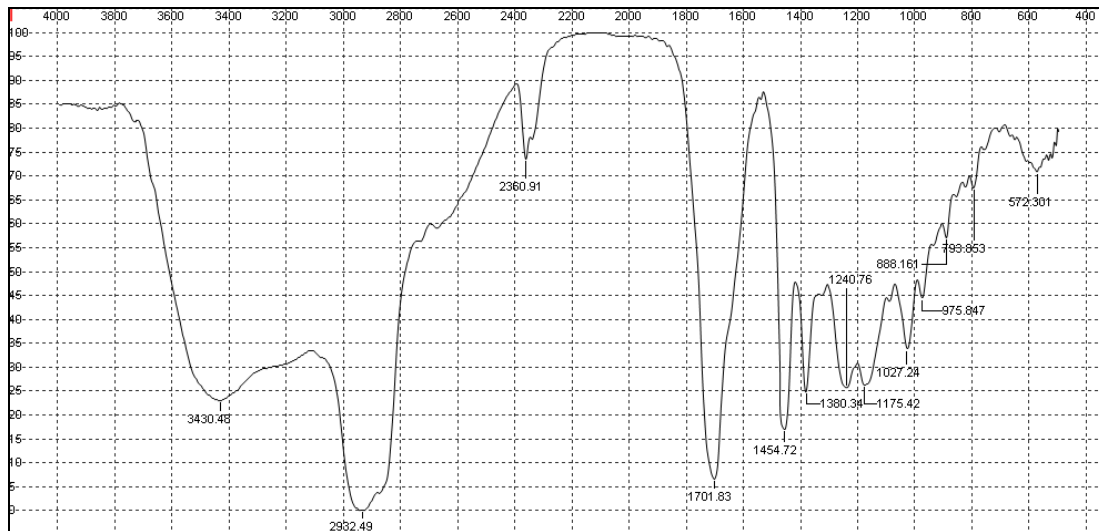


МБ-020 (Коти)

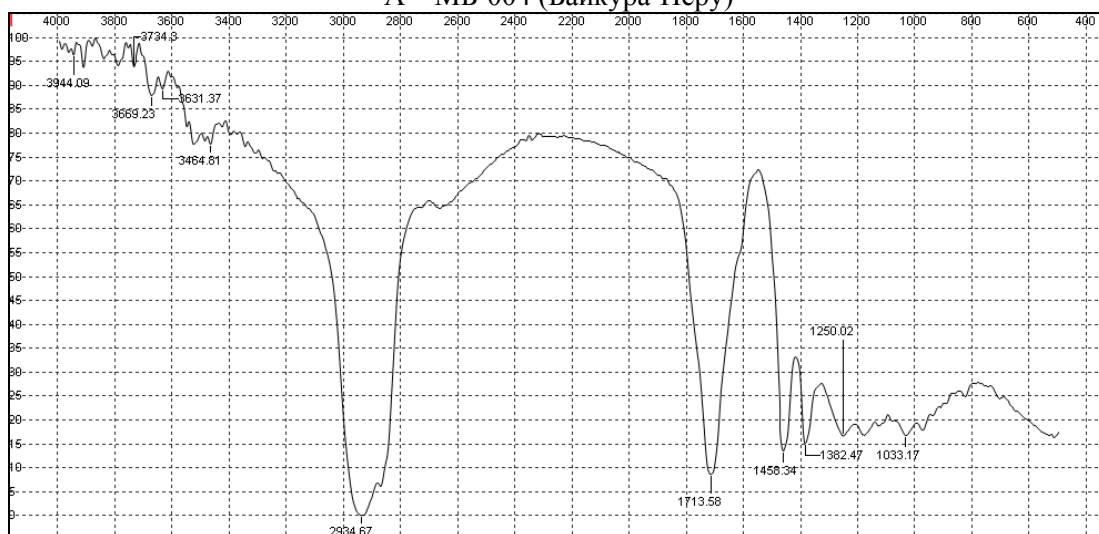


МБ-053(Коти)

