

УДК 549.892.2.(575)

## РАЗНОВИДНОСТИ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ СРЕДНЕЙ АЗИИ И ОСОБЕННОСТИ ИХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2023 г. О. В. Мартиросян<sup>a</sup>, \*, М. А. Богдасаров<sup>b</sup>, \*\*

<sup>a</sup>Геологический институт РАН,  
Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

<sup>b</sup>Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина,  
бульвар Космонавтов, 21, Брест, 224016 Беларусь

\*e-mail: mov@ginras.ru

\*\*e-mail: bahdasarau@gmail.com

Поступила в редакцию 05.12.2021 г.

После доработки 27.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Статья содержит первый современный обзор находок ископаемых смол на территории Средней Азии — далеко за пределами традиционных смолоносных районов, как в России, так и на севере Западной Европы. На основе малоизвестных фактов и случайных упоминаний, разбросанных в геологической литературе, проведена ревизия и описаны основные местонахождения ископаемых смол, дана оценка уровня их изученности. Впервые проведено изучение особенностей молекулярной структуры ископаемых смол Приаралья с использованием метода ИК-спектроскопии, которое показало, что смолы этого региона представлены двумя видами по спектральным признакам близкими к геданиту и ретиниту. Показано, что смолы данного региона, описанные ранее рядом авторов как янтарь (в современном понимании — сукцинит, относящийся к группе вязких смол) им не являются, а представлены исключительно хрупкими смолами (геданитом и ретинитом) и, соответственно, не могут быть использованы в промышленности в качестве ювелирного сырья.

*Ключевые слова:* ископаемые смолы, россыпи, генезис, молекулярная структура, геданит, ретинит, Средняя Азия.

DOI: 10.31857/S0024497X23010044, EDN: GUHSXE

### СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ПРОБЛЕМЫ

В настоящее время разнообразное состояние сырьевой базы ископаемых смол и существующий на них спрос требуют разветвления работ по поискам новых промышленных скоплений смол и их качественной оценке не только на площадях с известными проявлениями, но и в других районах. Этому благоприятствует появление и развитие в последние десятилетия ряда новых физико-химических методов исследования вещества, что дает, наконец, возможность провести полную ревизию выделенных ранее многочисленных минеральных видов смол. При этом следует принимать во внимание, что при работе с этими объектами необходимо учитывать специфические особенности их строения [Савкевич, 1970; Anderson et al., 1992; Kosmowska-Ceranowic, 1999; Мартиросян, 2012; Богдасаров, 2009, 2017]. Проведение подобных исследований осложняется появлением в литературе терминологических неточностей, в том числе объединением всех янтареподобных смол под термином “янтарь”, что

приводит к усреднению характеристик различных видов смол и к неправильным оценкам территорий на янтареносность.

Целью наших исследований являлось установление особенностей распространения, свойств, состава и утилитарного потенциала ископаемых смол в мезозойских и кайнозойских отложениях территории Средней Азии. Объектом исследования являются сами ископаемые смолы, предметом исследования — условия их формирования, физико-химические характеристики, связь с вмещающими породами и утилитарный потенциал.

На протяжении XIX и первой трети XX вв. новые виды ископаемых смол, отличающиеся по физическим и химическим свойствам и условиям нахождения от балтийского янтаря, зачастую выделялись под самостоятельными названиями. Появилось и множество находок смол, сходных с янтарем, которые по разным причинам не подвергались детальному изучению. Таким образом, в науке наметились две тенденции: с одной стороны, ученые стремились к выделению доступными

им в то время методами ископаемых смол, отличающихся от янтаря как по физическим свойствам, так и по химическому составу, с другой стороны, некоторые исследователи стали объединять под названием “янтарь” любые внешне похожие на него ископаемые смолы. В дальнейшем первая тенденция стала ведущей и была отмечена в важнейших работах по минералогии органических соединений, в частности в книге “Минералогия каустобиолитов” [Орлов, Успенский, 1936].

Вместе с тем выделение минералов органического происхождения в обособленную группу привело к тому, что она впоследствии оказалась как бы за пределами собственно минералогических классификаций. Этому в значительной степени способствовало отсутствие единства мнений относительно задач минералогии, вытекающее из различного толкования смыслового содержания понятия “минерал” разными авторами. До наших дней во многих работах по минералогии прослеживается мысль о том, что для минерала обязательно неорганическое происхождение, а во второй половине XX в. неперенным условием для включения каждого природного соединения или однородного тела в понятие “минерал” становится его кристаллическое фазовое состояние.

В то же время существуют и другие, более широкие взгляды на содержание понятия “минерал”, которые мы находим у В.И. Вернадского [1988], Д.П. Григорьева [1943], В.Н. Муратова [1961], А.Е. Ферсмана [1962], Е.К. Лазаренко [1963], Н.П. Юшкина [2002] и др. Эти ученые не исключают возможности отнесения к числу минералов физически и химически индивидуализированных органических соединений — продуктов природных процессов в земной коре, пусть даже биогенного происхождения и некристаллического строения.

Следует обратить внимание и на тот факт, что сам термин “янтарь” в геологической литературе по-прежнему не имеет однозначного толкования, являясь фактически термином свободного пользования для обозначения целого ряда ископаемых смол без учета их физических и химических особенностей. По правилам научной терминологии, существующим в минералогии, химии и других науках, недопустимо использование одного и того же термина для обозначения веществ или объектов различного химического строения. Понятие “балтийский янтарь” более конкретно, но и оно используется как собирательный термин для обозначения совокупности ископаемых смол, встречающихся на балтийском побережье, наиболее распространенным видом которой, составляющим 98% всех входящих в нее смол, является именно янтарь, обозначаемый международным минералогическим термином “сукцинит”. Термин “янтарь” имеет в русском языке право приорите-

та, а его использование применительно к другим ископаемым смолам недопустимо. В целях устранения неточностей и путаницы рациональным представляется использовать термин “янтарь” исключительно как синоним термина “сукцинит”. Янтареподобные ископаемые смолы, не являющиеся по своим физическим, физико-химическим и химическим особенностям сукцинитом, не следует называть “янтарем” [Савкевич, 1970; Богдасаров, 2009, 2017].

Все различия между минеральными видами смол многими авторами объясняются разницей в вещественном составе исходных живиц, из которых они произошли, и в незначительной мере теми изменениями, которые происходят в захороненном органическом веществе в течение геологического времени [Трофимов, 1974]. Вместе с тем химическое воздействие минеральной среды, вмещающей ископаемые смолы, остается без должного внимания. Сложная химическая обстановка, формирующаяся в отложениях после их накопления, приводит к изменению (подчас резко) изначальных минеральных ассоциаций и сопровождается образованием новых — аутигенных минералов [Страхов, 1960]. Следовало бы ожидать, что такая обстановка должна была наложить определенный отпечаток на состав и свойства ископаемых смол, захороненных в осадке. Однако господствующее долгое время представление о значительной химической инертности этих природных образований к воздействию на них минеральных агентов [Andrée, 1937] не допускало подобного предположения, хотя ранее и высказывались мысли о том, что различия в свойствах ископаемых смол зависят от каких-то особенностей процесса фоссилизации [Орлов, Успенский, 1936].

