МЕЗОЗОЙСКИЕ ИСКОПАЕМЫЕ СМОЛЫ СЕВЕРНОЙ ЕВРАЗИИ

М. А. Богдасаров

Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Беларусь

bahdasarau@gmail.com

В пределах Северной Евразии (территории материка, расположенной севернее 40° северной широты) ископаемые смолы в мезозойских отложениях приурочены преимущественно к меловым и, в меньшей степени к юрским и триасовым породам. В статье рассмотрены особенности геологического строения проявлений и физико-химические свойства ископаемых смол мезозойского возраста из различных регионов — Сибири, Закавказья, Дальнего Востока. Для изучения смол использовались методы определения твердости и хрупкости, дифференциальный термический анализ, инфракрасная спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, пиролитическая газовая хроматография, аминокислотный анализ.

Ключевые слова: ископаемые смолы, румэнит, валховит, геданит, мезозой, Северная Евразия.

MESOZOIC FOSSIL RESINS OF NORTHERN EURASIA

M. A. Bogdasarov

BrSU named after A. S. Pushkin; Brest, Republic of Belarus

Within the territory of Northern Eurasia (the part of the continent located to the north of 40° of northern latitude) fossil resins in Mesozoic deposits are related mainly to Cretaceous and less to Jurassic and Triassic rocks. The peculiarities of the geological structure of fields and physical and chemical properties of fossil resins of Mesozoic age from various regions — Siberia, Transcaucasia, the Far East are considered in the article. In the study of resins, methods for determining hardness and fragileness, differential thermal analysis, infrared spectrometry, chromatography-mass spectrometry, pyrolytic gas chromatography, and amino acid analysis were used.

Keywords: Fossil resins, romanite, valchovite, hedanite, Mesozoic, Northern Eurasia.

Введение

Геологический возраст ископаемых смол, известных практически на всех континентах мира, часто определяется возрастом отложений, в которых их находят. Однако отложения не всегда могут быть одновозрастными со смолами, особенно если речь идет о вторичных проявлениях. Мезозойские ископаемые смолы Северной Евразии в подавляющем большинстве пространственно и генетически связаны с меловыми породами, относящимися к буроугольной и, значительно реже, терригенно-глауконитовой и терригенно-вулканогенной формациям. Целью исследований является установление особенностей формирования, свойств и состава различных видов ископаемых смол из мезозойских отложений Северной Евразии.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются ископаемые смолы северной части Евразии мезозойского возраста, предметом исследования — условия формирования различных видов ископаемых смол, их физико-химические характеристики и связь с вмещающими породами.

Методы и подходы

В соответствии с рекомендациями, предложенными Н. П. Юшкиным, Д. А. Бушневым и С. Н. Шаниной [1], автором в работе [2] были проанализированы многочисленные опубликованные и фондовые материалы, касающиеся особенностей размещения скоплений и отдельных находок смол, материалы геолого-съемочных, геолого-разведочных и поисковых работ. На этой основе выполнены палеогеографические реконструкции условий их формирования и определены важнейшие поисковые признаки для смолопроявлений различного возраста. Диагностика ископаемых смол проведена по сле-

дующим параметрам: число хрупкости, поведение при нагревании, особенности инфракрасных спектров; также применялись хромато-масс-спектрометрия, пиролитическая газовая хроматография и аминокислотный анализ.

Определения твердости и хрупкости. Исследования проводились в ИМГРЭ РАН (С. И. Лебедева), ФТИ НАН Беларуси (Л. Р. Дудецкая) и БрГУ имени А. С. Пушкина (д. г.-м. н. М. А. Богдасаров) с помощью микротвердометра ПМТ-3 с использованием принципа статического вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине между противоположными гранями, равным 136°. Данные о хрупкости образца основаны на изучении трещин вокруг отпечатка, полученного при вдавливании алмазной пирамиды. Нагрузка, при которой возникает первая трещина разрыва, называется числом хрупкости.

Дифференциальный термический анализ. Исследования проводились в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (Г. Н. Модянова) на дериватографе Q-1500. Условия эксперимента: максимальная температура нагрева печи — 1000 °С/мин, навески — 25.0–30.0 мг, ДТА — 500 MV, ДТГ — 500 MV, ТГ — 100 мг, Σп — 100 %, тигли платиновые. Реакции, выделяющие тепло (экзотермические), отражаются на графике в виде направленных вверх пиков, а поглощающие тепло (эндотермические) — в виде впадин. Более высокое содержание летучих компонентов в отдельных образцах смол выражается в виде увеличения глубины впадин в более низком температурном диапазоне.

