

УДК 546.296

М.А. Богдасаров, О.В. Мартиросян

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ КАЙНОЗОЙСКИХ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ

В работе изложены результаты изучения особенностей строения и состава янтаря и янтареподобных ископаемых смол проявлений кайнозойского 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.

Сложность состава ископаемых смол и отсутствие данных об их строении в свое время заставили С.С. Савкевича [1] подойти к решению этого вопроса эмпирически, путем сопоставления спектров как отдельных разностей смол, так и образцов с различной геологической историей. Это сопоставление позволило выявить специфическую конфигурацию инфракрасных спектров сукцинита, обусловленную определенным сочетанием основных полос поглощения и близким к постоянному соотношением их интенсивности. Перечень полос поглощения, отмеченных в ИК-спектрах сукцинита, приведен в таблице. Полосы поглощения, расположенные в коротковолновой части спектра между $1\,270$ и $1\,120\text{ см}^{-1}$, для сукцинита являются диагностическими. После изучения большого числа инфракрасных спектров стало ясно, что уникальной характеристикой этого вида является присутствие широкого горизонтального уровня (плеча) в диапазоне $1\,250\text{--}1\,195\text{ см}^{-1}$, сопровождаемого острым пиком (т.н. «балтийским зубцом» $1\,250 < 1\,160\text{ см}^{-1}$), достигающим максимальной интенсивности при $1\,160\text{--}1\,170\text{ см}^{-1}$, после которого поглощение уменьшается очень быстро.

Изучение кайнозойских ископаемых смол методом инфракрасной спектроскопии показало, что ИК-спектры образцов, отобранных в пределах территории Прибалтики, Беларуси и Украины, среди которых АБ-034, АБ-044 (оба Приморское), АБ-037, МБ-043, МБ-083, МБ-084 (все Антополь), АБ-005, АБ-006, АБ-007, АБ-009 (все Гатча-Осово), АБ-038, АБ-090 (оба Микашевичи), АБ-039 (Вольное), АБ-041, АБ-052 (оба Клесов), АБ-024 (Нивецк), АБ-040 (Новые Петровцы), являются типичными для *сукцинита* (рисунок 1).

Общая характеристика исследованных образцов может быть сведена к следующему. В их составе имеется большое количество CH_2 и CH_3 -групп, валентные колебания которых обуславливают полосы в интервале $2\,800\text{--}3\,000\text{ см}^{-1}$. Плоскостным деформационным колебаниям этих групп соответствуют полосы в интервале $1\,340\text{--}1\,450\text{ см}^{-1}$. При этом в ряде случаев хорошо видно, что полоса при $1\,380\text{ см}^{-1}$ представляет собой дублет – свидетельство возможного присутствия в структуре смол изопропильной группировки. О наличии ненасыщенных связей $\text{C}=\text{C}$ в структуре смол говорит полоса $1\,640\text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями этой связи $\nu(\text{C}=\text{C})$, а также полосы при $3\,080\text{ см}^{-1}$ и в области $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$, обусловленные соответственно валентными $\nu(\text{CH})$ и неплоскими деформационными $\delta(\text{CH})$ колебаниями $=\text{CH}-$ и $=\text{CH}_2$ -групп при ненасыщенной $\text{C}=\text{C}$ связи. Резкую средней интенсивности полосу при 890 см^{-1} , вероятнее всего, следует объяснять присутствием концевой метиленовой группы в составе группировки $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$.