Учитывая недостаточный объем информации о генезисе большинства известных проявлений смол, их классификацию пока целесообразно проводить лишь в самых общих чертах, выделяя первичные месторождения (проявления), характеризующиеся отсутствием переноса смол, и вторичные месторождения (проявления), образование которых связано с процессами переотложения ископаемых смол в различных масштабах. Вследствие низкой плотности, высокой хрупкости и относительно небольшой твердости для концентрации их в россыпях требуются особые условия, которые наблюдаются в природе нечасто. Тем не менее известны россыпи смол разных генетических типов, но лишь отдельные из них имеют промышленную ценность [Богдасаров, 2006].

В настоящее время известно, что даже в одном месте могут встречаться несколько минеральных видов ископаемых смол. Современные физико-химические методы позволяют однозначно диа-

гностировать янтарь (сукцинит), равно как и прочие ископаемые смолы, как правило, уступающие янтарю как по качеству, так и по стоимости. Именно поэтому ревизия всех известных находок ископаемых смол, включая и упоминания о них в литературе, имеет вполне определенное не только научное, но и практическое значение.

Территория Средней Азии остается, пожалуй, одной из наименее изученных в этом отношении несмотря на то, что ее неоднократно посещали как отдельные путешественники и исследователи, так и целые экспедиции. Уровень изучения распространения ископаемых смол на этой территории до сих пор остается крайне низким, а сведения об их находках отрывочны и случайны.

Ввиду полного отсутствия в литературе аналитических данных по молекулярной структуре ископаемых смол территории Средней Азии нами впервые предпринято изучение ископаемых смол Приаралья с помощью ИК-спектроскопии, позволяющей проводить их точную диагностику, поскольку ИК-спектры несут значительную информацию по конструкции как сукцинита, так и других видов ископаемых смол.

Изучение особенностей распространения, физико-химических и структурных характеристик ископаемых смол Приаралья позволит сделать еще один шаг в направлении решения проблемы генезиса этих природных некристаллических образований. Современная геолого-эволюционная концепция смологенеза [Богдасаров, 2009, 2017] охватывающая спектр вопросов, касающихся ботанической принадлежности смоносных растений, причин сукциноза (интенсивного смоловыделения древних растений), особенностей фоссилизации живицы и превращения ее в смолу, видового разнообразия ископаемых смол, условий накопления смол и образования значительных их скоплений, может развиваться лишь в тесной связи с новыми данными по смолам наименее изученных территорий.

## ОБЗОР НАХОДОК ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ

Сведения о распространенности и местонахождении ископаемых смол Средней Азии, а также характеристике вмещающих пород сведены в табл. 1. Все известные находки ископаемых смол на этой территории представлены на рис. 1.

Россыпи **юрского возраста** известны в Карагандинском угольном бассейне (Казахстан) [Агибаева, 2006]. Ископаемые смолы встречаются в среднеюрских бурых углях федоровского пласта Михайловской свиты. Мощность свиты 280 м [Бувалкин, 1978]. В сложении федоровского пласта принимают участие 8 петрографических типов углей, указывающих на переменную обстановку торфонакопления в болотных условиях [Богдано-

ва, Волкова, 1961]. Накоплению смол в среднеюрское время на территории Казахстана благоприятствовали произраставшие гинкгово-хвойные леса, состоящие преимущественно из разнообразных хвойных примитивного строения и близких по морфологическим особенностям современным сосновым. Небольшую роль в растительном покрове играли таксодиевые и теплолюбивые араукариевые [Бувалкин, 1978].

В Ангренском буроугольном месторождении (Узбекистан) Н.Л. Николаевым найдена хрупкая ископаемая смола. Она обнаружена в юрских углях по трещинкам напластования в виде округлых и веретенообразных форм размером примерно  $0.25 \times 5$  мм, напоминающих злаковые колосья. Зерна имеют светло-, темно-желтый и коричневый цвет, прозрачные [Николаев, 1967].

Ископаемые смолы **мелового возраста** в форме отдельных капель были найдены на глубине 83.9–81.9 м в *нижнемеловых (апт–альб)* темно-серых глинах с прослоями бурых углей, вскрытых скважинами между р. Шет-Иргиз и балкой Аши-Сай [Бойцова, Михайлов, 1955].

Отдельные находки ископаемых смол были обнаружены в серых глинах леньковской свиты (апт–альб) в районах Кокчетавского массива и Прииртышья совместно с кусочками фюзена, линзами сидерита и обильными отпечатками листовой флоры [Пономаренко, Шилин, 1972].

Желтая прозрачная смола была найдена между чешуйками шишки хвойных, обнаруженной в нижнемеловых отложениях хребта Каржантау в районе Чимкента (Шымкента) [Zherikhin, Eskov, 1999].

В результате проведенной геологической съемки Качарской геолого-съёмочной партией в 1953–1958 гг. редкие включения ископаемых смол были встречены в верхнемеловых (сеноман) отложениях близ п. Качар, представленных континентальными серыми глинами с большим количеством углистых растительных остатков, часто с прослоями глинистых лигнитов, крупными желваками марказита и сидерита и полевошпатово-кварцевых разнозернистых песков [Михайлов, 1956].

Описывая селенсодержащие обугленные растительные остатки из верхнемеловых осадочных пород Средней Азии В.Ф. Савельев [1964] упоминает о находках ископаемых смол, совместно с сидеритом замещающих древесные обломки, ассоциируя с фосфоритом, глауконитом, баритом и целестинитом. К сожалению, более подробной характеристики смол автор не приводит.