Поведение ископаемых смол в температурном поле исследовалось в БрГУ имени А. С. Пушкина (д. г.-м. н. М. А. Богдасаров) на температурном столике под микроскопом МБС-2. Температура размягчения (Тр) фиксировалась по сбою резкости микроскопа, вязкость падала до такой степени, что под действием постоянной нагруз-

ки (кварцевого стекла) начинала развиваться высокоэластичная деформация. Температура течения (Тт) фиксировалась как температура, при которой проба переходила в жидкотекучее состояние.

Экстракция углеводородных компонентов смол. Исследования выполнялись в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (д. г.-м. н. Д. А. Бушнев). Для выявления состава углеводородных компонентов ископаемых смол была проведена их экстракция *n*-гексаном. Отделение углеводородных составляющих экстракта от его полярных частей было достигнуто путем хроматографирования на силикагеле (элюент *n*-гексан). Оценка содержания индивидуальных компонентов, входящих в состав экстракта ископаемых смол, производилась при анализе методом хромато-масс-спектрометрии путем сравнения пиков анализируемых компонентов с пиком внутреннего стандарта. Метод экстракции смол *n*-гексаном позволяет изучить только небольшую часть их компонентов, представляющих собой всего 2 % от массы навески. Нерастворимое в органических растворителях вещество смол исследовалось хромато-масс-спектральным анализом продуктов пиролиза смол и методом пиролитической газовой хроматографии.

Хромато-масс-спектрометрия проводилась в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (д. г.-м. н. Д. А. Бушнев). «Сухой» пиролиз выполнялся в трубчатой электропечи, обогревавшей участок кварцевой трубки с предварительно взвешенной лодочкой с образцом. Продукты улавливались хлороформом, охлаждаемым льдом (5 мл). Продолжительность пиролиза составляла 1 час. Термолиз осуществлялся в потоке азота при температуре 420 °С. Во время пиролиза хлороформ окрасился в желто-коричневый цвет. Анализ продуктов «сухого» пиролиза ископаемых смол проводился при непосредственном введении пиролизата в хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP5050A. Для хроматографического разделения использовалась колонка SPB-5 (Supelco) длиной 60 м и внутренним диаметром 0.32 мм, толщина неподвижной фазы составляла 0.25 мкм. Хроматографирование выполнялось в режиме программирования температуры от 50 до 300 °С со скоростью 5 °С в минуту. Температура инжектора составляла 300 °С, ионного источника — 250 °С. Ввод пробы осуществлялся в режиме деления потока (1:30), объем пробы составлял 1 мкл. Масс-спектрометр — квадрупольный с энергией ионизации 70 эВ.

Пиролитическая газовая хроматография. Исследования проводились в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (д. г.-м. н. Д. А. Бушнев). Пиролиз выполнялся на газовом хроматографе «Кристалл 2000 М», оснащенном пиролитической приставкой, при температуре 600 °С. Продолжительность пиролиза — 20 с. Хроматографирование выполнялось в течение одного часа в режиме программирования температуры от 40 до 300 °С со скоростью 5 °С в минуту. Температура испарителя составляла 300 °С, детектора 300 °С. Для хроматографического разделения использовалась колонка Alient Technologies длиной 30 м и внутренним диаметром 0.32 мм, HP-5, толщина неподвижной фазы составляла 0.25 мкм.

Аминокислотный анализ проводился в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (к. г.-м. н. С. Н. Шанина). Все образцы предварительно обрабатывались различными растворителями, для того чтобы удалить поверхностные загрязнения. Для извлечения аминокислот образцы под-

вергались кислотному гидролизу в 6М HCl при температуре 105 °С в течение 12 часов. Полученные гидролизаты фильтровались, отгонялись на ротаторном испарителе при температуре 45 °С и перерастворялись в 0.05М HCl. Полученный раствор очищался от солей металлов 0.01М HCl на колонке, заполненной сорбентом Dowex 50W X8. Элюирование аминокислот осуществляли 2.5М NH₄OH. Полученный раствор вновь отгоняли на ротаторном испарителе при температуре 45 °С, растворяли в 0.1М HCl, замораживали и высушивали. Затем образцы этерифицировались пентафторпропионом (PFP) ангидридом. Полученные N-PFP изопропиловые эфиры аминокислот растворяли в дихлорметане и переносили в вials для хроматографии. Анализы выполнялись на газовом хроматографе GC-17A с пламенно-ионизационным детектором. Для разделения энантиомеров полученных эфиров аминокислот использовалась колонка Chirasil-Val (длина 50 м, внутренний диаметр 0.25 мм). В качестве газа-носителя применялся гелий. Температура испарителя — 250 °С, температура пламенно-ионизационного детектора — 275 °С. Анализ проводился при следующих условиях программирования температуры термостата колонок: 4 минуты в изотермическом режиме при температуре 90 °С, затем подъем температуры до 210 °С со скоростью 4 °С/мин. Время анализа — 70 минут.