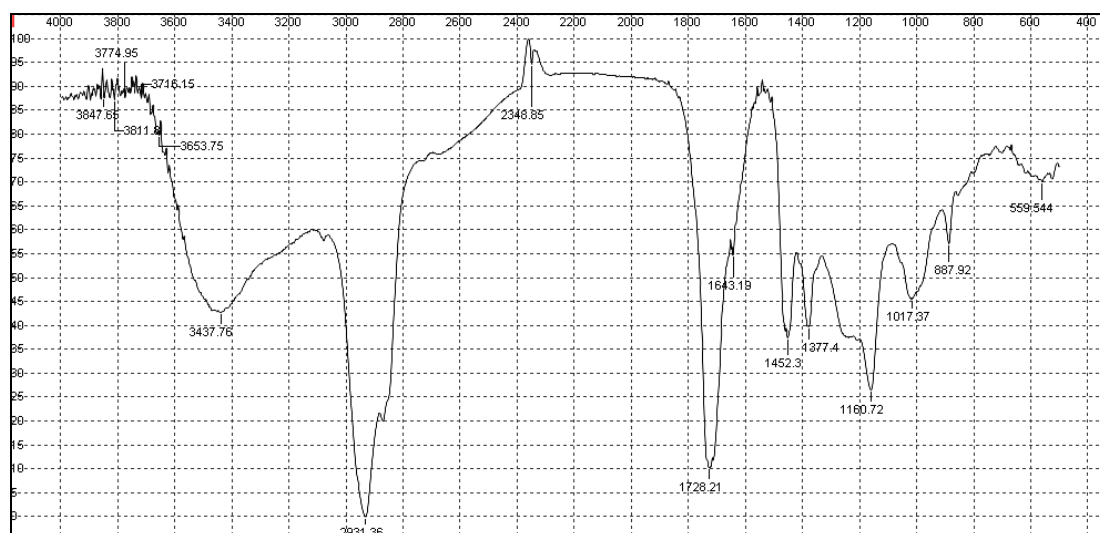
Наблюдаемые различия по набору полос в зоне $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$ и их интенсивность свидетельствуют о различном характере ненасыщенных связей и наличии циклических соединений, в частности группировки $>\text{C}=\text{C}-\text{H}$ в цикле (полосы примерно при 800 и 850 см^{-1}). Говоря о ненасыщенных связях в циклах, следует также подчеркнуть, что

в анализируемых образцах не наблюдается ароматических соединений. Об этом свидетельствует отсутствие характерных для них резких интенсивных полос в интервалах $650\text{--}800\text{ см}^{-1}$ и $1\,480\text{--}1\,600\text{ см}^{-1}$.

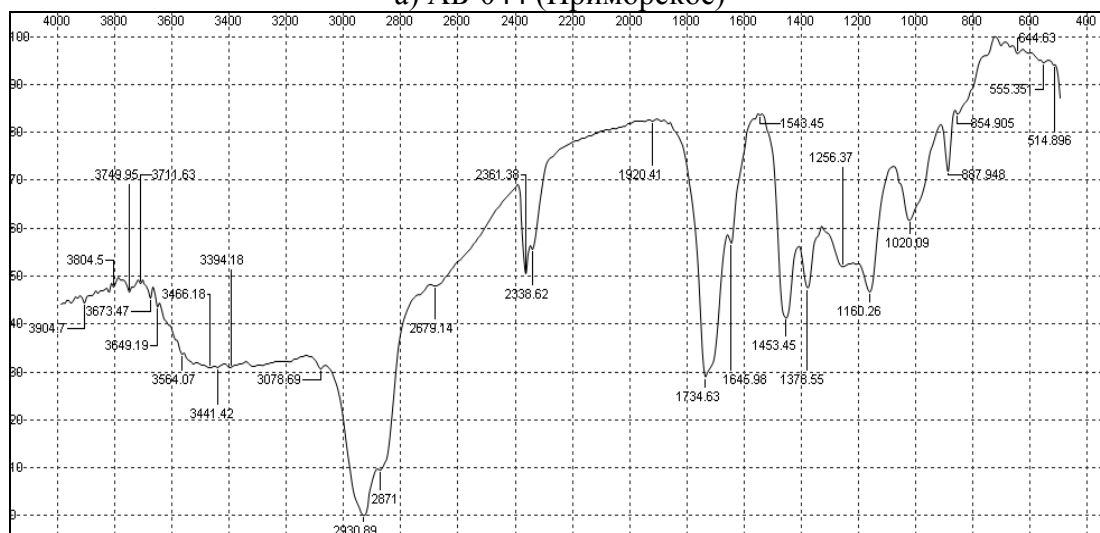
Таблица – Полосы поглощения в ИК-спектрах сукцинита (область $700\text{--}2\,000\text{ см}^{-1}$), по данным С.С. Савкевича [1]

