
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

РАЗНОВИДНОСТИ МЕЛОВЫХ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ ЗАКАВКАЗЬЯ И ОСОБЕННОСТИ ИХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2021 г. О. В. Мартиросян¹*, М. А. Богдасаров²**,

¹Геологический институт РАН, Пыжжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

²Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина,
бул. Космонавтов, 21, Брест, 224016 Беларусь

*e-mail: mov@ginras.ru

**e-mail: bahdasarau@gmail.com

Поступила в редакцию 05.05.2021 г.

После доработки 03.07.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Изучены особенности молекулярной структуры ископаемых смол Закавказья. Анализ данных, полученных методом инфракрасной спектроскопии, показывает, что смолы данного региона представлены разными семействами и видами, существенно отличающимися по своей структуре. Смолы из проявления Ани (Аджакенд) и Коти (Шаваршван) представлены хрупкими смолами – ретинитом и валховитом, а смолы из проявления Айтаг (Горчу) – ретинитом и румэниноподобной смолой. Установленные различия подтверждают мнение С.С. Савкевича о неправомерности использования термина “копал” применительно к смолам Закавказья.

Ключевые слова: ископаемые смолы, копал, румэнит, ретинит, валховит, Закавказье, меловые отложения, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0869605521060058

Закавказье является одним из крупных географически обособленных смолоносных регионов на границе Восточной Европы и Юго-Западной Азии. Первым, кто упомянул про “каспийский янтарь”, был Аль-Бируни, который, впрочем, сомневался в его нахождении на побережье Каспийского моря (Аль-Бируни, 1963). Позднее было доказано, что ископаемые смолы встречаются на территории Закавказья, где они были описаны под названием “копал” или “копалит”. С.С. Савкевич (1980) при изучении большой выборки (около 1000 образцов) ископаемых смол из меловых отложений склона Малого Кавказа показал, что эти смолы не являются янтарем (сукцинитом). С.С. Савкевичем было предварительно показано, что смолы из местонахождений с. Горчу и с. Агджакенд не идентичны и представлены по крайней мере двумя разновидностями: румэнитом и валховитом. В.В. Жерихиным (1978), со слов С.С. Савкевича, было указано, что смолы с. Агджакенд относятся к ретинитам.

Чтобы показать, насколько правомерно употребление термина “копал” к смолам Закавказья было проведено изучение состава и физических свойств ископаемых смол этого региона как по литературным данным, так и по данным наших экспериментов. Ранее для ископаемых смол Закавказья в работе М.А. Богдасарова (2017) приводились результаты изучения их механических и термических свойств, а также данные по рентгенографии. В нашей работе мы приводим результаты изучения структуры образцов ископаемых смол Закавказья методом инфракрасной спектроскопии с целью определения различий в их молекулярном строении.

