



УДК 549.892.2

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ ИЗ МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БОЛГАРИИ

М. А. Богдасаров¹А. А. Богдасаров²О. В. Мартиросян³¹ Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Брест, Беларусь² Белорусское географическое общество, Брест, Беларусь; bogdasarov73@mail.ru³ Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар; olgakovaleva1977@mail.ru

Изложены результаты изучения особенностей строения и состава янтареподобных ископаемых смол из четырех проявлений мелового возраста, расположенных в различных регионах Болгарии. Анализ данных, полученных методом инфракрасной спектроскопии, показывает, что все образцы отличаются друг от друга составом и строением и принадлежат к смолам разных типов. Дальнейшие исследования позволят расширить границы понимания механизмов, которые приводят к образованию смол и выявить новые их разновидности, не включенные в известные классификации.

Ключевые слова: ископаемые смолы, меловые отложения, Болгария, инфракрасная спектроскопия, люминесценция, структурные особенности.

INFRARED SPECTROMETRY OF FOSSIL RESINS FROM CRETACEOUS DEPOSITS OF BULGARIA

M. A. Bogdasarov, A. A. Bogdasarov, O. V. Martirosyan

The results of infrared spectrometry of the structure and composition of amber-like fossil resins from four Cretaceous deposits from various regions of Bulgaria are presented. The analysis of received data shows that all the samples differ by their structure and composition and belong to various resin types that is proved by their various geological history. The received data allow extending boundaries of understanding of mechanisms driving to the formation of different resin types and determining their new varieties, which were not included in the known classifications.

Keywords: fossil resins, Cretaceous deposits, Bulgaria, infrared spectrometry, luminescence, structural features.

В 1950-е гг. ископаемые смолы, обнаруженные в углях и угленосных породах мелового возраста в Болгарии, были охарактеризованы доцентом Софийского университета Д. Минчевым [1]. Десять лет спустя изучал их С. С. Савкевич [2] методом инфракрасной спектроскопии. Проведенные им исследования позволили впервые установить наличие определенных структурных элементов в составе и строении болгарских ископаемых смол. В 2006 г. образцы смол из коллекции Минчева–Савкевича были переданы для проведения новых исследований в БрГУ имени А. С. Пушкина и Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. Необходимо отметить, что Д. Минчевым были описаны смолы только из одного местонахождения, С. С. Савке-

вичем — из двух, а в этой статье впервые представлены сведения об ископаемых смолах из четырех местонахождений Болгарии.

Инфракрасные спектры были получены на ИК-спектрометре Инфралюм ФТ-801. Образцы готовились путем прессования 1.5–3.0 мг смолы с 800 мг оптически чистого КВг в обойме диаметром 20 мм в специальной пресс-форме под давлением с откачкой воздуха. Для устранения гигроскопичности среды применялся гексахлор-1,3-бутадиен. Все образцы были сняты в диапазоне волновых чисел 4000–500 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Образец МБ-046 — серо-желтая непрозрачная смола из туронских углито-глинистых отложений; люминесцирует темно-лиловым с розовым

оттенком свечением, на свежих сколах более интенсивным. Образец МБ-047 — желто-коричневая полупрозрачная смола, обнаруженная в альбском серо-зеленом глинистом мергеле; прозрачные участки, особенно на свежих сколах, люминесцируют интенсивным голубовато-белым свечением, непрозрачные — бело-серым. Образец МБ-048 — красно-коричневая полупрозрачная смола, из аптского светло-серого песчанистого мергеля; прозрачные участки люминесцируют серо-коричневым свечением, непрозрачные — серо-голубым. Образец МБ-049 — серо-желтая непрозрачная смола, обнаруженная в сеноманских углито-глинистых отложениях; люминесцирует молочно-белым свечением со слабым розовато-сероватым

оттенком, на свежих сколах более интенсивным.