Упоминания о том, что ископаемые смолы встречаются на территории Туркмении есть у В.А. Осколкова [1938], а в комментариях Г.Г. Леммлейна к переводу трактата А.Р. Аль-Бируни “Собрание сведений для познания драгоценностей. Минералогия” упоминается, что “смола эта, мут-

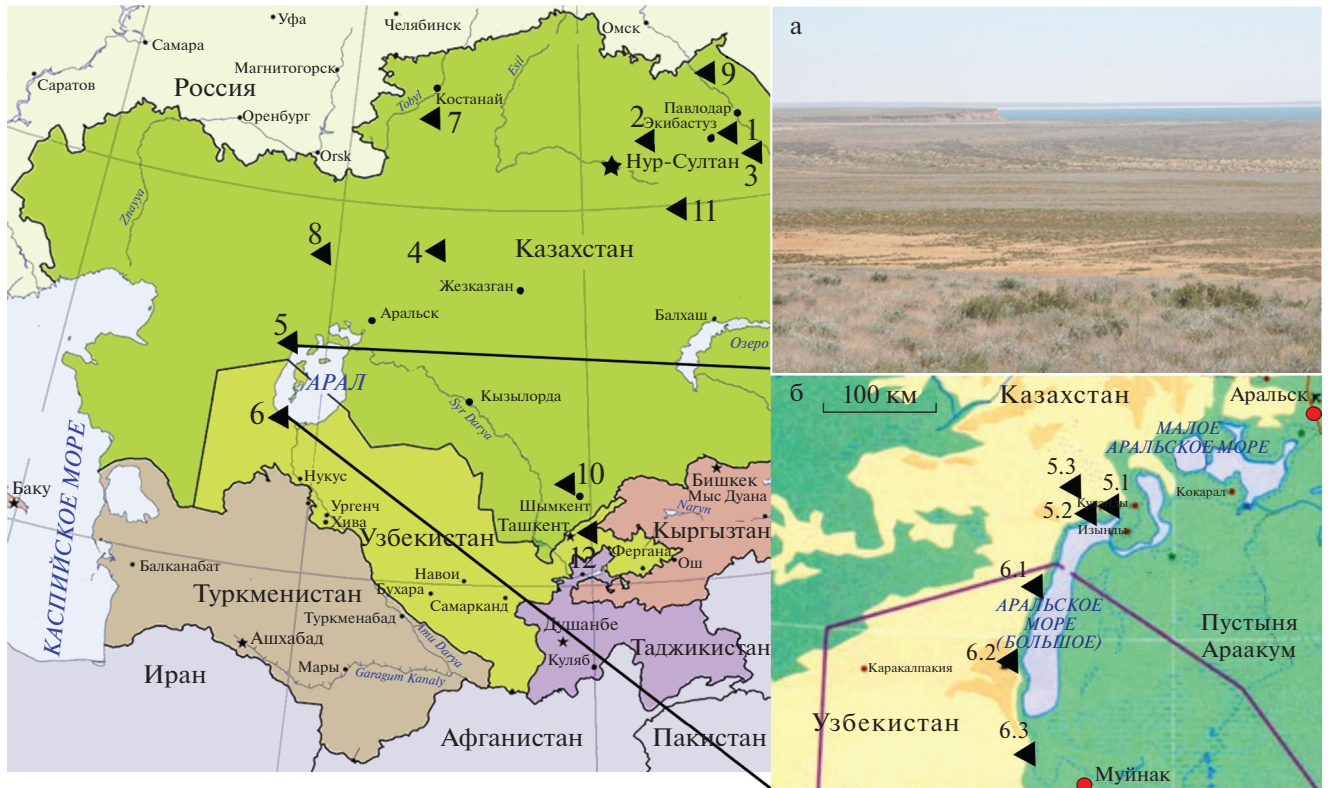
Таблица 1. Ископаемые смолы Средней Азии

Год	Имя автора	Местонахождение	Вмещающая порода
<b>КАЙНОЗОЙ</b>			
<b>Неогеновая система (плиоцен)</b>			
1845	Соколовский Л.А.	Кудайколь (Худайкуль), Казахстан	Бурый уголь
1895	Краснопольский А.А.		
1929	Кассин Н.Г.		
<b>Палеогеновая система (олигоцен)</b>			
1938	Афанасьев Б.Л.	Чидерты (Шыдарты), Казахстан	Глина, лигнит
1939	Смирняков Н.В.		
1957	Антипко Б.Е.	р. Иртыш Казахстан	
1965	Великий Н.М.	Северо-западное побережье Аральского моря, Казахстан	Лигнит, глина
1973	Булдина М.В., Волкова М.В.	Жиланчинский бассейн (р. Улы-Жиланшык), Казахстан	Лигнит
1983	Ишниязов Д.П., Баскакова М.А.	Западное побережье Аральского моря, Узбекистан	Лигнит
<b>МЕЗОЗОЙ</b>			
<b>Меловая система</b>			
1955	Бойцова Е.П., Михайлов Б.М.	Между р. Шет-Иргиз и балкой Ащи-Сай (апт–альб), Казахстан	Глины с большим количеством углистых растительных остатков
1956	Михайлов Б.М.	Тургайский буроугольный бассейн, п. Качар (сеноман), Казахстан	
1972	Пономаренко З.К., Шилин Т.В.	Кокчетавский массив и Прииртышье (апт–альб), Казахстан	
1999	Жерихин В.В., Есков К.Ю.	хребет Каржантау в районе Чимкента, (Шымкента), Казахстан	Шишка
<b>Юрская система</b>			
1967	Николаев Н.Л.	Ангренское буроугольное месторождение, Узбекистан	Уголь
2006	Агибаева Л.М.	Карагандинский угольный бассейн, михайловская свита, федоровский пласт, Казахстан	Бурый уголь

но-желтого цвета, с ароматичным запахом, собиралась по берегам Каспийского моря туркменами под видом янтаря и употреблялась для заживления ран” [Аль-Бируни, 1963, с. 471].

Россыпи палеогенового возраста, содержащие включения ископаемых смол, наиболее широко распространены в пределах исследуемой территории. В 1936 г. при гидрогеологических исследованиях, проводившихся Казахстанским геологическим трестом вдоль трассы железной дороги

Акмолинск-Павлодар, на левом берегу р. Чидерты (Шыдарты или Карасу), были встречены “янтареносные” глины [Афанасьев, 1938]. Пласты смолоносных глин представлены пластичной глиной оливково-зеленого цвета, к низу переходящей в черную. В подошве пласт глины переходит в торфянистую массу с остатками древесины. Мощность смолосодержащих отложений – 2.8 и 4.1 м, глубина залегания достигает 13.5 и 35.4 м. Б.Л. Афанасьев [1938] по находкам *Taxoxyloina*, а ранее и ряд других исследователей – Н.Г. Кассин [1929],



**Рис. 1.** Места находок ископаемых смол Средней Азии.

1 – Кудайколь; 2 – Левый берег р. Шидерты; 3 – р. Иртыш к югу от Павлодара; 4 – Жиланчинский буроугольный бассейн (Яр-куе, Балаттам, Балга, р. Улы-Жиланшык); 5 – Северо-западное побережье Аральского моря (Казakhstan) (5.1 – северный берег залива Кумсуат; 5.2 – западный берег залива Кумсуат; 5.3 – скважины, в кернах которых отмечена ископаемая смола); 6 – Западное побережье Аральского моря (Узбекистан) (6.1 – мыс Дуана; 6.2 – колодец Кинтыкче; 6.3 – залив Аджибай); 7 – п. Качар; 8 – между р. Шет-Иргиз и балкой Ащи-Сай; 9 – Кокчетавский массив и Прииртышье (леньковская свита); 10 – Смола в шишке (хребет Каржантау в районе Чимкента); 11 – Карагандинский угольный бассейн (михайловская свита); 12 – Ангренское буроугольное месторождение.

a – район бывшего залива Кумсуат, фото 2013 г. <http://www.vatskel.com/2013/12/25/po-dnu-sarmatskogo-morja-chast-3/>;  
b – карта Аральского моря на 2006 г.