Инфракрасная спектроскопия. Инфракрасные спектры получены независимо в двух лабораториях на трех различных инфракрасных спектрометрах: Specord-75 (Институт физики НАН Беларуси, Н. И. Макаревич), DS-710C (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Л. Л. Ширяева), Инфралюм ФТ-801 (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, д. г.-м. н. О. В. Мартиросян). Образцы готовились путем прессования 1.5–8.0 мг смолы с 800 мг оптически чистого KBr в обойме диаметром 20 мм в специальной пресс-форме под давлением с откачкой воздуха. Для устранения гигроскопичности среды применялся гексахлор-1.3-бутодиен. Все образцы были сняты в диапазоне волновых чисел 4000–500 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, числом сканирований — 32.

Результаты и обсуждение

Крупнейшим смолоносным регионом, причем самым богатым на этот вид сырья, является **Сибирь**. Типичным примером продуктивных горизонтов могут считаться смолоносные отложения **Хатангской впадины**, содержащие мощные пласты углей и смолы, отмеченные в отложениях огневской (апт—альб, проявление Байкура-Неру), бегичевской (альб—сеноман, Кресты, Жданиха), ледяной (турон—коньяк, Булун), хетской (коньяк—сантон, Янтардах, Исаевский, Романиха) свит. Находимые в этих отложениях растительные остатки, споры и пыльца указывают на теплый влажный климат, при котором произрастали гинкговые, папоротники, цикадофиты, хвойные [3]. Крупные пачки косослоистых песков, наличие мелко-, средне- и крупнозернистых разностей, присутствие прослоев галечников, состоящих из сидерита и сидеритизированной древесины, указывают на отложение песков мощными с быстрым течением водными потоками, вероятно, реками. Хвойные леса на берегах, состоявшие преимущественно из представителей таксодиевых, кипарисовых и сосновых, служили источником смол. Из отмиравших растительных остатков формировались линзы и пласты торфа, а также скопления древесины, ныне перешедшие в лигнит.

Другой тип смолоносных отложений распространен в районе **Чулым-Енисейской впадины**, на большей части которой меловые породы на дневную поверхность не выходят и практически все известные находки смол, за редким исключением, вскрыты скважинами на глубине от 45 до 560 м. Наиболее древние смолы связаны с отложениями кийской свиты (апт — альб — сеноман), представляющей собой продукты переотложения зрелой коры выветривания с широким распространением каолинита, железистых песчаников, аллитов и латеритных бокситов. За счет размыва смолы кийской свиты попадали в породы симоновской (турон), славгородской (кампан), верхней части сымской (маастрихт — дат) свит, сложенных песчано-глинистыми отложениями.

Особенности строения и состава смолоносных отложений указывают на образование их в прибрежно-континентальных и прибрежно-морских условиях [4]. Продуктивные горизонты кийской и симоновской свит имеют аллювиально-озерный генезис и формировались на аллювиальной равнине, существовавшей здесь со времени сеномана, а лежащие выше отложения — в пределах обширной приморской равнины, полого опускавшейся с востока на запад в сторону моря (рис. 1). При этом источником прибрежно-морских россыпей в данном случае служили именно одновозрастные им проявления смол на континенте.

В пределах **Югорского полуострова** находится проявление Песчаное (Амдерма), смолы которого, вероятно, имеют позднемеловой возраст [1, 5]. В районе об-

нажается песчано-галечниковая толща, состоящая из чередования песчаных и галечниковых отложений, в некоторых горизонтах характеризующихся косой слоистостью. Встречаются линзы углистого материала. Смолоносными являются серые разнотернистые пески с многочисленными тонкими линзами торфоподобного растительного материала. Зерна смол приурочены именно к этим линзам, в которых они занимают около половины объема. Пески кварц-полевошпатовые. По данным спорово-пыльцевого анализа, смолоносные и вмещающие их отложения характеризуются очень сложным смешанным составом спор и пыльцы при сравнительно невысоком их общем содержании. Литологические особенности продуктивного горизонта, перемешанность спор и пыльцы свидетельствуют о дельтовом или прибрежно-морском генезисе.