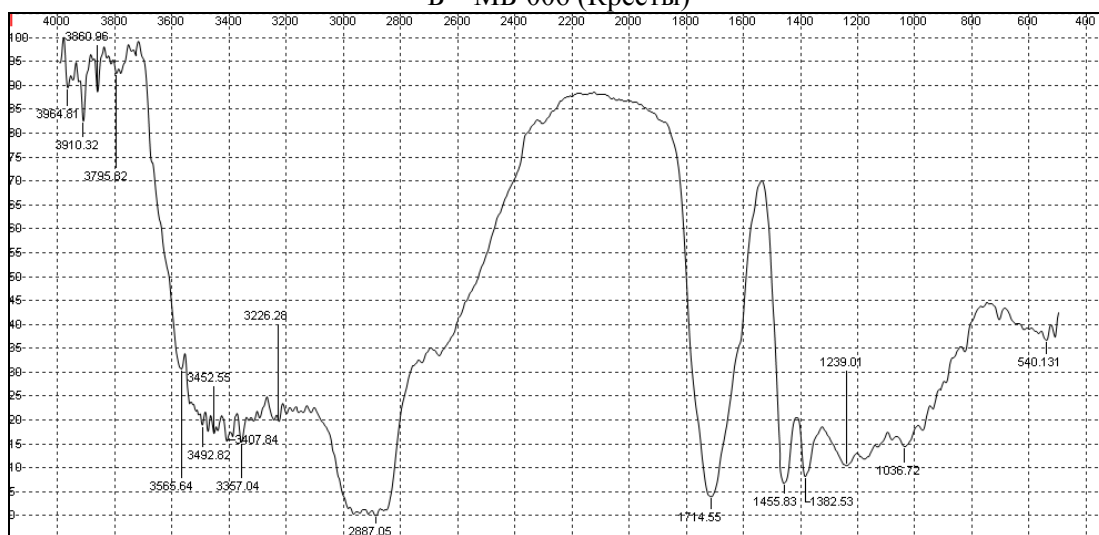
Рисунок 2 – Инфракрасные спектры валховита из меловых отложений Закавказья (по данным авторов)



А – МБ-004 (Байкура-Неру)

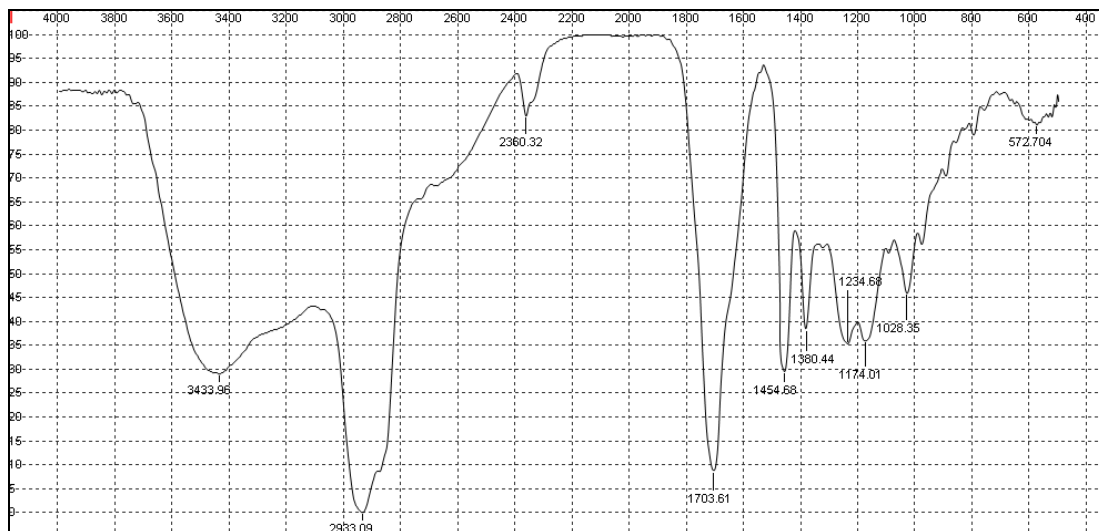


Б – МБ-006 (Кресты)