Волновое число, см^{-1}	Интенсивность, оцениваемая визуально
700	очень слабая
750	очень слабая
800	слабая
820	очень слабая
850–860	слабая
890	сильная
913	очень слабая
928–940	очень слабая
950	очень слабая
980	слабая средняя
1 020	слабая средняя
1 040	слабая средняя
1 055–1 060	очень слабая
1 160–1 170	сильная
1 190–1 270	горизонтальное плечо, иногда осложненное максимумами $1\,213\text{--}1\,220$, $1\,240$ и $1\,260\text{ см}^{-1}$
1 320	очень слабая (плечо)
1 350	слабая (плечо)
1 378–1 387	слабая (плечо)
1 390–1 400	слабая (плечо на предыдущей полосе)
1 415–1 422	очень слабая
1 455–1 460	очень сильная
1 648–1 660	слабая средняя
1 690–1 700	очень сильная
1 713–1 720	очень сильная
1 730–1 740	очень сильная

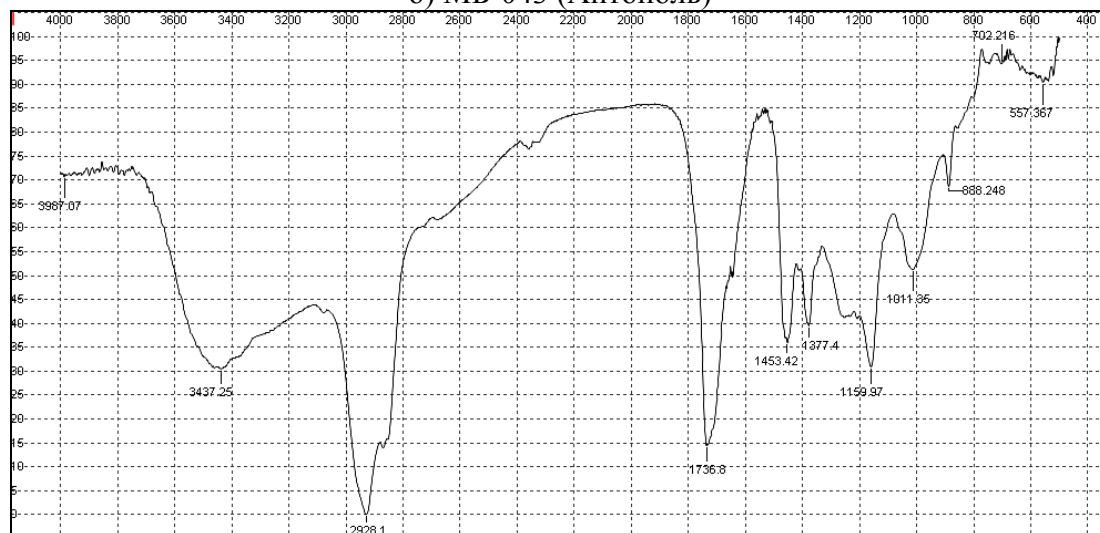
В составе изученных образцов представлены кислородсодержащие группы. О наличии карбоксильных групп можно судить по интенсивной полосе в области $1\,700\text{--}1\,735\text{ см}^{-1}$. Сложный контур полосы связан с наложением близко расположенных полос ν ($\text{C}=\text{O}$), обусловленных сложноэфирной ($1\,735\text{ см}^{-1}$) и карбоксильной ($1\,700\text{ см}^{-1}$) группами. Частота колебаний ν ($\text{C}=\text{O}$) сложноэфирной группы может уменьшиться при наличии по соседству ненасыщенных $\text{C}=\text{C}$ связей. Кроме полосы, которая обусловлена $\text{C}=\text{O}$, с карбоксильной группой связаны поглощения при $3\,200\text{ см}^{-1}$ ν (OH), а также при $1\,150\text{--}1\,200\text{ см}^{-1}$ – сложное колебание ν ($\text{C}-\text{O}$) в ν (OH). Наблюдаемое положение полос поглощения карбоксильной группировки показывает, что она включена в водородную связь, однако не образует характерных для смоляных кислот димеров. Причиной этого может быть наличие стерических препятствий, обусловленных пространственной структурой ископаемых смол.