Г.Е. Быков, К.Н. Пестровский считали, что “янтареносные” глины приурочены к отложениям неогенового возраста (миоцен, частично плиоцен), но К.В. Никифорова [1953], выделив вторую свиту континентальных отложений Павлодарского Прииртышья, представленную шоколадными глинами и песками с пиритом, ярозитом, гипсом, с большим количеством “янтаря”, растительных остатков и несколькими прослоями лигнита, относит эти отложения к среднему и верхнему олигоцену.

Смолоносные глины были встречены и в других местах долины р. Чидерты (на глубине 3–4 м). Кусочки “янтаря” (размером 0.5–1.5 см в поперечнике) прозрачны, но имеют красноватую корочку, некоторые из них под коркой имеют молочно-белую массу с раковистым изломом. Основываясь исключительно на внешнем виде смол, найденные кусочки Б.Л. Афанасьев диагностировал как сукцинит [Афанасьев, 1938].

Накоплению смол в олигоцене Павлодарского Прииртышья благоприятствовало произрастание хвойных деревьев (*Pinus*, *Picea*, *Cupressaceae*, *Abies*). Наличие прослоев лигнита указывает на озерное или пойменное происхождение основной массы пород этой свиты [Никифорова, 1953].

Кроме того, мелкие кусочки ископаемой смолы встречаются совместно с пиритом, марказитом и ярозитом в верхнеолигоценых лигнитах Жиланчинского буроугольного бассейна (Яр-куе (Жаркуйе), Балаттам, Балга, в бассейне р. Улы-Жиланшык) [Бунина, Волкова, 1973] и в бассейне р. Иртыш к югу от Павлодара в глинах чиликтинской свиты (*средний олигоцен*) [Антипко, 1957].

Самые крупные проявления ископаемых смол на территории Средней Азии – россыпи, расположенные на территориях, в 1965 г. представлявших собой северо-западное побережье Аральского моря (Казakhstan), где они впервые были найдены Н.М. Великим [1974, 1975] в современных пляжевых песках залива Кумсуат и в залежах лиг-

нитов коржиндинской свиты (олигоцен, рюпельский ярус), вскрытых скважинами; а также — западное побережье Аральского моря (Узбекистан) (см. рис. 1).

В пляжевые пески залива Кумсуат смола попала в результате размыва на подводном склоне вмещающих ее лигнитов и лигнитовых глин, относящихся к так называемой тургайской серии. В углистых отложениях выявлено несколько смолосодержащих горизонтов. Форма выделения смолы — кусочки натечной или неправильной формы с неровной, шероховатой поверхностью. Размер зерен достигает  $8 \times 3.5 \times 2$  см. По цвету выделены три разновидности смол: желтый, лимонно- и оранжево-желтый. Мощность смолосодержащих отложений — от 0.5 до 12 м, глубина их залегания достигает 85 м и более [Великий, 1974, 1975].

В 1973 г. на западном побережье Аральского моря в современных пляжевых песках залива Аджибай (Узбекистан) были найдены единичные зерна ископаемой смолы хорошо отполированных, размер которых в основном  $2 \times 3$  мм, в отдельных случаях достигая  $6 \times 7$  мм [Ишниязов, Баскакова, 1980]. В 1974 г. севернее мыса Дуана (Узбекистан), примерно в 35–40 м от уреза воды обнаружено одно зерно ископаемой смолы 1.5 см длиной и 1.2 см шириной, лимонно-желтого цвета. Следует отметить, что около мыса Дуана выходы смолоносных лигнитов не наблюдались, вероятно, зерно было выброшено на пляж во время шторма в результате размыва материнских смолоносных пород подводного берегового склона.

В 1978 г. на западном побережье Аральского моря при изучении разрезов обнаженных береговых чинков со стороны пляжа, в районе колодца Кинтыкче (100 км севернее мыса Актумсук), в лигнитах верхнего олигоцена было обнаружено скопление ископаемых смол, приуроченных к линзам угля толщиной от 5 до 20 см и протяженностью 10 м. Мощность смолосодержащего пласта лигнита 0.8–1.0 м.

М.А. Баскаковой и Д.Л. Ишниязовым [1983] были выделены две цветовые разности ископаемых смол — лимонно- и оранжево-желтая, на основе их морфологических особенностей и некоторых физических свойств ими было сделано заключение, что данные ископаемые смолы схожи с балтийским сукцинитом.

Накоплению смол в олигоцене Приаралья благоприятствовали произраставшая здесь смолоносная растительность (*Pinus*, *Picea*, *Cedrus*, *Tsuga*, *Abies*, *Taxodiaceae*), свойственная субтропическому влажному климату, и мелкозаливные фации (участки мелководных зарастающих лагун, заливов и заболоченных площадей) [Великий, 1975].

Россыпи **неогенового возраста** известны в Павлодарской области Казахстана (см. табл. 1). Пер-

вое упоминание о находках ископаемых смол на данной территории можно встретить в работе Л.А. Соколовского [1845, с. 209], отметившего, что “в урочище Худай-куль ... между кусками угля, находимы были небольшие зерна янтаря”. Через полвека, проводивший исследование этой части киргизской степи А.А. Краснопольский, ссылаясь на эту статью, добавил, что янтарь встречается “в синевато-серой глине близ этого озера [Худай-куль]” [Краснопольский, 1895, с. 59]. Кудайкольское (Худайкульское), проявление ископаемых смол расположено к юго-западу от Павлодара и к востоку от Экибастуза (см. рис. 1). Оно сложено неогеновыми (плиоценовыми) серыми или белыми кварцевыми слоистыми песчаниками, нередко слюдистыми. В песчаниках встречаются линзы лигнита, древесных стволов, стеблей растений, а также включения ископаемых смол [Кассин, 1929].

Таким образом, приведенный обзор убедительно показывает достаточно широкое распространение находок ископаемых смол в пределах территории Средней Азии — практически неизученного в этом смысле, географически обособленного от других смолоносных провинций региона. Находки приурочены к отложениям довольно широкого возрастного диапазона — от юры до неогена. Изученные лучше других, вмещающие смолы верхней части коржиндинской свиты нижнего олигоцена, судя по их сопряженности с ниже лежащими морскими отложениями, горизонтальной слоистости, наличию марказита, формировались в весьма спокойных, застойных условиях, характерных для фаций мелких заливов. Видовая принадлежность ископаемых смол либо не определена, либо отдельными авторами считается, что эти смолы являются янтарем-сукцинитом [Афанасьев, 1938; Ишниязов, Баскакова, 1980].