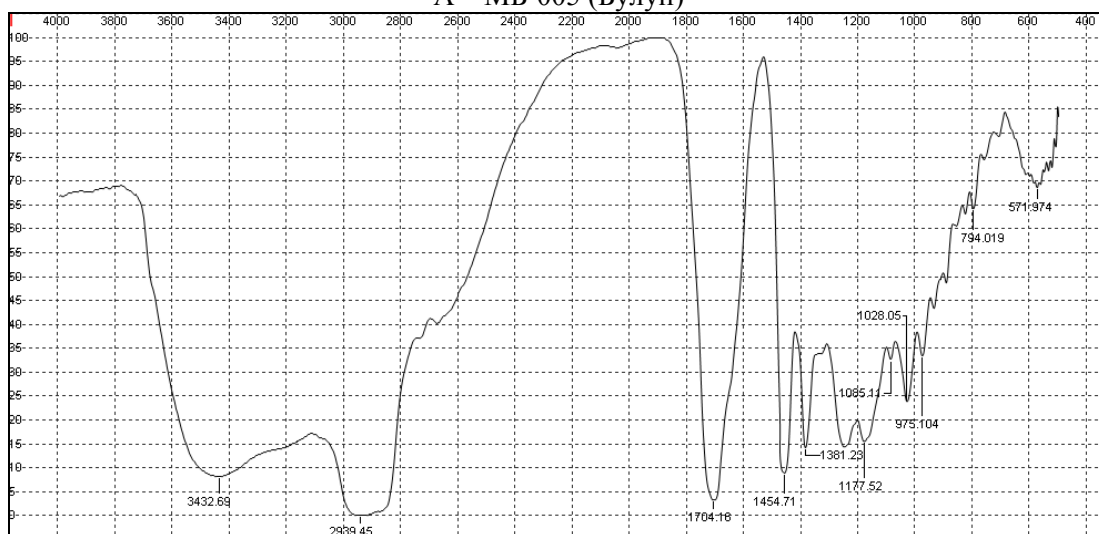


В – МБ-007 (Жданиха)

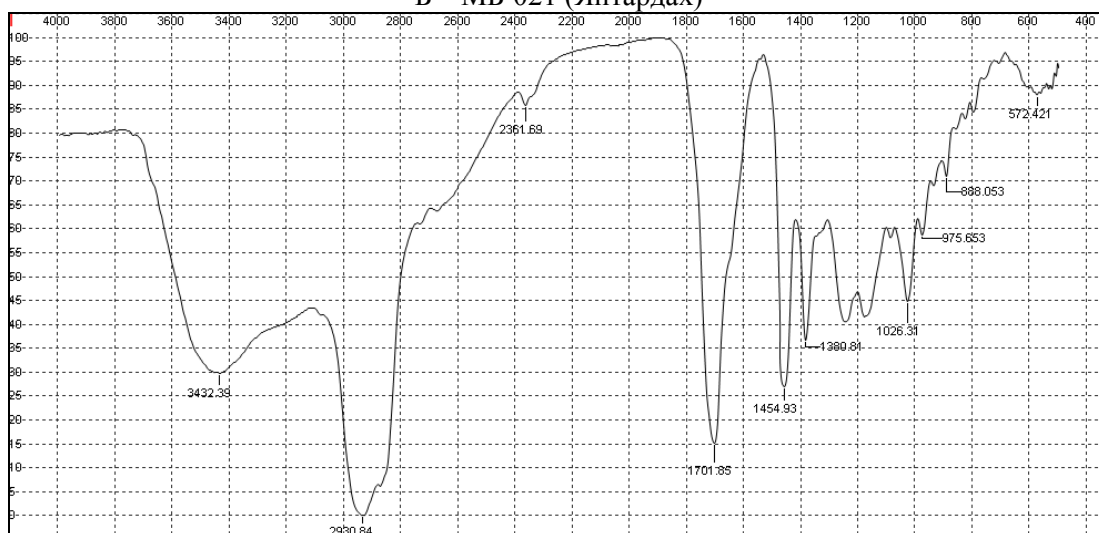
Рисунок 3 – Инфракрасные спектры геданита из огневской (А) и бегичевской (Б, В) свит Хатангской впадины (по данным авторов)