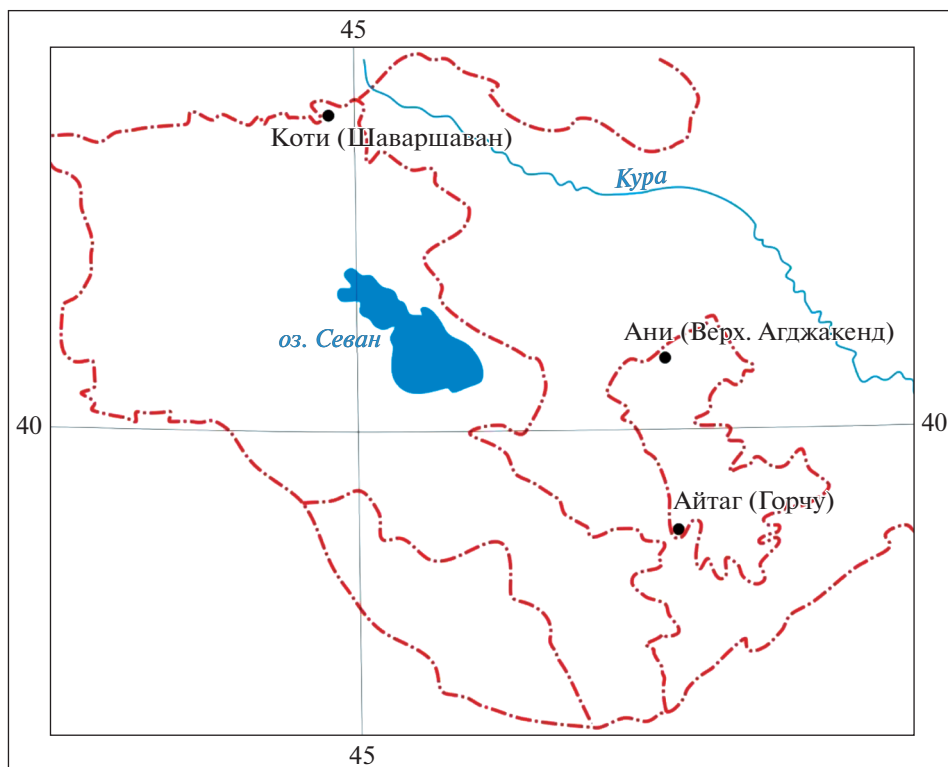


Рис. 1. Схема находок смол в Закавказье ● – проявления ископаемых смол.

Fig. 1. Scheme of resin finds in Transcaucasia ● – manifestations of fossil resins.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ В РЕГИОНЕ

Самое известное местонахождение ископаемых смол в Закавказье – **Айтаг** (Лачинский район, Нагорный Карабах) изучалось Г.К. Эфендиевым (1957) и С.С. Савкевичем (1980) (рис. 1). Однако первая заметка о нахождении смолы, “на берегу р. Тертер, в северо-восточной части области Карабах”, появилась в сводке А.Ф. Кеппена (1893, с. 312). В 1907 г. находку ископаемой смолы близ г. Шуша описал Э. Пюхьяля (Puhälä, 1909). На основании некоторых физико-химических данных (цвета, удельного веса, поведения при нагревании, результатов сухой перегонки, растворимости в различных растворителях) Э. Пюхьяля отнес изучаемую смолу к “кавказскому копалу”. Видимо, после этого сообщения данное название закрепилось за смолами Закавказья.

В Лачинском районе ископаемые смолы встречаются в шести пунктах, находящихся в верховьях р. Шальва, в междуречье рр. Мамаличай и Горгучай, на юго-восточных отрогах г. Кызылкая (Эфендиев, 1957). Местонахождения смол связаны с песчано-глинистыми отложениями сеномана, которые протягиваются в виде двух полос, выступающих в осевых частях Мамаличайской и Базардюзинской антиклиналей. Наиболее изученный участок – **Горчу** расположен в районе одноименного поселка и сложен чередованием серых и зеленовато-серых глинистых песчаников с аргиллитами. Форма выделений смол на этом участке наиболее разнообразная, величина выделений колеблется от мелких зерен до кусков размером с кулак (Алиев, 1957).

Другое известное проявление ископаемых смол – **Ани** (Верхний Агджакенд) расположено на территории Нагорного Карабаха в 45 км к юго-востоку от г. Гянджа. Смола впервые была обнаружена в 1913 г. горным инженером Л.К. Конюшевским¹ в окрестностях с. Верхний Агджакенд на левом берегу р. Карачай. Анализ приведенного им списка фауны, собранного в окрестностях с. Верхний Агджакенд, позволил ему впервые отнести геологические отложения в северных предгорьях Малого Кавказа к сеноману. Смолы залегают в нижнесеноманских песчаниках и глинистых песках лагунного и дельтового генезиса (именуемые в литературе “копалоносной свитой”) (Жерихин, 1978) с прослойками мелкого галечника и небольшими линзами бурого угля (причем уголь часто бывает пропитан серным колчеданом) и большим количеством растительного материала в виде обугленных стволов деревьев и отпечатков наземных растений, таких как эбеновые (*Diospyros*), древовидные папоротники (*Kirchnera*) и хвойные (*Araucaria*), характерных для меловой (сеноманской) флоры. Встречается фауна солоноватоводных пелелипод (Палибин, 1936; Богачев, 1936). Мощность “копалоносной” свиты колеблется в пределах от 8 до 18 м. Выше лежат мощные верхнесеноманские туфопесчаники и конгломераты, перекрывающиеся песчано-глинистыми и туфогенными свитами турона и мергелеподобными известняками коньяка-сантона мощностью более 200 м. Протяженность свиты определена в 1.5–2 км (Богачев, 1936). Связь с угленосностью сеноман-туронских толщ является для ископаемых смол основным поисковым критерием.