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являются образцы ископаемых смол, найденные в пляжевых осадках на северо-западном берегу Аральского моря (залив Кумсуат, Казахстан) и западном берегу Аральского моря (залив Аджибай, Узбекистан) (рис. 2). Это единственные ископаемые смолы Средней Азии, которые в настоящее время доступны непосредственному изучению. Кроме того, нами изучался классический балтийский янтарь — сукцинит (пос. Янтарный, Калининградская область, Россия), поскольку ранее рядом авторов, сделанные в Средней Азии находки, без достаточных, на наш взгляд, оснований были отнесены к янтарю (сукциниту).

Наиболее результативными методами изучения молекулярной структуры ископаемых смол являются спектроскопические методы, прежде всего — инфракрасная спектроскопия (ИКС).



**Рис. 2.** Образцы ископаемых смол, исследованных в работе.

а – МБ-055, западное побережье Аральского моря, залив Аджибай (Узбекистан), б – АБ-044, п. Янтарный (Калининградская обл., Россия), в – МБ-054, северо-западный берег Аральского моря, залив Кумсуат (Казахстан).

ИК-спектры поглощения изученных образцов смол получены в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар, Россия). Образцы предварительно перетирали с бромидом калия, при помощи пресса изготавливали таблетки, которые исследовали на ИК-Фурье спектрометре “Инфралом ФТ-801” фирмы “Люмэкс-Сибирь” (Россия) в диапазоне  $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ , числом сканирований 32. Для ископаемых смол Приаралья выполнено два анализа, что связано с малым числом и большой редкостью образцов, для балтийского сукцинита таких определений в нашем распоряжении имеется несколько десятков, в работе представлен типичный из них. Оптическую плотность полос (D) определяли методом базисных линий по высоте пиков. Оптическая плотность – это безразмерная величина, равная десятичному логарифму отношения потока излучения  $F_0$ , падающего на слой вещества, к потоку прошедшего излучения  $F$ , ослабленного в результате поглощения и рассеяния:  $D = \lg(F/F_0)$ . Интерпретация полученных ИК-спектров проводилась с использованием справочных материалов [Беллами, 1971] и публикаций по ИК-спектроскопии ископаемых смол [Савкевич, 1970; Beck, 1986; Kosmowska-Ceranowicz, 1999; Богдасаров, 2009, 2017].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Физические свойства и химический состав.

В табл. 2 приведены сравнительные данные по ископаемым смолам Приаралья [Баскакова, Иш-

ниязов, 1983; Богдасаров, 2007] и сукцинита [Савкевич, 1970; Богдасаров, 2009, 2017].

Среди смол Приаралья по цвету выделяют всего две разновидности: лимонно-желтую и оранжево-желтую, причем густота окраски смол зависит от степени их окисления. В тонких пластинках цвет смол бледно-желтый до бесцветного. Поверхность зерен часто присыпана черным углистым веществом. Реже встречаются зерна, покрытые буровато-серой глинистой корочкой. Блеск смолистый до стеклянного [Баскакова, Ишниязов, 1983; Богдасаров, 2007].

Окраска сукцинита варьирует в гораздо более широких пределах – от всевозможных оттенков желтого цвета до почти красного, коричневого и бурого, а прозрачность – от прозрачной до непрозрачной [Богдасаров, 2009, 2017]. Поэтому цвет и прозрачность не могут являться хоть сколько-нибудь надежным критерием для видовой диагностики ископаемых смол.

Показатель преломления приаральских ископаемых смол колеблется в больших пределах. Более чистые разности пластинок (по-видимому, с внутренней стороны зерен) имеют средний показатель преломления 1.527. У окисленных же разностей (оранжево-желтых) он колеблется в пределах 1.534–1.546. Для сукцинита этот показатель находится в том же диапазоне [Богдасаров, 2007, 2009, 2017].

Изучение механических свойств ископаемых смол Приаралья [Богдасаров, 2007] – дает суще-

**Таблица 2.** Сравнение физических свойств и химического состава ископаемых смол Приаралья и сукцинита Прибалтики

Цвет	Элементный состав, мас. %			Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	Хрупкость, г	Показатель преломления	Растворимость, %		
	С	Н	N				спирт	бензол	эфир
<b>Ископаемые смолы Приаралья*</b>									
Оранжево-желтый, непрозрачный	77.67	10.48	5.94	28.5–34	50	1.534–1.546	4.1	1.6	3.1
Лимонно-желтый, прозрачный	76.91	9.89	14.11			1.527	3.1	1.5	3.6
<b>Сукцинит**</b>									
От желтого, красного до коричневого. Прозрачность: от прозрачного до непрозрачного	78.75	10.25	0.17	26–30	<200	1.538–1.543	20–25	9.8	18–23

Примечание. \* – данные [Баскакова, Ишниязов, 1983; Богдасаров, 2007], \*\* – данные [Савкевич, 1970; Богдасаров, 2009, 2017].

ственно больше информации об их систематической принадлежности. Микротвердость ископаемых смол колеблется в пределах 28.5–34.0 кг/мм<sup>2</sup>. Излом большинства разновидностей неровный, раковистый. Число хрупкости равно 50 г. У некоторых разновидностей небольшие сколы отмечаются уже при нагрузке в 30–40 г, в то время как у сукцинита она превышает 200 г [Богдасаров, 2009, 2017].

По растворимости в органических растворителях, смолы очень своеобразны. Приаральские смолы плохо растворяются как в спирту, так и в эфире и еще хуже в бензоле [Баскакова, Ишниязов, 1983; Богдасаров, 2007], в отличие от сукцинита, который лучше растворяется в этих растворителях [Савкевич, 1970; Богдасаров, 2009, 2017] (см. табл. 2). Эти различия отражают их разное химическое строение, так как каждая составная часть смолы (терпены<sup>1</sup>, смоляные кислоты<sup>2</sup>, резины<sup>3</sup> и т.д.) в силу разных химических свойств должна обладать различной растворимостью.

<sup>1</sup> Терпены – углеводороды, имеющие общую формулу (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>, где n > 2, имеющие углеродный скелет изопрена и содержащиеся в смоле хвойных растений и во многих эфирных маслах.

<sup>2</sup> Смоляные кислоты – карбоновые кислоты, преимущественно фенантренового ряда с общей формулой C<sub>19</sub>H<sub>27–31</sub>COOH.

<sup>3</sup> Резины – химически инертные вещества, принадлежащие к сесквитерпенам, дериватам нафталина.