Вторым крупным географически обособленным смолоносным регионом Северной Евразии, в котором распространены янтареподобные смолы, является **Закавказье**. С наиболее древними отложениями мелового возраста здесь связано проявление Ани (Верхний Агджакенд). Продуктивная толща имеет раннесеноманский возраст, залегает на юрских породах и сложена серией грубообломочных песчаников и глинистых песков с линзами угля и большим количеством обугленного растительного материала с включениями ископаемых смол. Выявленные в этом же регионе проявления Айтаг (Горчу, Лачин) и Коти (Шаваршаван) приурочены к коньякским песчано-глинистым отложениям. В целом в

Рис. 1. Палеогеографическая карта территории юго-востока Западной Сибири (маастрихт–дат), по данным С. И. Коноваленко [2] с дополнениями автора

Fig. 1. Paleogeographic map of the territory of the south-east of Western Siberia (Maastricht–Dat), according to S. I. Konovalenko [2] with the author's additions

Закавказье продуктивные горизонты смолоносных отложений формировались в прибрежно-морских и/или лагунно-дельтовых условиях (рис. 2). Об этом свидетельствуют фаунистические остатки в виде ядер мелких пе-

Рис. 2. Палеогеографическая карта территории Закавказья (коньяк), по данным В. С. Трофимова [4] с дополнениями автора
Fig. 2. Paleogeographic map of the territory of Transcaucasia (Cognac), according to V. S. Trofimov [4] with the author's additions

леципод и гастропод. Кроме того, на прибрежно-лагунный характер указывают косая диагональная слоистость в сочетании с частым выклиниванием слоев и наличие гальки. Широкое присутствие в отложениях растительных останков [6] позволяет говорить о том, что прилегающая суша была покрыта тропической лесной растительностью.

Третий характерный регион распространения меловых смол — **Дальний Восток**, где они лучше всего изучены на Липовецком месторождении каменных углей, расположенном в северо-восточной части Суйфунского угольного бассейна. Горизонты, содержащие включения ископаемых смол, относятся к сучанской серии (нижний мел), которая подразделяется на три свиты: нижнюю угленосную, непродуктивную (на уголь) и верхнюю угленосную. Смолоносными являются содержащие пласты углей озерно-болотные и озерные отложения, образовавшиеся на заболоченных приморских низменностях и позднее подвергшиеся процессам метаморфизма [7].

По комплексу **физико-химических свойств** изученные разновидности мезозойских ископаемых смол могут быть диагностированы как румэнит (отмечен в Закавказье и на Дальнем Востоке), валховит (Закавказье), геданит и ретинит (большая часть проявлений Сибири). Диагностика проведена по следующим параметрам: число хрупкости, поведение при нагревании, особенности инфракрасных спектров. Для мезозойских румэнитов характерны значения числа хрупкости свыше 200 г, температура размягчения 140–180 °С, температура течения 340–430 °С, специфический набор эффектов на кривых ДТА (рис. 3, а) и полос карбонильной группы (1700>1724 см⁻¹) на ИК-спектрах (рис. 4, а), при этом конфигурация полос 1250, 1155, 1030, 975 см⁻¹ похожа на спектры «классического» карпатского румэнита.

Рис. 3. Термограммы ископаемых смол (данные автора): А — вязкие (Айтаг, Закавказье), В — хрупкие (Янтардах, Хатангская впадина)

Fig. 3. Thermograms of viscous (A) and fragile (B) fossil resins, author's data: A — MB-029 (Aytag, Transcaucasia), B — MB-021 (Yantardakh, Khatanga depression)

Рис. 4. Типичные инфракрасные спектры (данные автора): А — румэнит (Айтаг, Закавказье), В — валховит (Коти, Закавказье), С — геданит (Янтардах, Хатангская впадина)

Fig. 4. Typical infrared spectra of rumanite (A), valhovite (B) and gedanite (C), author's data: A — MB-029 (Ayttag, Transcaucasia), B — MB-020 (Kochi, Transcaucasia), C — MB-021 (Yantardakh, Khatanga depression)

Остальные виды смол являются хрупкими, для них характерны значения числа хрупкости менее 50 г, температура размягчения 140–170 °С, температура течения 170–330 °С, иной набор эффектов на кривых ДТА (рис. 3, b). Для ИК-спектров валховита характерна одинаковая интенсивность полос 1234 $\approx$ 1167 см^{-1} , интенсивная полоса при 1030 см^{-1} , полоса слабой интенсивности при 988 см^{-1} и отсутствие полос поглощения в области 900–600 см^{-1} , полоса карбонильной группы имеет максимум при 1713–1719 см^{-1} (рис. 4, b).