А – МБ-005 (Булуң)



Б – МБ-021 (Янтардах)



В – МБ-013 (Романиха)

Рисунок 4 – Инфракрасные спектры геданита из ледяной (А) и хетской (Б, В) свит Хатангской впадины (по данным авторов)

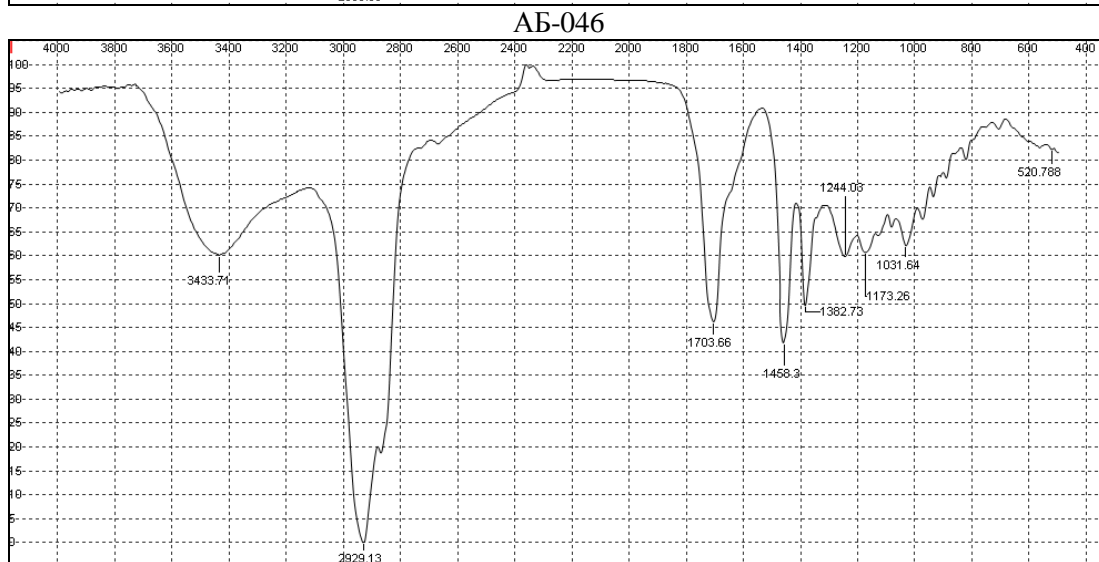
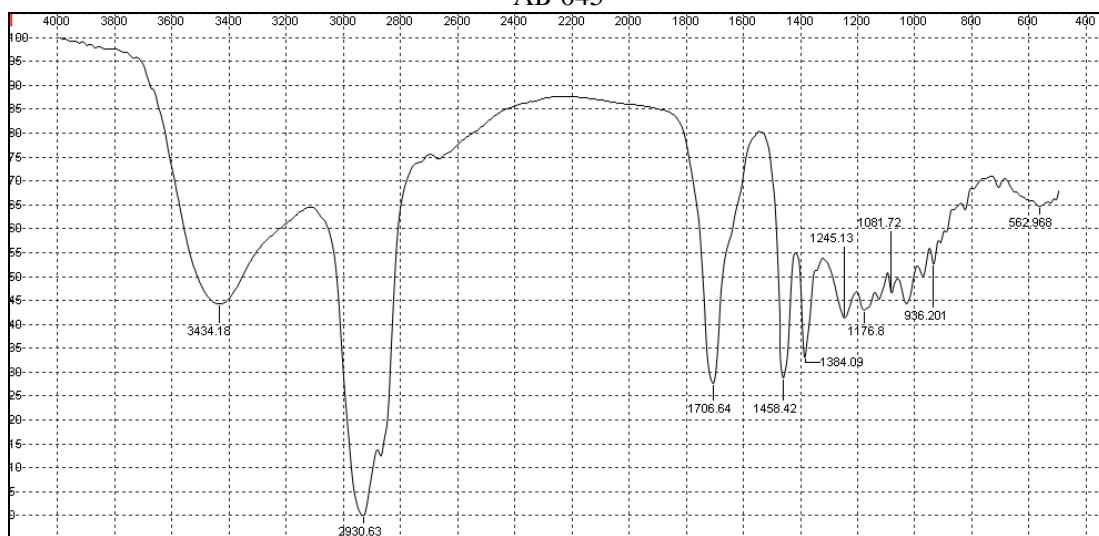
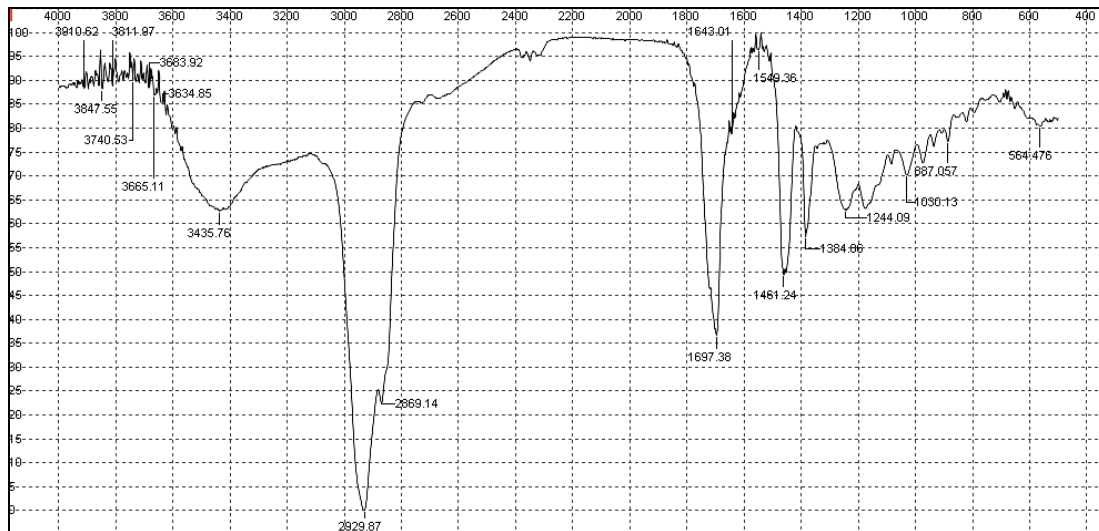
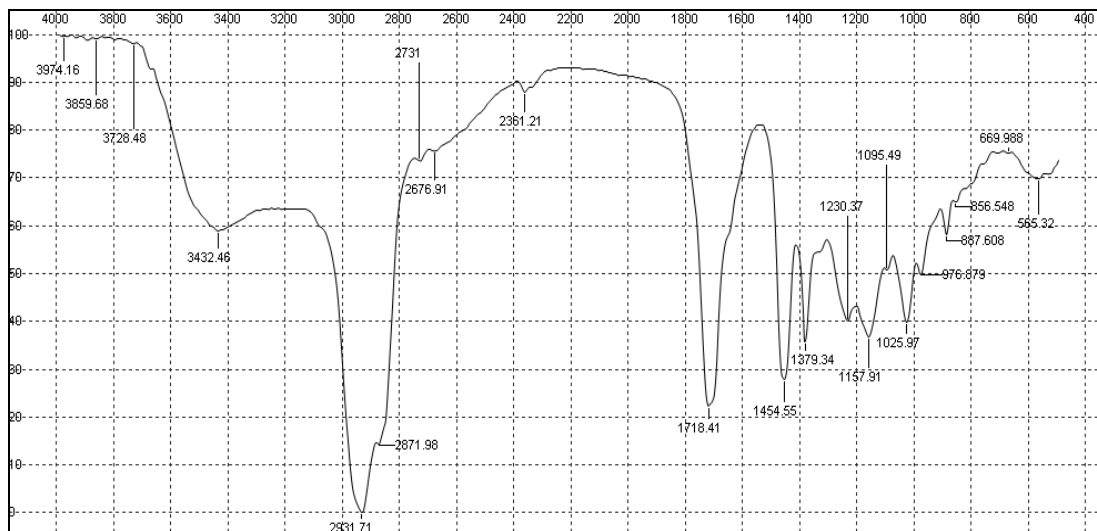
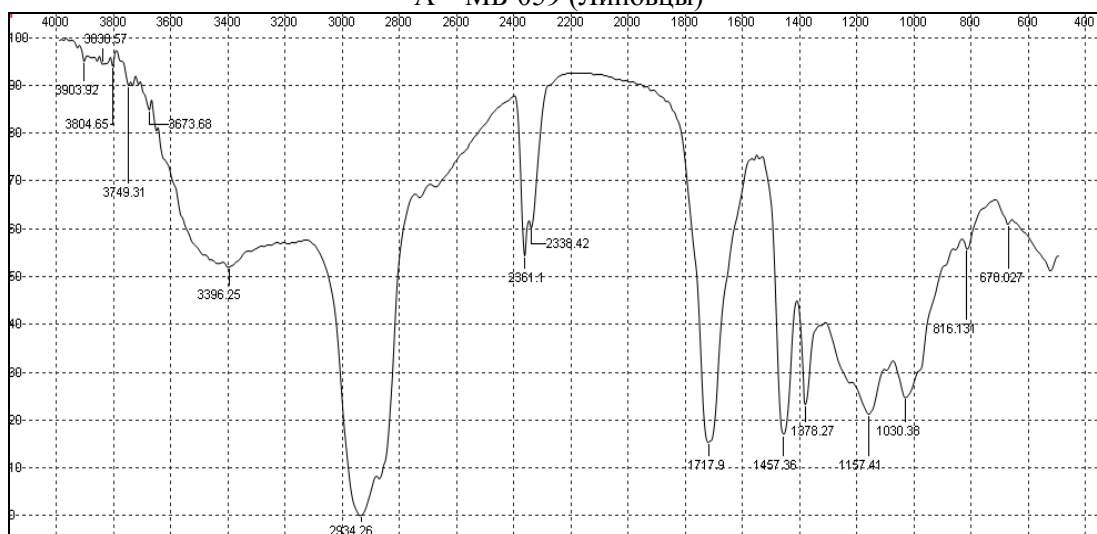