Определенное затруднение в интерпретации полученных М.А. Баскаковой и Д.П. Ишниязовым [1983] результатов вызывают приводимые ими данные по элементному составу ископаемых смол Приаралья. Содержание основных компонентов – углерода и водорода составляет для лимонно-желтых разновидностей смол, соответственно, 76.91% и 9.89%, а для оранжево-желтых – 77.67% и 10.48%. Гораздо более серьезные различия наблюдаются по содержанию азота и кислорода. Согласно приведенным данным, содержание азота составляет для лимонно-желтых разновидностей смол 14.11%, а для оранжево-желтых 5.94%, при этом содержание кислорода не указано вовсе. По всей видимости, данные по азоту, представляют собой вычисленную по разности сумму содержания в образцах азота и кислорода. Интересно также полное отсутствие в образцах серы, довольно часто отмечаемой в ископаемых смолах [Богдасаров, 2009, 2017].

Естественно, что в пределах одной группы генетически и химически родственных соединений не может быть больших различий в комбинации углерод/водород, поэтому у сукцинита (см. табл. 2) мы можем наблюдать практически схожий элементный состав [Богдасаров, 2009, 2017].

Таким образом, по цвету, показателю преломления, в определенной степени по содержанию



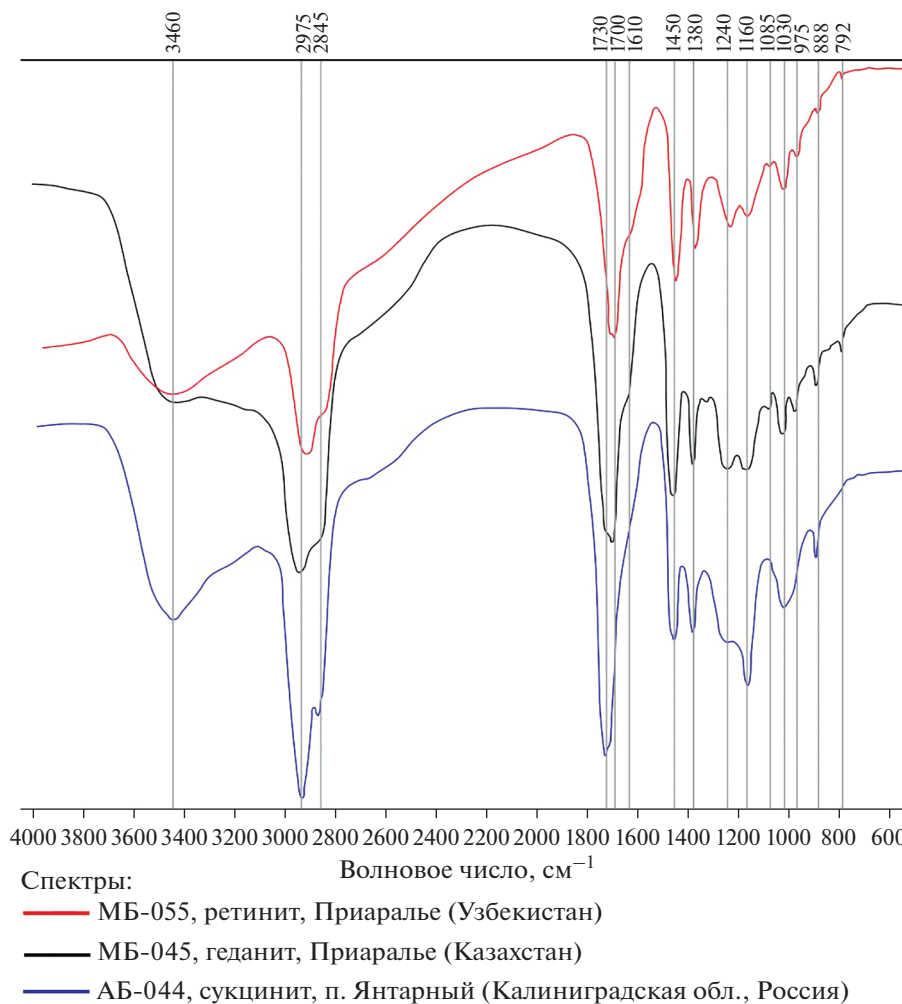


Рис. 3. ИК-спектры исследованных ископаемых смол.

углерода и водорода смолы Приаралья действительно напоминают янтарь (сукцинит), однако все указанные признаки можно использовать лишь для первичной, но не видовой диагностики ископаемых смол. При этом, следует особо отметить, что отнесение их к сукциниту (относящемуся к группе вязких смол) неправомерно хотя бы потому, что они обладают высокой хрупкостью (см. табл. 2).

**Молекулярная структура.** Рассмотрение полученных ИК-спектров ископаемых смол Приаралья (рис. 3) показало, что трудно различимые по оптическим характеристикам и химическому элементному составу смолы, четко обособляются на два вида, отличающиеся характерными особенностями спектров (табл. 3).

Первый вид (см. рис. 2, МБ-054) отличается от второго (см. рис. 2, МБ-055) различной интенсивностью полос поглощения при 1700, 1230, 1160,

1085, 975, 888  $\text{см}^{-1}$ . На ИК-спектре первого вида характерным является одинаковая интенсивность полос поглощения карбоксильных (при 1230  $\text{см}^{-1}$ ) и сложноэфирных групп С–О (при 1160  $\text{см}^{-1}$ ) и более интенсивные полосы поглощения экзоциклической связи  $>\text{C}=\text{CH}_2$  (при 888  $\text{см}^{-1}$ ), групп С–О в спиртах (полоса при 1085  $\text{см}^{-1}$ ) и связей типа  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$  (при 792  $\text{см}^{-1}$ ), причем данная полоса отсутствует на ИК-спектре сукцинита, как и полоса С–О спиртов.

Для ИК-спектра второго типа (МБ-055) характерно разное соотношение С–О карбоксильных и сложноэфирной групп (в области 120 и 1160  $\text{см}^{-1}$ ) с максимумом при 1240  $\text{см}^{-1}$ , слабая интенсивность группы С–О в спиртах (полоса при 1085  $\text{см}^{-1}$ ). Полосы при 888  $\text{см}^{-1}$  и при 792  $\text{см}^{-1}$  проявляются также значительно слабее.

Таблица 3. Структурные различия ископаемых смол Приаралья и сукцинита

Номер образца/ Место отбора	Цвет	Химические составляющие	Содержание химических групп в структуре ископаемых смол, волновое число, см <sup>-1</sup>										Разновидность
			алифатические	C=C аром 1610	O-H 3460	C=O кислот/ C=O эфиров	C-O кислот/ C-O эфиров	C-O вторичных	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> C=CHR <sub>3</sub>	>C=CH <sub>2</sub> 888	S=O 1030		
МБ-054 Казахстан	Лимонно- желтый, прозрачный	Лабдановый скелет	5.03	0.24	0.89	1.04/ 0.83	0.45/ 0.46	0.25	0.24	0.17	0.30	Геданит	
МБ-055 Узбекистан	Оранжево- желтый, непро- зрачный	Абиетиновый и пимарано- вый скелеты	4.88	0.17	0.43	0.45/ 0.21	0.21/ 0.16	0.10	0.09	0.04	0.15	Ретинит	
АБ-044 п. Янтарный (Калинин- градская обл., Россия)	Светло- желтый	Лабдановый скелет	4.17	–	0.32	0.85/ 0.97	0.36/ 0.50	–	–	0.14	0.25	Сукцинит	

Примечание. В таблице указана оптическая плотность для различных групп, в том числе для алифатических групп – сумма оптических плотностей полос при 2975, 2845, 1450, 1380 см<sup>-1</sup>.