Для ИК-спектров геданита — полоса при 1085 см^{-1} , одинаковая интенсивность полос поглощения в обла-

сти 1245–1257 и 1176 см^{-1} (1245–1257 $\approx$ 1176 см^{-1}), интенсивные полосы при 1028 см^{-1} и 888 см^{-1} , значительное поглощение карбонильной группы с максимумом при 1702 см^{-1} (рис. 4, c). Особенностью ИК-спектров ретинита является сильное поглощение в области 980–1300 см^{-1} , с преобладанием пика 1030 см^{-1} .

Для дальнейших исследований были отобраны специально подготовленные пробы мезозойских ископаемых смол. На первом этапе для выявления состава углеводородных компонентов некоторых смол была проведена их экстракция *n*-гексаном. Сравнительный анализ качественного состава экстрактов ископаемых смол про-

явления Амдерма, отличающихся по цвету (желтые, красные, красно-бурые), показал присутствие более высоких концентраций экстрактивных соединений в желтой фракции и их минимальное содержание в красно-бурой.

Метод экстракции смол *n*-гексаном позволяет изучить только небольшую часть их компонентов, около 2 % от массы навески. Нерастворимое в органических растворителях вещество смол может быть изучено хромато-масс-спектральным анализом продуктов пиролиза смол и методом пиролитической газовой хроматографии. Поскольку идентификация продуктов пиролиза, полученных на пиролитическом газовом хроматографе, в значительной степени затруднена из-за отсутствия стандартных соединений, было принято решение провести анализ на хромато-масс-спектрометре.

Для этого все пробы смол, исследованные на пиролитическом газовом хроматографе, были отсортированы по схожести хроматографической картины. В результате несколько типов (табл. 1) было отобрано для анализа методом хромато-масс-спектрометрии. Идентификация

пиков на масс-хроматограммах осуществлялась с помощью компьютерного банка данных *wiley 139, nist 62* [8]. На рис. 5, а и б представлены хроматограммы ископаемых смол для типов I и III, полученные на пиролитическом газовом хроматографе, на которых наблюдается схожесть пиков с полученными на хромато-масс-спектрометре, что означает возможность проведения идентификации полученных соединений для всех проб ископаемых смол (табл. 2). Аналогичное исследование было выполнено и для кайнозойских ископаемых смол, рассматриваемых, например, в работах [2; 9], в которых приводятся хроматограммы продуктов пиролиза ископаемых смол для типов II, IV и V.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод что часть соединений, идентифицированных в продуктах пиролиза ископаемых смол, характерна для всех образцов — 3-метилциклогексен-1 (1); 4,4-диметилциклопентен-1 (2); толуол (3); 1,3- диметилциклогексан (4); 1,3-диметилциклогексен-1 (6); ксилол (9); α -пинен (10); 1,2,4-триметилбензол (17); изомер (1,2,3,4,4а,5,8,8а-

Таблица 1. Анализируемые пробы мезозойских ископаемых смол, данные автора

Table 1. Analyzed samples of Mesozoic fossil resins, author's data

Шифр образца Sample	Проявление Occurrence	Цвет образца Color	Номер пробы Number of sample	Тип ХМС* Type*
НЮ-01	Амдерма	красно-бурый, непрозрачный	1	I
МБ-013	Романиха	желто-коричневый, окисленный	2	I
МБ-018	Тиммердах-Хая	медово-желтый, прозрачный	3	I
НЮ-02	Амдерма	лимонно-желтый, прозрачный	4	I
НЮ-03	Амдерма	темно-красный, непрозрачный	5	I
МБ-020	Коти	медово-желтый, полупрозрачный	9	II
МБ-021	Янтардах	желто-коричневый, окисленный	10	III
МБ-010	Нижняя Агапа	желто-коричневый, окисленный	17	V

Примечание. * — тип IV характерен только для кайнозойских ископаемых смол [2; 9].

Note. * — type IV is characteristic only for Cenozoic fossil resins [2; 9].