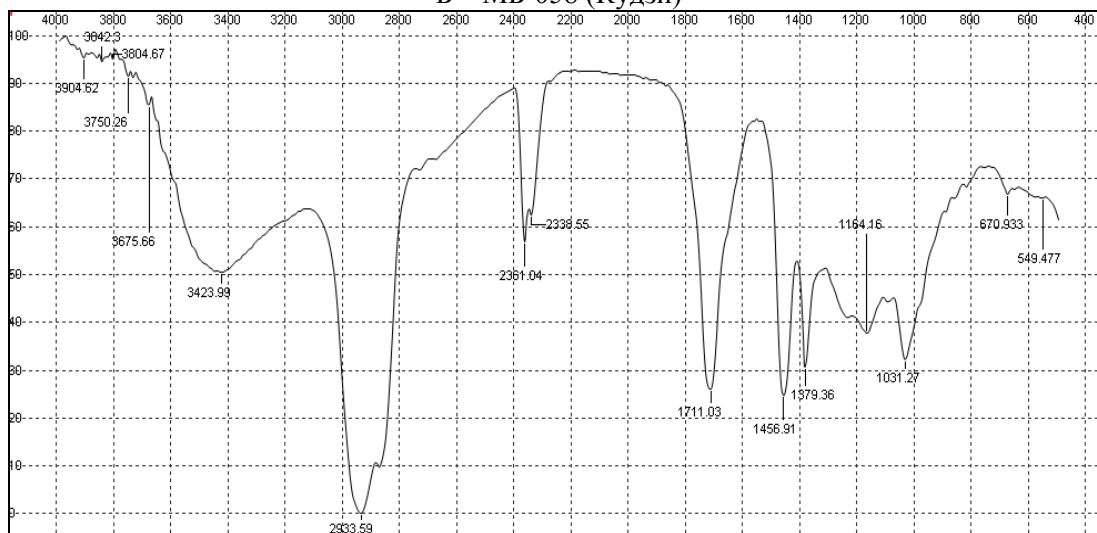
Рисунок 5 – Инфракрасные спектры геданита проявления Амдерма (по данным авторов)