Преобладающей полосой для смол Приаралья, в отличие от сукцинита является полоса валентных колебаний связи C=O карбонильной группы кислот при 1700 см<sup>-1</sup>. Также, для смол Приаралья характерно наличие плеча при 1610 см<sup>-1</sup> поглощения связей C=C ароматических соединений, что не наблюдается на ИК-спектре сукцинита. Считается, что ароматические структуры являются продуктами диагенеза терпеновых углеводородов [Орлов, Успенский, 1936].

Отличительной чертой спектров сукцинита является наличие так называемого “балтийского зубца” [Савкевич, 1970; Богдасаров, 2009, 2017] присутствие широкого плеча при 1250 см<sup>-1</sup> в сочетании с острым пиком 1160 см<sup>-1</sup>. Для всех изученных ископаемых смол характерно наличие полосы при 1030 см<sup>-1</sup> связей S=O сульфоксидных групп, перекрывающейся полосой C–O фенольных гидроксидов.

Основные изменения в составе функциональных групп были рассчитаны методом базисных линий по оптической плотности полос (D) и представлены в табл. 3. Значение суммы оптиче-

ской плотности для алифатических групп показывает, что группы CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH являются основным структурным элементом ископаемых смол, что вполне согласуется с элементным составом. Образец МБ-054 имеет довольно значительные значения оптических плотностей кислотных, эфирных, гидроксильных, сульфоксидных групп. Выявленная особенность находит подтверждение в элементном составе и свидетельствует о том, что данный образец более окисленный, чем другие изученные смолы. Это может быть связано с первичной окисленностью гуминовыми кислотами, которые присутствуют в угленосной толще на стадиях диа- и раннего катагенеза.

Полученные спектроскопические результаты дают основание провести видовую диагностику изученных разновидностей ископаемых смол Приаралья. Исследуемая смола первого вида по спектральным признакам близка к геданиту, вторая – к ретиниту. Эти разновидности смол имеют разную химическую составляющую. Геданит состоит главным образом из полимеров и сополи-

меров дитерпеновых карбоновых кислот лабданового типа [Anderson et al., 1992], но, в отличие от сукцинита, имеющего тот же скелет, он не содержит янтарную кислоту, что и придает ему свойство хрупкости. Ретинит относится к семейству смол, которые не имеют полимерной структуры [Streibl et al., 1976] и обладает трициклическим углеродным скелетом дитерпеновых карбоновых кислот, таких как абиетиновая, изопимаровая и пимаровая.

По современным представлениям [Богдасаров, 2009, 2017], образование хрупких смол, в отличие от вязких, осуществляется в анаэробной восстановительной обстановке, существовавшей в пределах заболоченных почв и торфяников. По данным палеогеографических реконструкций [Великий, 1975; Ясаманов, 1978; Ахметьев, 1993] на территории Приаралья в олигоценовое время были распространены леса так называемого тургайского типа, характеризующиеся преобладанием растительности сосново-таксодиево-широколиственного состава с участием субтропических и прибрежных форм. Подобный состав свойственен влажным, часто заболоченным площадям, а широкое развитие сосновых и таксодиевых, особенно болотных кипарисов считается руководящим признаком смолоносности этих лесов. Вполне естественно предполагать, что какая-то часть деревьев после гибели захоронялась в болотах и тем самым попадала в восстановительную обстановку. Свидетельством тому служит также полное отсутствие окисленной корки на ископаемых смолах Приаралья, в отличие от изученного образца сукцинита. Химизм этого процесса определялся условиями формирования бурых углей: доминируют реакции, характеризующиеся еще А. Чирхом и Е. Стоком [Tschirch, Stock, 1933] как авторедукция, первичные смоляные кислоты подвергаются декарбоксилированию и гидратации. В такой обстановке не было условий для образования янтарной кислоты и ее эфиров. Указанные обстоятельства привели к образованию в Приаралье хрупких разновидностей ископаемых смол.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показывают, что ископаемые смолы Средней Азии приурочены к отложениям широкого возрастного диапазона — от юры до неогена. Используя приведенный в первой части работы обзор, необходимо провести специализированные поисково-ревизионные работы, с целью новых находок смол в указанных районах их распространения, поскольку они несомненно требуют своего дальнейшего изучения,

а также пополнения музейных коллекций, так как смолы данного региона отсутствуют в перечне многих известных коллекций в России, включая сборы ПИН РАН.

Лучше других изучены олигоценовые смолы Приаралья. Полученные результаты позволяют отнести их к группе хрупких смол. Впервые показано, что ископаемые смолы Приаралья разнообразны по спектротрическим признакам. Выделены две разновидности — геданит и ретинит; они не могут служить сырьем для ювелирной промышленности, но могут рассматриваться как ценное химическое сырье. Эти янтареподобные смолы характеризуются разной молекулярной структурой и янтарем (сукцинитом) не являются. Поэтому, при промышленной оценке смолоносности данной территории должна предшествовать работа по диагностике сырья.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с темой госзадания Геологического института РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Агибаева Л.М.* О биоминеральном и органоминеральном сырье Казахстана // Изв. АНА РК. Сер. геол. 2006. № 3. С. 43–45.
- Аль-Бируни А.Р.* Собрание сведений для познания драгоценностей. Минералогия. Л.: АН СССР, 1963. 518 с.
- Антипко Б.Е.* Стратиграфия третичных континентальных отложений северного и восточного склонов Казахского мелкосопочника // Тр. Международного совещания по разработке унифицированных стратиграфических схем Сибири 1956 года // Доклады по стратиграфии мезозойских и кайнозойских отложений. Л., 1957. С. 236–241.
- Афанасьев Б.Л.* Янтарь в Казахстане // Разведка недр. 1938. № 7. С. 17–19.
- Баскакова М.А., Ишниязов Д.П.* Приаральский янтарь // Записки Узбекского отделения Всесоюзного минералогического общества. 1983. № 36. С. 76–77.
- Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
- Богданова М.В., Волкова И.Б., Воронцов В.В., Ковальчук Г.М.* История нижнемезозойского угленакпления на территории Карагандинского бассейна // История нижнемезозойского угленакпления в Казахстане. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 5–118.
- Богдасаров М.А.* Ископаемые смолы Северной Евразии / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук: 25.00.01. Минск: Беларус. научно-исслед. геологоразведочный институт, 2009. 46 с.
- Богдасаров М.А.* Проблема образования янтаря и других ископаемых смол // Геолого-минералогический