Спектры обр. МБ-046 (рис. 1) и МБ-047 (рис. 2) показывают, что в их составе существенную роль играют кислородные соединения, особенно в обр. МБ-046. Кроме того, для обоих образцов характерно наличие соединений со связями С=C ароматического кольца (поглощение вблизи 1600 см^{-1}), в то время как метановые структуры нормального строения (поглощение вблизи 720 см^{-1}) в них полностью отсутствуют. Можно предполагать присутствие в составе образцов терпеновых соединений, на это указывают интенсивные полосы поглощения 970 , 1033 , 2800 — 3100 см^{-1} . Соединения типа кислот, кетонов, альдегидов в этих образцах не обнаружены. Структуры типа $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$, наличие которых свой-

ственно сукциниту и геданиту, в обр. МБ-046 и МБ-047 также отсутствуют (не отмечена полоса поглощения 890 см^{-1}). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что рассматриваемые образцы содержат, по-видимому, моноциклические ароматические структуры (полосы поглощения 693 , 1610 см^{-1}). Кроме того, для колебаний скелета ароматических соединений обычно характерна полоса 1458 — 1460 см^{-1} , но довольно часто она перекрывается деформационными колебаниями групп $=\text{CH}_2$, находящихся рядом с карбонильной группой, а также может быть приписана к колебаниям димеризованной карбоксильной группы. Полоса 1370 — 1378 см^{-1} возникает в результате колебаний группы CO , которая тесно связана с плоскостными деформационными колебаниями группы OH .

Образец МБ-048 (рис. 3) по особенностям спектра также не может быть отнесен к сукциниту или геданиту, хотя в его составе имеются кислородные соединения, а нормальные метановые структуры отсутствуют. Сравнение спектров прозрачной и непрозрачной частей образца показывает, что различия между ними сводятся к неодинаковому содержанию непредельных соединений: в составе прозрачной части имеются небольшие количества соединений типа $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CH}_3$ (890 см^{-1}) и $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CHR}_3$ (815 см^{-1}), в составе непрозрачной части содержание структур с двойной связью на конце цепи несколько выше, а соединения второго типа отсутствуют. Общее содержание связей $\text{C}=\text{O}$ в составах обеих частей образца примерно одинаково.