Смола в прослоях встречается в виде желваков и мелких зерен, неравномерно рассеянных, а также в виде скоплений. Иногда наблюдаются почковидные скопления и отдельные куски смол, включенных в древесину, размеры которых в поперечнике изменяются от 5 до 25 см (Богачев, 1936). Характеристика разреза смолоносной толщи дана в работах В.В. Богачева (1936), Ю.К. Горецкого (1937) и О.Б. Алиева (1957). О.Б. Алиев подтвердил нижнесеноманский возраст вмещающих отложений и тем самым окончательно опровергнул существовавшее долгое время заблуждение об их аптальбском возрасте. Характеристика смол дана в работах Г.К. Эфендиева (1957), В.В. Жерихина (1978) и М.А. Богдасарова (2017).

На севере Армении известно смолопроявление коньякского возраста – **Коти (Шаваршаван)**. Первая находка ископаемой смолы на этой территории принадлежит Т.А. Джарбашяну, собравшему образцы этих смол в Тавушенской области близ с. Коти (Шаваршаван) (Палибин, 1936). Позже проявление смол изучали Г.В. Богачев (1937), Н.Н. Бобкова (1937). Смолопроявление приурочено к коньякским песчано-глинистым отложениям, сложенным желтоватыми слоистыми глинами с тонкими прослойками и линзами мелкогалечных конгломератов, конкрециями глинистых песчаников, большим количеством углистых остатков и кусков ископаемых смол. Косяя диагональная слоистость, частое выклинивание слоев, присутствие гальки и углистых остатков явно указывают на прибрежно-лагунный характер отложений продуктивного горизонта. Смолоносные отложения подстилаются слоем темных сланцевых песчаных глин, а перекрываются сланцеватыми песчаниками и глинами, иногда содержащими мелкие кусочки смол. Выходы смолоносных отложений прослежены по простирацию на 5–6 км (Богачев, 1937).

В 1938 г. В.А. Гроссгейм сообщил о единичной находке ископаемой смолы в долине р. Тух-чай (Хызынский район, Азербайджан), недалеко от тринадцатого километрово-го столба шоссе Килизи–Алты-агач (Гроссгейм, 1938). В.А. Гроссгеймом совместно с А.И. Кривенковым при сборе белемнитов был обнаружен кусок смолы темно-корич-

¹ *Конюшевский Л.К.* Отчет о геологических исследованиях в Елизаветопольском и Джеванширском уездах Елизаветопольской губернии // Отчет Кавказского горного управления за 1913 г. Тифлис, 1914. С. 38-40.

невого цвета с красным оттенком размером 3 см в поперечнике. В статье приводятся результаты элементного анализа, твердость и коэффициент преломления этой смолы. Интересно отметить, что этот образец ископаемой смолы найден в морских отложениях, представленных чередованием розовых и зеленоватых мергелей и красных мергельных глин. Из органических остатков в них, кроме белемнитов, были встречены брахиоподы и пелециподы (Гроссгейм, 1938).

Кроме того, известны выходы ископаемой смолы в районе с. Мадагиз (Тертерский район, Азербайджан)².

В табл. 1 приведены данные о составе и физических свойствах ископаемых смол Закавказья по литературным данным.

Таким образом, несмотря на то, что работами предшествующих исследователей достаточно полно был выяснен вопрос о геологическом строении местности, где обнаружены находки ископаемых смол и условия их залегания, на данный момент принадлежность ископаемых смол к той или иной разновидности изучена недостаточно.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются ископаемые смолы Закавказья мелового возраста из различных местонахождений (табл. 2).

Химический анализ проведен в Институте физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск. Исследования методом микроанализа осуществляли в навеске массой от 2.0 до 10.0 мг, что позволяло исследовать отдельные зерна, а не усредненную пробу. Независимо анализировали две навески каждого образца. К сожалению, метод недостаточно чувствителен к азоту и сере. Из-за малой величины навески и предельной точности микровесов ошибка анализа для этих элементов составляет $\pm 0.5\%$, т.е. в ряде случаев лежит в пределах их содержания в смолах. Количество кислорода, как правило, устанавливали по разности химических элементов (в том случае, когда азот не удавалось определить, это число является суммой кислорода и азота).

Инфракрасную спектроскопию (ИКС) применяли для получения информации об особенностях строения ископаемых смол Закавказья. ИК-спектры поглощения изученных образцов смол получены в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар). Образцы предварительно перетирали с бромидом калия, при помощи пресса изготавливали таблетки, которые исследовали на ИК-Фурье спектрометре “Инфралюм ФТ-801” фирмы “Люмэкс-Сибирь” (Россия) в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} , числом сканирований 32. 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: $D = \lg(F/F_0)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические особенности ископаемых смол. Разделение ископаемых смол только по их свойствам оказывается весьма трудной задачей. Из табл. 1 следует, что сильная изменчивость поведения при нагревании, разное отношение к реагентам, разный цвет, разная твердость не могут служить достаточным основанием для точной

² Мамедьяров М.Р. Краткое информационное сообщение о проделанных работах второй поисковой партии экспедиции Наркомтяжпрома. (Лето 1936 г.). 1937. 13 с.