Рис. 5. Типичные масс-хроматограммы продуктов пиролиза ископаемых смол, данные автора. А — НЮ-01 (Амдерма, Югорский полуостров), В — МБ-021 (Янтардах, Хатангская впадина)

Fig. 5. Typical mass-chromatograms of pyrolysis products of fossil resins, author's data: А — NY-01 (Amderma, Ugra Peninsula), В — MB-021 (Yantardakh, Khatanga depression)

Таблица 2. Продукты пиролиза ископаемых смол (пиролитическая газовая хроматография), данные автора
Table 2. Pyrolysis products of fossil resins (pyrolitic gas chromatography), author's data

Пик Peak	Соединения Compositions	Пробы ископаемых смол Samples of resins							
		1	2	3	4	5	9	10	17
1	3-метилциклогексен-1	+	+	+	+	+	+	+	+
2	4,4-диметилциклопентен-1	++	+	+	+	++	+	++	+
3	толуол	++	+	++	++	++	++	++	++
4	1,3-диметилциклогексан	+	+	+	+	+	+	+	+
5	n.i.	+	+	+	+	+	+	+	+
6	1,3-диметилциклогексен-1	++	++	++	++	++	++	++	++
7	n.i.							+	+
8	n.i.	++	++	++	++	++	+		
9	ксилол	+	+	+	+	+	++	+	+
10	α-пинен	+	+	+	+	+	+	+	+
11	1,7,7-триметилтрицикло-[2.2.1.0(2,6)]гептан	+	+					+	+
12	2-этилиден-1,1-диметилциклопентан	+	+	+	+	+	+	+	+
13	камфен	+	+	+		+	+	++	++
14	1-этил-3-метилбензол						+		
15	1,2,3-триметилбензол						+	+	
16	n.i.	+	+	+	+	+			
17	1,2,4- триметилбензол	+	+	+	+	+	+	++	+
18	1-метил-3-изопропилбензол	+	+	+	+	+		++	+
19	1-метил-4-изопропилбензол	+	+	++	+	+		++	++
20	фенхол	+	++	+	+	+	+	+	+
21	камфора	++	++	+	+	++	+	++	++
22	борнеол	+	+	+	+	+		+	+
23	1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидро-1,4а,6-триметилнафталин	+	+	+	+	+	++	++	+
24	изомер (1,2,3,4,4а,5,8,8а-окта-гидро-1,4а,6-триметилнафталин)	+	++	++	+	++	++	++	++
25	n.i.	++	++	++	++	++			
26	n.i.						+		
27	n.i.						+	+	
28	n.i.	++	+	++	++	++			
29	n.i.	++	++	++	++	++	++	++	++
30	n.i.	+	+	+	+	+			
31	5,9,9-триметилцикло-[4,4,0,0(1,5)децен-7-он-4]	+	+	+	+	+	+	++	+
32	n.i.								+
33	n.i.	+	+	+	+	+	+		+
34	4а,5,8,8а-тетрагидро-1,4а,6-триметилнафталин	+	+	+	+	+	+		
35	n.i.						+		
36	n.i.	+	+	+	+	+			
37	n.i.								+
38	n.i.	+	+	+	+				
39	1,1,6-триметилтетралин (ионен)	+	+	+	+	+	++	+	+
40	n.i.								+
41	1,2,3,4,4а,7,8,8а-октагидро-1,1,4а,5,6-пентаметилнафталин	++	++	++	++	++	+		
42	n.i.	++	++	++	++	++			+
43	n.i.						+		+
44	6-бутилтетралин	+	+	+	+	+			
45	n.i.								+
46	n.i.								
47	n.i.								+
48	n.i.								+
49	n.i.								

Примечание. n.i. — соединение не идентифицировано.

Note. n.i. — not identified.

октагидро-1,4а,6-триметилнафталин) (24); 5,9,9-триметилцикло[4,4,0,0(1,5)децен-7-он-4] (31). Другая часть соединений встречается лишь в отдельных образцах — 1-этил-3-метилбензол (14), 1,2,3-триметилбензол (15), 6-бутилтетралин (44) — в которых также представлено большое количество неидентифицированных соединений (7, 16, 25–28, 30, 35, 36, 38, 40, 46–49).

Сопоставление состава продуктов пиролиза фракций, отличающихся по цвету смол, позволило установить определенные закономерности. Продукты пиролиза смол темных оттенков содержат более высокие относительные концентрации кислородсодержащих соединений, таких как фенхильный спирт, камфора и борнеол, что свидетельствует о более высокой степени окисленно-

сти данных образцов при их несомненном генетическом единстве.

Аминокислоты найдены во всех исследованных образцах, их содержание изменяется от 65.5 до 201.3 мкг/г. Во всех смолах преобладают аминокислоты, содержащие алифатические группы, гидроксильных и кислых аминокислот содержится несколько меньше. По распределению гетероциклических, ароматических и основных групп четких различий в исследуемых образцах не выявлено. В мезозойских смолах по сравнению с живицей современных хвойных [10] содержание кислых аминокислот (особенно аспарагиновой кислоты) уменьшается, возрастает роль алифатических аминокислот. Практически во всех ископаемых смолах увеличивается доля глицина.