- вестник Криворожского технического университета. 2006. № 2(16). С. 18–26.
- Богдасаров М.А.* Янтареподобные ископаемые смолы Приаралья: физико-химические особенности и сравнительный анализ // *Geologiya va mineral resurslar*. 2007. № 1. С. 33–38.
- Богдасаров М.А.* Янтарь и другие ископаемые смолы Евразии / 2-е изд., перераб. и доп. Брест: БрГУ, 2017. 216 с.
- Бойцова Е.П., Михайлов Б.М.* Мезозойские отложения // Геология юго-западной части Тургайского прогиба. М.: Гостеолтехиздат, 1955. С. 50–75.
- Бувалкин А.К.* Юрские отложения Восточного Казахстана (палеотектоника, палеогеография и угленосность). Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. 164 с.
- Бунина М.В., Волкова Н.М.* Жиланшикский буроугольный бассейн // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 5. Угольные бассейны и месторождения Казахстана. Кн. 2. Угольные бассейны и месторождения мезо-кайнозойского возраста. М.: Недра, 1973. С. 307–318.
- Великий Н.М.* Находки янтаря на северо-западном побережье Аральского моря // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 5. С. 1163–1167.
- Великий Н.М.* Перспективы выявления россыпей янтаря в Северо-Западном Приаралье // Вестник АН КазССР. 1974. № 11. С. 64–65.
- Вернадский В.И.* Философские мысли натуралиста. М.: Наука, 1988. 520 с.
- Григорьев Д.П.* Основные проблемы минералогии // Зап. ВМО. 1943. Ч. 72. № 2. С. 444–456.
- Ишниязов Д.П., Баскакова М.А.* О находке янтаря на западном побережье Аральского моря // Узбекский геологический журнал. 1980. № 4. С. 86–97.
- Кассин Н.Г.* Очерк гидрогеологии северо-восточной части Казахстана и прилежащих к нему частей Сибирского края. Л.: Геолком, 1929. 48 с. (Подземные соды СССР. № 10. Казахская АССР. Вып. 1)
- Краснопольский А.А.* Геологические исследования в Киргизской степи: Краткий предварительный отчет // Горный журнал. 1895. № 7. С. 33–64.
- Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1963. 462 с.
- Мартиросян О.В.* Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералов и минералоидов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 241 с.
- Михайлов Б.М.* Некоторые литологические особенности меловых и третичных отложений Тургайского прогиба // Труды Межведомственного совещания по разработке унифицированных стратиграфических схем Сибири // Доклады по стратиграфии мезозойских и кайнозойских отложений. Л.: Гостоптехиздат, 1956. С. 35–36.
- Муратов В.Н.* Опыт построения генетической классификации органических минералов // Вестник ЛГУ. Сер. Геология и география. 1961. Вып. 3. С. 125–139.
- Никифорова К.В.* Геоморфология и геологическое строение Прииртышской впадины // Тр. ИГН АН СССР. Вып. 141. Геол. сер. № 58. 1953. С. 3–33.
- Николаев Н.Л.* Декоративные камни Узбекистана. Ташкент: АН УзбССР, 1967. 83 с.
- Орлов Н.А., Успенский В.А.* Минералогия каустобиолитов. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1936. 198 с.
- Осколков В.А.* Копалы и их применение // Разведка недр. 1938. № 8/9. С. 6–11.
- Пономаренко З.К., Шилин Т.В.* Меловая система // Геология СССР / Гл. ред. академик АН СССР А.В. Сидоренко // Т. 20. Центральный Казахстан. Ч. 1. Геологическое описание. Кн. 1. М.: Недра, 1972. С. 426–428.
- Савельев В.Ф.* О селеносодержащих обугленных растительных остатках из верхнемеловых осадочных пород одного района Средней Азии // Записки Узбекского отд. ВМО. 1964. № 16. С. 35–39.
- Савкевич С.С.* Янтарь. Л.: Недра, 1970. 190 с.
- Соколовский Л.А.* Геогностические замечания о северной части Баян-Аульского и Каркаралинского округов в Киргизской степи // Горный журнал. 1845. № 8. С. 175–218.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. Т. 1. Типы литогенеза и их размещение на поверхности Земли. М.: АН СССР, 1960. 212 с.
- Трофимов В.С.* Янтарь. М.: Недра, 1974. 183 с.
- Ферсман А.Е.* Драгоценные и цветные камни СССР // Избр. труды. М.: АН СССР, 1962. С. 37–39.
- Юшкин Н.П.* Биоминеральные взаимодействия: 42-е чтение им. В.И. Вернадского, 12 марта 2002 г. / Отв. ред. Э.М. Галимов. М.: Наука, 2002. 60 с.
- 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 // *Org. Geochem*. 1992. V. 18(6). P. 829–841.
- Andrée K.* Der Bernstein. Königsberg, 1937. 219 p.
- Beck C.W.* Spectroscopic investigation of amber // *Appl. Spectrosc. Rev*. 1986. V. 22. P. 57–110.
- Kosmowska-Ceranowic 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. V. 14. № 2. P. 73–117.
- Streibl M., Vašičková S., Herout V., Bouška V.* Chemical composition of Cenomanian fossil resins from Moravia // *Collection Czechoslovakian Chemical Communications*. 1976. № 41. P. 3138–3145.
- Tschirch A., Stock E.* Die Harze (Resins). B. 1. Berlin: Borntraeger, 1933. 485 s.
- Zherikhin V.V., Eskov K.Yu.* Mesozoic and Lower Tertiary resins in former USSR // *Estudios del Museo de ciencias naturales de Alava*. 1999. V. 14. № 2. P. 119–131.

## Varieties of Fossil Resins of the West Central Asia and Features of Their Molecular Structure

O. V. Martirosyan<sup>1, \*</sup>, M. A. Bogdasarov<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>*Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

<sup>2</sup>*Pushkin Brest State University, bulvar Kosmonavtov, 21, Brest, 224016 Belarus*

*\*e-mail: mov@ginras.ru*

*\*\*e-mail: bahdasarau@gmail.com*

This article provides the first modern overview of fossil resin finds in West Central Asia – far beyond the traditional resin-bearing areas, both in Russia and in northern Western Europe. Based on little-known facts and random references scattered in the geological literature, the main locations of fossil resins have been revisited and described, and the level of their study has been assessed. Peculiarities of molecular structure of fossil resins of Priaralie using IR spectroscopy has been studied for the first time. It is shown that the resins of this region, previously described as amber (in modern understanding – succinite), are not such, but are represented by exclusively fragile varieties – retinite, gedanite and do not represent practical interest as jeweller raw material.

*Keywords:* fossil resins, placers, genesis, molecular structure, gedanite, retinite, West Central Asia.