а) АБ-044 (Приморское)

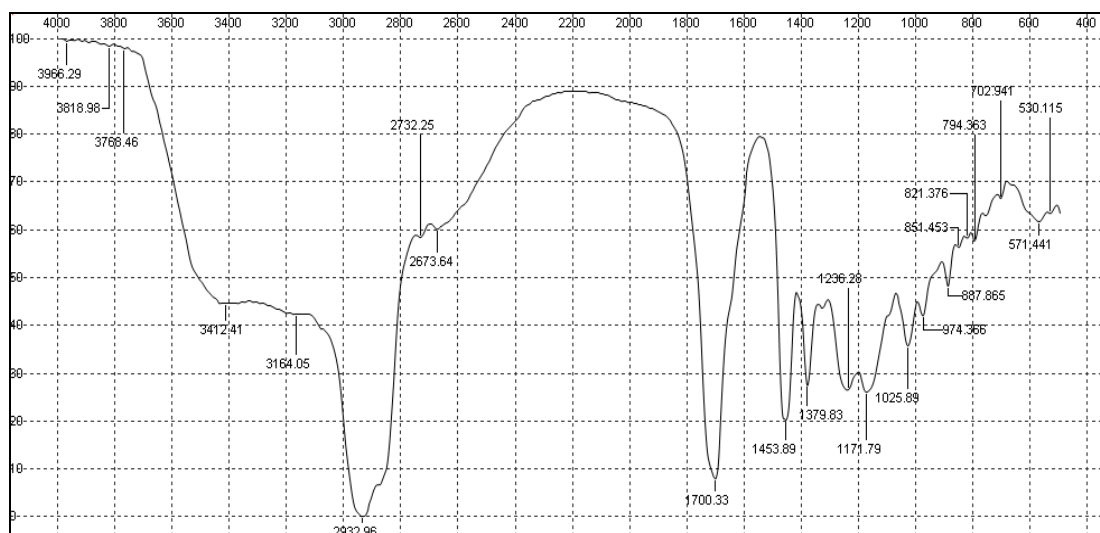


б) МБ-043 (Антополь)