Самым низким содержанием кислых аминокислот отличаются смолы Амдермы. Кроме того, в них хорошо заметно изменение роли лейцина и изолейцина. Вместо обычного распределения, в котором лейцина обычно больше, чем изолейцина, здесь наблюдается противоположная картина. Высокое содержание алифатических аминокислот (обычно более 40 %) и отсутствие в мезозойских смолах серосодержащей аминокислоты — метионина — могут являться их диагностическими признаками. В оранжево-красных и красно-коричневых образцах доля кислых групп значительно ниже, чем в желтых, что, вероятно, связано с их более высокой окисленностью. Среди индивидуальных аминокислот доминируют глицин, аланин, серин, лейцин и глутаминовая кислота.

Изменения аминокислотного состава первичной живицы, скорее всего, начинают происходить при попадании ее в почву и/или на этапе размыва отложений и переноса смол. Они связаны с процессами разрушения исходных белковых соединений и дальнейшим вхождением отдельных аминокислот в состав высокомолекулярных и высококонденсированных органических структур фоссилизированного органического вещества, что и способствовало их сохранению. Значительные вариации в составе аминокислот обусловлены разнообразными условиями формирования проявлений ископаемых смол, а также влиянием вечной мерзлоты на сохранность ряда образцов.

В мезозойских образцах содержание аминокислот в среднем в 3–5 раз ниже, чем в кайнозойских смолах, т. е. налицо зависимость содержания аминокислот от возраста объектов. В целом аминокислотный состав смол отражает не столько особенности родового и видового состава материнской растительности, сколько особенности условий фоссилизации живицы и последующих ее превращений в собственно ископаемые смолы.

Выводы

Результаты изучения физико-химических свойств мезозойских ископаемых смол Северной Евразии, а также особенностей строения и состава смолоносных отложений, выполненных автором ранее [2], свидетельствуют о влиянии на живицу и смолы вмещающих пород, а также совокупности факторов, которые способствовали образованию различных видов смол. По комплексу свойств изученные разновидности мезозойских ископаемых смол могут быть диагностированы как румэнит (отмечен в Закавказье и на Дальнем Востоке), валховит (Закавказье), геданит и ретинит (большая часть проявлений Сибири).

Исходные различия в составе живицы, обусловленные, в частности, различными физиологическими и климатическими факторами, достаточно быстро нивелируются (в пределах вида и даже рода), нередко уже при жизни растений, в том числе за счет процессов изомеризации смоляных кислот. На втором этапе, после того как затвердевшая живица попадет в почву, ее дальнейшие преобразования будут зависеть от обстановки среды — аэробной или анаэробной. В аэробной обстановке будут продолжаться процессы поликонденсации и окисления. В процессе субаэрального диагенеза в смоле начинается формирование пространственного полимерного каркаса, благодаря возникновению в макромолекуле ряда дополнительных кислородных связей, о чем свидетельствует изменение некоторых свойств смол. В анаэробной обстановке, характерной, например, для торфяников, процессы окисления в смолах прекращались, и они претерпевали изменения, которые можно охарактеризовать как процессы авторедукции. Затем смола подвергалась изменениям, которые были обусловлены химизмом вмещающих ее отложений. Третий этап в образовании большинства смол характеризуется размывом первичных вмещающих пород, переносом и отложением смол в новый бассейн седиментации, что знаменует собой изменение окружающей геохимической обстановки. Продуктивные горизонты смолоносных отложений формировались в прибрежно-морских или лагунно-дельтовых условиях, реже — в условиях озерных водоемов, существовавших на заболоченных приморских низменностях.

Описанное сочетание различных факторов, обуславливающее химическое строение ископаемых смол, позволяет объяснить непрерывность в изменении их структуры, состава и свойств. Отсюда же следует, что многие выделенные ранее виды ископаемых смол в определенной части представляют собой крайние или промежуточные члены переходных рядов, которые могут отождествляться с минеральными видами, обладающими различными для конкретных случаев пределами изменчивости.

Автор выражает благодарность за помощь при выполнении исследований Д. А. Бушневу, О. В. Мартыросян и С. Н. Шаниной.