А – МБ-059 (Липовцы)



Б – МБ-058 (Кудзи)



В – МБ-066 (Чоши)

Рисунок 6 – Инфракрасные спектры румэнита из меловых отложений Дальнего Востока (А) и Японии (Б, В) (по данным авторов)

Наблюдающаяся в спектре размытость полосы валентных колебаний гидроксильных групп с нечетко выраженным максимумом в области $3\,480\text{--}3\,500\text{ см}^{-1}$ достаточно типична. Другой характерной чертой ИК-спектров таких смол является наличие сильных полос поглощения в области $1\,584\text{--}1\,608\text{ см}^{-1}$. По интенсивности они не уступают полосам предыдущей группы. Эти полосы можно связать с ароматическими

структурами, которым приписывается поглощение в области $1\ 600\ \text{см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$ – связи ароматического кольца).

Обращает внимание очень интенсивно проявленная в спектре ряда ископаемых смол полоса поглощения $968\ \text{см}^{-1}$, обычно приписываемая неопределённым связям типа $\text{CHR}_1=\text{CHR}_2$ ($980\ \text{см}^{-1}$). Гораздо слабее выражена полоса поглощения $1\ 620\text{--}1\ 650\ \text{см}^{-1}$, также отождествляемая с неопределёнными связями, но уже другого типа ($\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$). Среднее по интенсивности поглощение в области $1\ 350\text{--}1\ 370\ \text{см}^{-1}$ указывает на присутствие в смолах довольно значительного количества групп CH_3 . Напротив, содержание CH_3 -групп в коротких цепях весьма незначительно, если судить по слабой интенсивности в ИК-спектре полосы $750\ \text{см}^{-1}$. Деформационные и валентные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ в группах CH_2 и CH_3 проявлены в спектре сильными полосами поглощения с максимумами $1\ 468$ и $2\ 920\ \text{см}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Langenheim, J.M. Catalogue of infrared spectra of fossil resins (Ambers) in North and South America / J.M. Langenheim, C.W. Beck // Harvard University Botanical Museum Leaflets. – 1968. – № 22 (3). – P. 65–120.
2. Hummel, D.O. Infrared analysis of polymers, resins and additives. An Atlas. Vol. 1, part 2 / D.O. Hummel, K.N. Scholl. – New York, London, Sydney, Toronto. – 1969. – 123 p.
3. Kosmowska-Ceranowicz, B. Succinite and some other fossil resins in Poland and Europe (deposits, finds, features and differences in IRS) / B. Kosmowska-Ceranowicz // Estudios del Museo de ciencias naturales de Alava. – 1999. – Vol. 14, № 2. – P. 73–117.
4. Савкевич, С.С. Новое в минералогическом изучении янтаря и некоторых других ископаемых смол / С.С. Савкевич // Самоцветы : материалы XI съезда Междунар. минерал. ассоц., Новосибирск, 4–10 сент. 1978 г. / Междунар. минерал. ассоц., Всесоюз. минерал. о-во ; редкол. : В.В. Буканов [и др.]. – Л., 1980. – С. 17–28.
5. Богдасаров, М.А. Инфракрасная спектрометрия ископаемых смол Северной Евразии / М.А. Богдасаров, О.В. Ковалева // Весн. Брэсц. ун-та. Сер. прыродазн. навук. – 2007. – № 2 (29). – С. 128–136.

M.A. Bogdasarov, O.V. Martirosyan. Infra-Red Spectrometry of Mesozoic Fossil Resins

The results of studying of structure peculiarities and the structure of amber and amber-like fossil resins of Mesozoic displays of North Eurasia according to infra-red spectrometry are stated in the article. The analysis of the received data enables to identify investigated fossil resins down to definition of a kind that allows coming nearer to understand the mechanisms of their formation and creation of modern classification of fossil resins closely.

Рукапіс паступіў у рэдкалегію
10.01.2011 г.