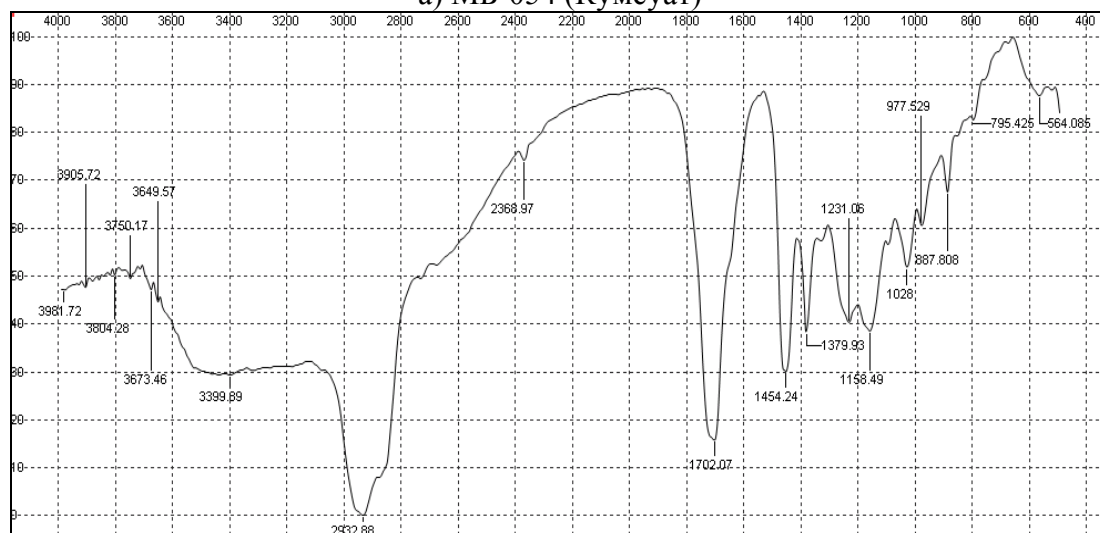


в) АБ-052 (Клесов)

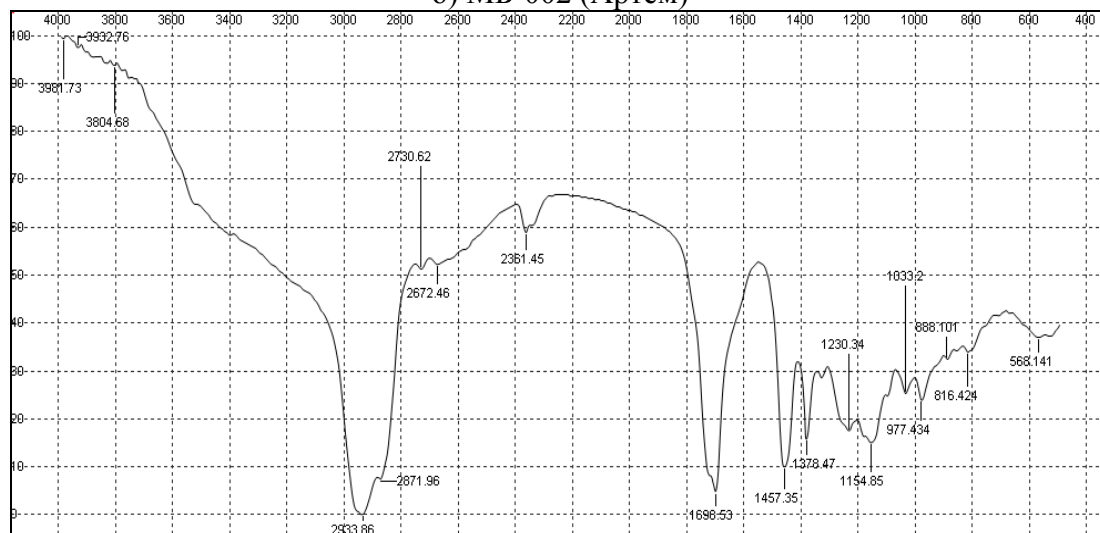
**Рисунок 1 – Инфракрасные спектры сукцинита Прибалтики а),
Беларуси б) и Украины в) (данные авторов)**



а) МБ-054 (Кумсуат)