ИК-спектры всех трех образцов имеют низкое поглощение карбо-

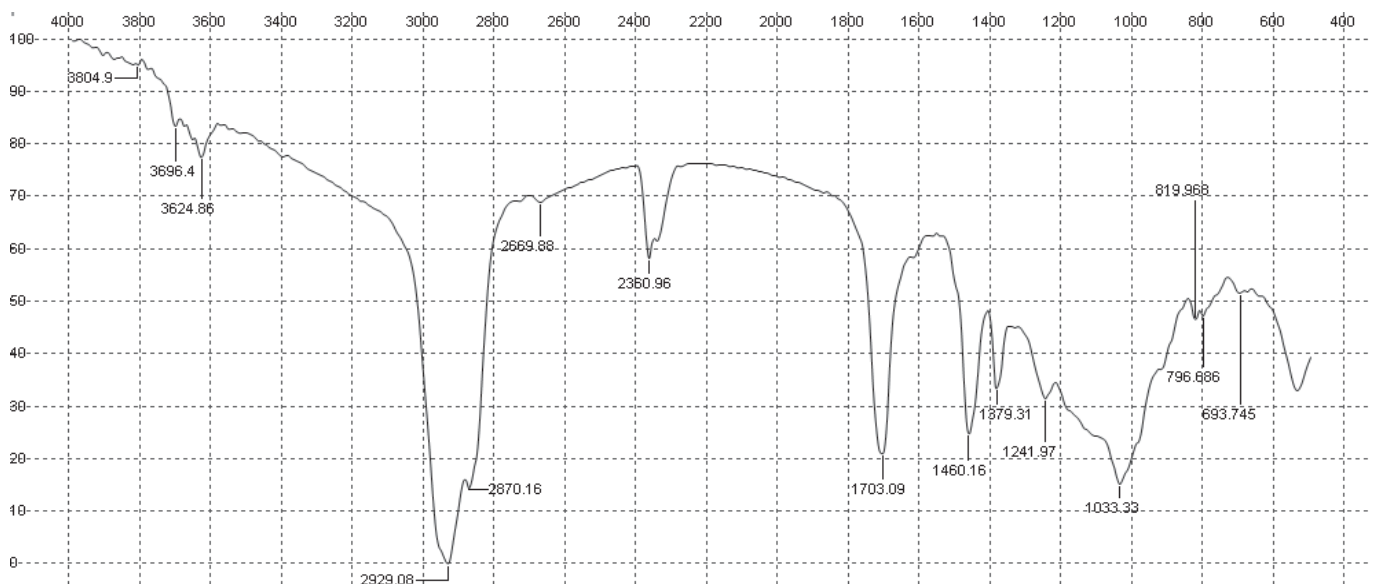


Рис. 1. ИК-спектры образца МБ-046. Врабча (Трын), Перникская область

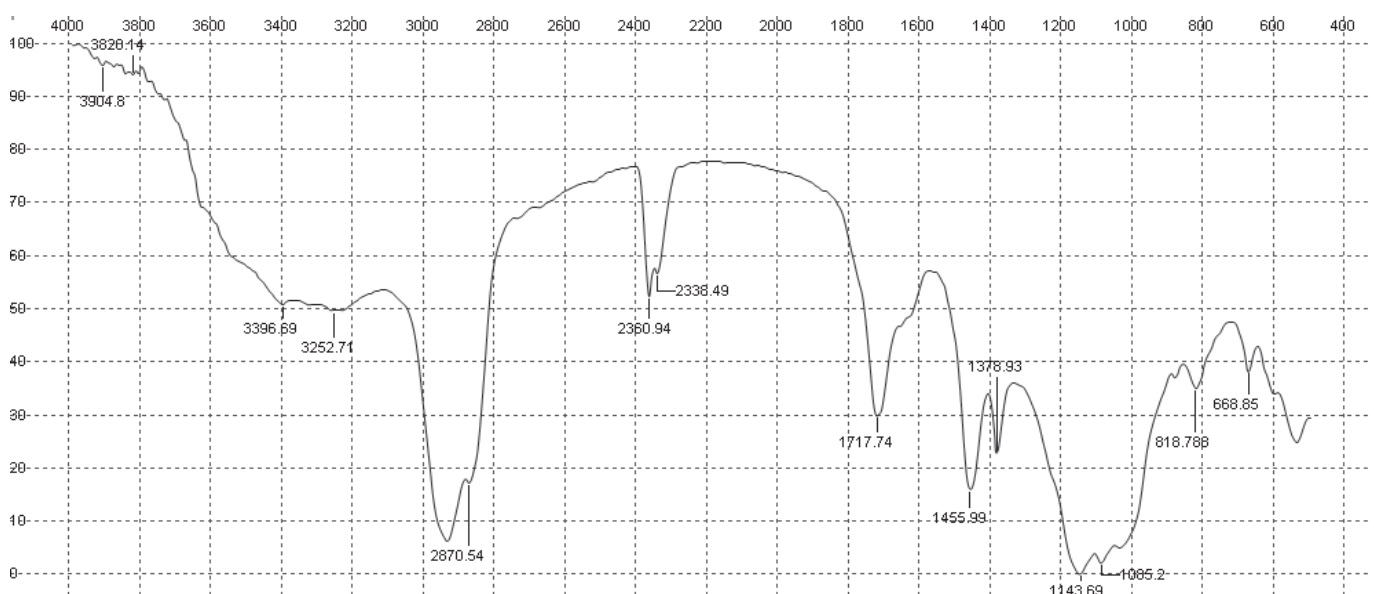


Рис. 2. ИК-спектры образца МБ-047. Долна-Бешовица, Врачанская область

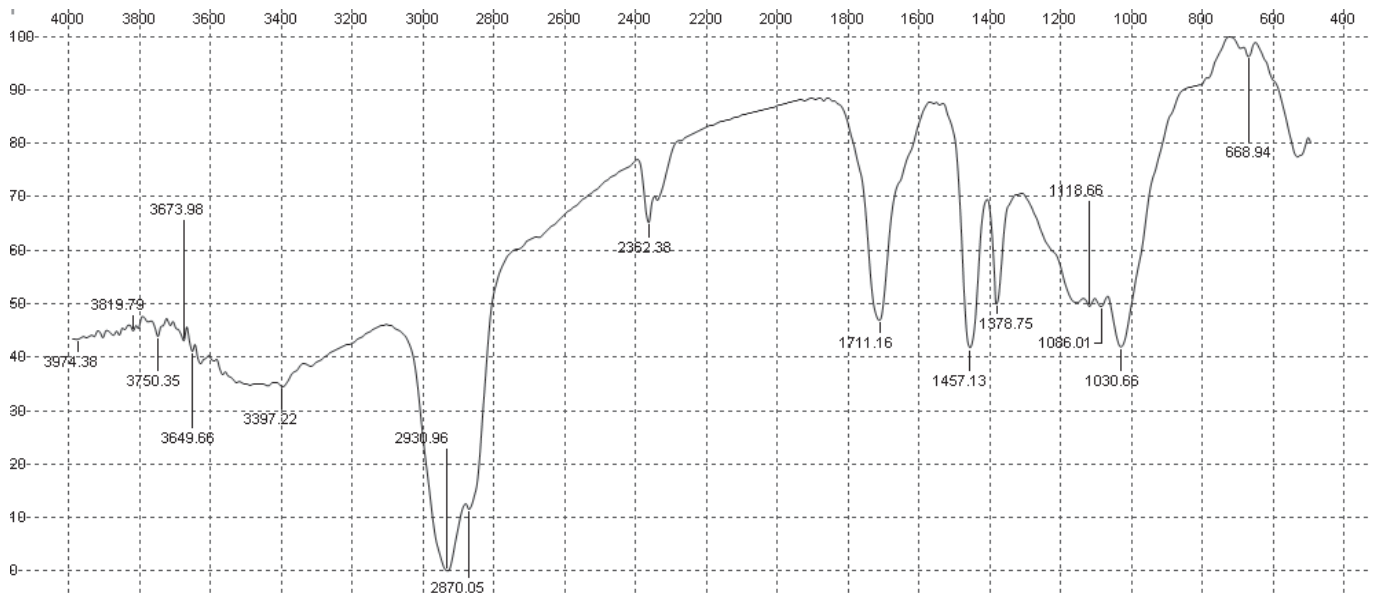


Рис. 3. ИК-спектры образца МБ-048. Николаево, Плевенская область

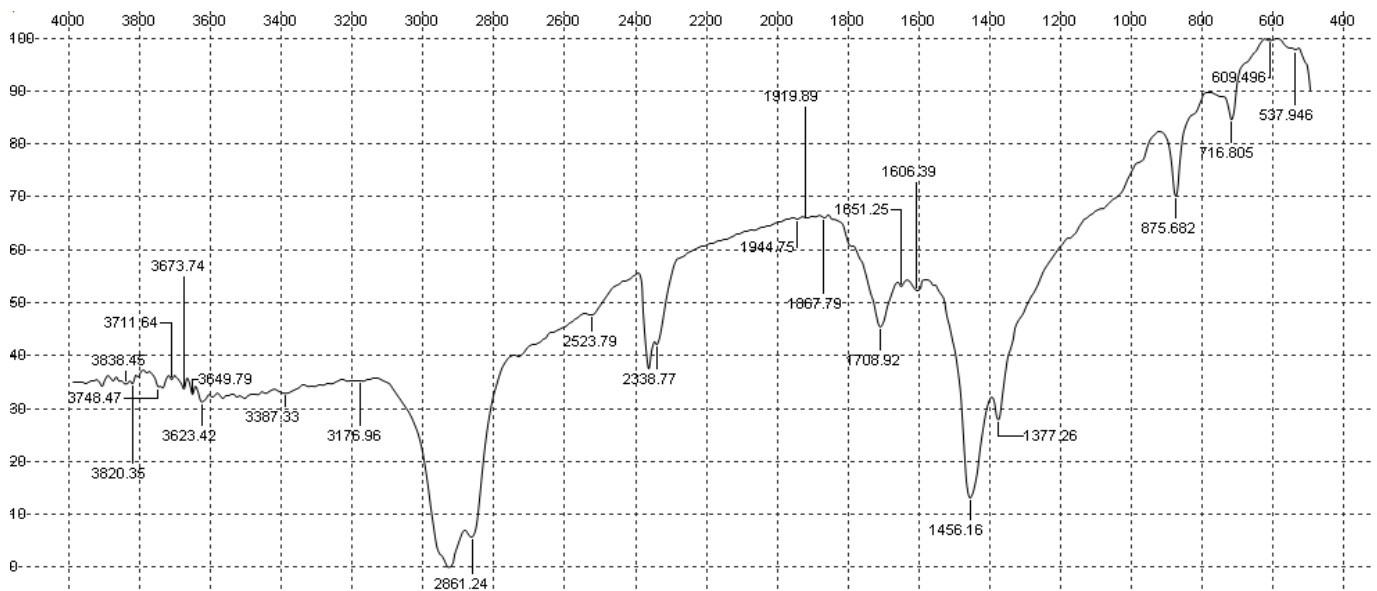


Рис. 4. ИК-спектры образца МБ-049. Смолян, Смолянская область

нильных групп (в области 1703, 1717 и 1711 cm^{-1} соответственно). Соотношение интенсивности полос «балтийского зубца» 1250 и 1160 cm^{-1} такое же, как в спектрах румэнита. На ИК-спектрах обр. МБ-047 и МБ-048 наряду с полосой 1143 cm^{-1} наблюдаются полосы 1118 и 1086 cm^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям группы ОН спиртов или карбоновых кислот (подобные полосы