Литература

1. Юшкин Н. П., Бушнев Д. А., Шанина С. Н. Ископаемые смолы Северной Евразии // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2006. № 11 (143). С. 2–5.
2. Богдасаров М. А. Янтарь и другие ископаемые смолы Евразии. Брест: БрГУ, 2010. 263 с.
3. Жерихин В. В., Сукачева И. Д. О меловых насекомонных «янтарях» (ретинитах) севера Сибири // Вопросы палеонтологии насекомых: докл. на XXIV ежегодном чтении памяти Н. А. Холодковского. Всесоюз. энтомолог. общество / Под ред. Э. П. Нарчук. Л., 1973. С. 3–48.
4. Оценка перспектив Томской области на янтарь и ископаемые смолы: отчет о НИР / Томск. литол. ассоц.; рук. С. И. Коноваленко. Томск, 1999. 132 с. № ГР 3595-21/1.
5. Юшкин Н. П. Янтарь арктических областей: Препринт. Сыктывкар, 1973. 45 с. (Коми филиал АН СССР; Вып. 7).
6. Трофимов В. С. Янтарь. М.: Недра, 1974. 183 с.
7. Ксенофонтов И. В. Липовецкое месторождение // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР: В 10 т. / Редкол.: М. В. Голицын [и др.]. Т. 9: Угольные бас-

сейны и месторождения Дальнего Востока / И. В. Ксенофонов [и др.]; под ред. Г. Д. Петровского. М.: Наука, 1973. С. 473–484.

8. Бушнев Д. А., Богдасаров М. А. Пиролитическая газовая хроматография и хромато-масс-спектрометрия янтарей и янтареподобных смол Евразии // Вуч. зап. Брэсц. дзярж. ун-та. 2008. Т. 4, ч. 2. С. 80–89.

9. Богдасаров М. А. Кайнозойские ископаемые смолы Северной Евразии // Литасфера. 2017. № 1(46). С. 68–76.

10. Шанина С. Н., Богдасаров М. А. Аминокислотный анализ янтарей и янтареподобных смол Евразии // Весн. Брэсц. ун-та. Сер. прыродазн. навук. 2008. № 1 (30). С. 139–148.

References

1. Yushkin N. P. *Iskopaemye smoly Severnoi Evrazii* (Fossil resins of Northern Eurasia). N. P. Yushkin, D. A. Bushnev, S. N. Shanina: Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2006, No. 11 (143), pp. 2–5.

2. Bogdasarov M. A. *Yantar i drugie iskopaemye smoly Evrazii* (Amber and other fossil resins of Eurasia). M. A. Bogdasarov. Brest: BrGU, 2010, 263 pp.

3. Zherihin V. V. *O melovyh nasekomonosnyh «yantaryah» (retinitah) severa Sibiri* (Cretaceous insect-containing ambers (retinitis) of Northern Siberia). V. V. Zherihin, I. D. Sukacheva. Paleontology

of insects: report at 24th Kholodkovsky Readings, Leningrad, 1973, pp. 3–48.

4. *Otsenka perspektiv Tomskoi oblasti na yantar i iskopaemye smoly* : otchet o NIR (Evaluation of prospects of Tomsk area for amber and fossil resins: scientific report. Tomsk, 1999, 132 pp, № GR 3595-21/1.

5. Yushkin N. P. *Yantar arkticheskikh oblastei* (Amber of Arctic areas). Syktyvkar, 1973, 45 pp.

6. Trofimov B. C. *Yantar* (Amber). Moscow: Nedra, 1974, 183 pp.

7. Ksenofontov I. V. *Lipovetskoe mestorozhdenie* (Lipovetskoe deposit). *Geologiya mestorozhdenii uglya i goryuchih slantsev SSSR: v 10 t.* (Geology of deposits of coal and shales in 10 volumes) Moscow: Nauka, 1973. V. 9, pp. 473–484.

8. Bushnev D. A. *Piroliticheskaya gazovaya hromatografiya i hromato-mass-spektrometriya yantarei i yantarepodobnyh smol Evrazii* (Pyrolytic gas chromatography and chromatic mass spectrometry of ambers and amber-like resins of Eurasia) 2008, V. 4, ch. 2. pp. 80–89.

9. Bogdasarov M. A. *Kainozoiskie iskopaemye smoly Severnoi Evrazii* (Cenozoic fossil resins of Northern Eurasia) Litassera, 2017, 1(46), pp. 68–76.

10. Shanina, S. N. *Aminokislotnyi analiz yantarei i yantarepodobnyh smol Evrazii* (Amino acid analysis of amber and amber-like resins of Eurasia). Vesn. Brests. un-ta. Ser. pryrodazn. Navuk, 2008, 1 (30), pp. 139–148.