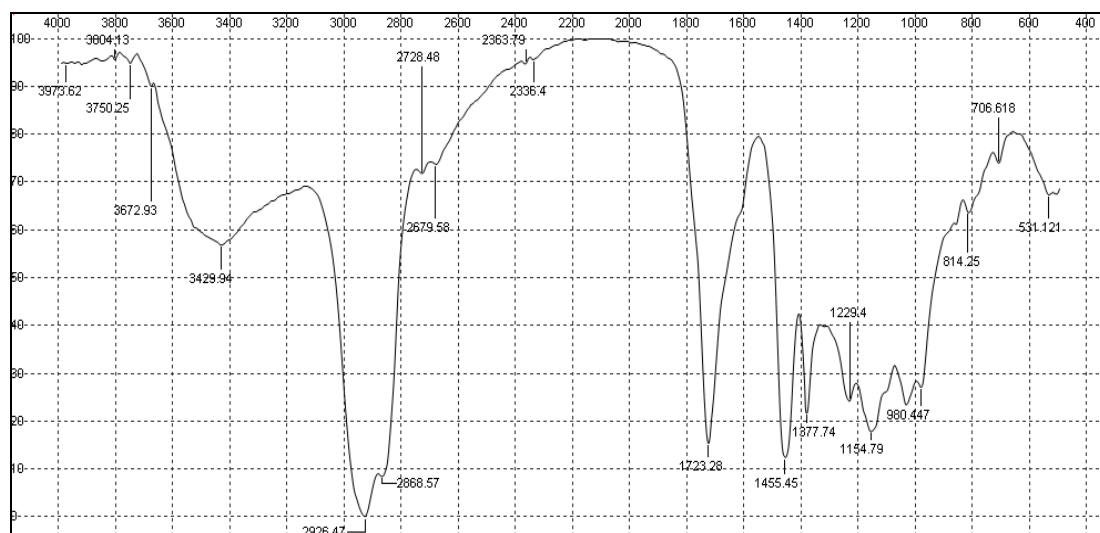


б) МБ-002 (Артем)

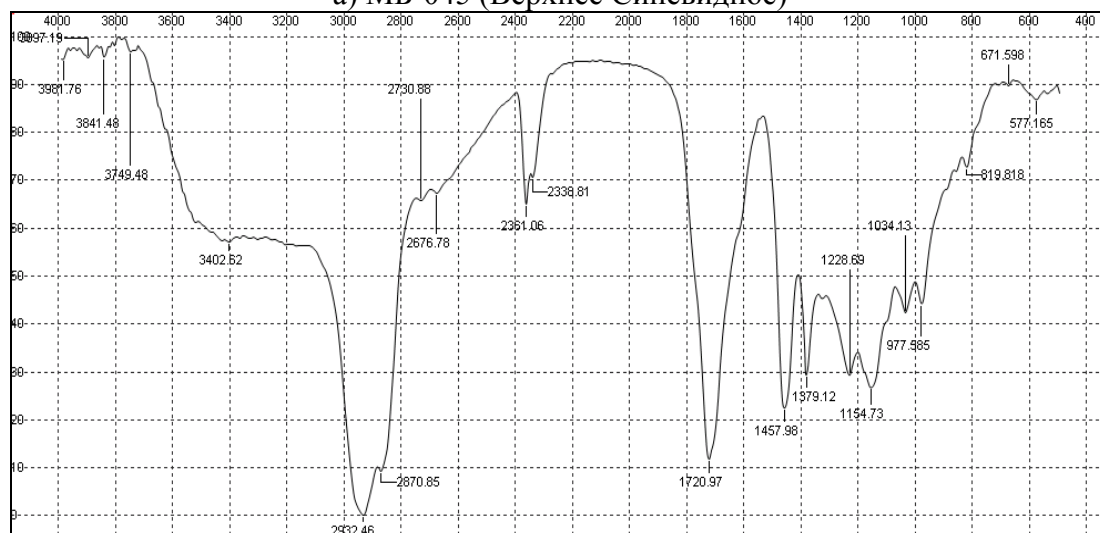


в) МБ-061 (Найба)