встречаются в спектре борнеола). Полоса 1030 cm^{-1} четко выражена, при этом отсутствует либо слабо выражена полоса 974 cm^{-1} , отчетливо наблюдающаяся на спектрах румэнита. Данная область спектра у обр. МБ-046, а также то, что полоса 1241 cm^{-1} более четкая, чем в спектрах обр. МБ-047 и МБ-048, где она имеет вид плеча, сближает его со спектром айкаита.

В спектрах этих трех образцов наблюдаются слабые полосы 819 cm^{-1} (может указывать на поглощение группы — $\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$) и 668 cm^{-1} (характерна для групп $-\text{CH}=\text{CH}-$ тритерпенов).

В обр. МБ-049 (рис. 4) имеются соединения метанового ряда преимущественно нормального строения (в спектре полоса поглощения 716 cm^{-1}) с незначительной примесью непредельных соединений (весьма слабые полосы поглощения 875, 1050 cm^{-1}), а также соединения, содержащие карбоксильную группу (полоса 1708 cm^{-1}). Слабые полосы 1651 и 1606 cm^{-1} характерны для колебаний $\text{C}=\text{C}$ ароматических паразамещенных соединений. Полосы 1456 и 1377 cm^{-1} весьма интенсивные.

Изучение ископаемых смол Болгарии методом ИК-спектроскопии по-

казало, что все образцы отличаются друг от друга составом и строением и, по-видимому, принадлежат к разным (возможно, новым) типам смол, что требует продолжения исследований.

Литература

1. Минчев Д. Находка ископаема смола в туронските въглища при с. Врабча, Трънско // Годишник на Софийския университет, Геолого-географски факултет, Геология (1956/57). 1958. Т. 11. № 2. С. 49–51.
2. Савкевич С. С., Шахс И. А., Шейнерман Н. А. Изучение ископаемых смол Трънского района (Болгария) методами молекулярной спектроскопии // Списание на Българското геологическо дружество. 1969. Год. XXX. Кн. 1. С. 47–53.

Рецензент к. г.-м. н. С. Н. Шанина