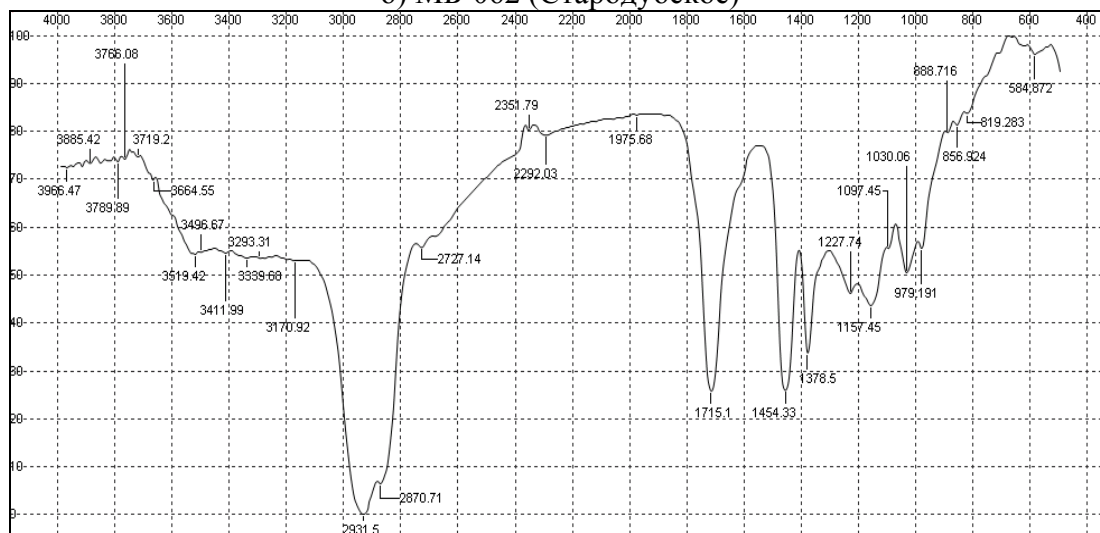
Рисунок 2 – Инфракрасные спектры геданита Средней Азии а), Приморья б) и Сахалина в) (данные авторов)



а) МБ-045 (Верхнее Синевидное)



б) МБ-062 (Стародубское)



в) АБ-050 (Монерон)

Рисунок 3 – Инфракрасные спектры румэнита Прикарпатья а), Сахалина б) и Монерона в) (данные авторов)

Сложноэфирные группировки, помимо полосы ν ($\text{C}=\text{O}$), дают полосы ν ($\text{C}-\text{O}$), положение которых сильно зависит от соседних в молекуле групп и связей и может варьировать от 1 160 до 1 240 cm^{-1} . Валентные колебания ν ($\text{C}-\text{O}$) сложноэфирной группировки, таким образом, вносят вклад в широкую полосу в интервале 1 050–1 300 cm^{-1} . В этот интервал частот попадают и колебания $\text{C}-\text{O}$ связей простых эфиров, вторичных и третичных спиртов. Для первичных спиртов – это полоса примерно при 1 050 cm^{-1} . В случае алициклических соединений ν ($\text{C}-\text{O}$) спиртов может смещаться в сторону низких частот до 1 000 cm^{-1} . В спектрах ископаемых смол именно этими группировками может быть обусловлена полоса 1 010 cm^{-1} . Спиртовые OH -группировки обуславливают поглощение в области 3 400 cm^{-1} – валентные колебания ν (OH). Наличие водородных связей, возможно, и определяет трехмерный характер структуры ископаемых смол. Происхождение полосы при 970 cm^{-1} , имеющейся в спектрах почти всех образцов, но различной по интенсивности, проблематично, на этой частоте дает поглощение ряд рассмотренных ненасыщенных группировок.

Среди кайнозойских смол других районов северной части Евразии по ИК-спектрам нами были диагностированы геданит, в основном распространенный в Средней Азии и Приморье, например образцы МБ-054 (Кумсуат), МБ-002 (Артем), но встречающийся также и на Сахалине – МБ-061 (Найба) и румэнит, находки которого сделаны в Прикарпатье – МБ-045 (Верхнее Синевидное), на Сахалине – образцы МБ-016, МБ-062, МБ-063 (все – Стародубское), МБ-023 (Найба) и о. Монерон (АБ-050). Основные характерные признаки ИК-спектров этих смол (рисунки 2, 3) практически идентичны таковым, описанным в нашей статье, посвященной мезозойским смолам [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савкевич, С.С. Янтарь / С.С. Савкевич. – Л. : Недра, 1970. – 190 с.
2. Богдасаров, М.А. Инфракрасная спектрометрия мезозойских ископаемых смол / М.А. Богдасаров, О.В. Мартиросян // Весн. Брэсц. ун-та. Сер. 5. Хімія. Біялогія. Навукі аб зямлі. – 2011. – № 1. – С. 5–12.

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

The results of studying of texture peculiarities and structure of amber and amber-like fossil resins of Cenozoic 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 .

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 07.09.2011 г.