Таблица 1. Физические свойства и состав ископаемых смол Закавказья по литературным данным
Table 1. Physical properties and composition of fossil resins of the Transcaucasus according to literature data

Место находки	Цвет	Твердость	Растворимость	Элементный состав, мас. %			Поведение при нагревании	Ссылка
				С	Н	О		
г. Шуша	Желто-коричневый, прозрачный	Хрупкий	Не растворим в спирте, мало в скипидаре и легко – в хлороформе	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Начинает плавиться выше 200 °С, полностью плавится при 250 °С, при охлаждении хрупкий	Рухайа, 1909
	Желто-коричневый мутный, матовый	Не хрупкий						
с. Агджакенд (Ани)	Светло-желтый прозрачный, желтый непрозрачный, темно-коричневый прозрачный, белый “восковой”	Хрупкий	Нет данных	76.24	10.31	13.45	Нет данных	Эфендиев, 1957
с. Агджакенд (Ани)	Желто-коричневый, с коркой окисления, красноватый, беловатый, полупрозрачный	Нет данных						Жерихин, 1978
с. Горчу (Лачин, Айтаг)	Желто-бурый, оранжевый, полупрозрачный	Хрупкий	Растворим в эфире и спирте	66.61	10.56	22.83	Размягчается при 180 °С плавится при 360 °С	Эфендиев, 1957
	Черный, тусклый	Не хрупкий						
р. Тух-чай Хизинский район	Темно-коричневый с красноватым оттенком	Не хрупкий	Нет данных	69.93	9.00	20.07	Горит коптящим пламенем	Гросстейм, 1939

Таблица 2. Физические свойства, состав и структурные различия ископаемых смол Закавказья
Table 2. Physical properties, composition and structural differences of fossil resins of the Transcaucasus

Номер образца/ место находки	Цвет	Элементный состав, мас. %					Химические составляющие	Различия по ИКС, волновое число, см ⁻¹					Разновидность по данным ИКС
		C	H	S	O	C/H		C=C аром.	C-O спиртов.	>C=CH ₂ в цикле	>C=CH в цикле	R ₁ R ₂ C= CHR ₃	
Ани (Алджакенд) МБ-003	Темно-желтый, непрозрачный	79.49	10.52	0.02	8.55	7.55	Аблетиновый и пимаровый скелеты	1600	1085	888	—	792	Ретинит
Коти (Шавар- шван) МБ-020	Мелово-желтый, полупрозрачный	73.81	10.00	0.10	16.09	7.38		1600	1085	888	—	792	Ретинит
Айтаг (Горчу) МБ-029	Темно-желтый, полупрозрачный	70.48	9.24	0.52	19.76	7.62		1600	1085	888	—	792	Ретинит
Айтаг (Горчу) МБ-051	Желто-коричне- вый, прозрачный	79.05	11.50	0.02	9.43	6.87	Лабдановый скелет	—	—	888	814	—	Румэни-по- добный
Ани (Алджакенд) МБ-052	Светло-желтый, непрозрачный	73.50	10.03	0.22	16.25	7.32	Цедреновый скелет	1600	—	—	—	792	Валховит
Коти (Шавар- шван) МБ-053	Красно-коричне- вый, полупро- зрачный	Нет данных						1600	—	—	—	792	Валховит

идентификации растительных смол. По этой причине, если основываться только на перечисленных характеристиках, изученные образцы ископаемых смол не могут быть отнесены к копалу,

Приведенные В.А. Гроссгеймом (1939) и Г.К. Эфендиевым (1957) данные элементного анализа вызывают затруднение в интерпретации, поскольку объединение всех разновидностей смол, встречающихся в пределах одного проявления в одну группу по элементному составу и отсутствие в результатах их анализа серы (часто отмечаемой в смолах) приводит к усреднению характеристик ископаемых смол и, в конечном итоге, к неправильным выводам относительно перспектив их использования.

Согласно результатам нашего определения элементного состава смол Закавказья (табл. 2), содержание углерода в них отличается в большую сторону, а кислорода в меньшую сторону по сравнению с литературными данными (Гроссгейм, 1939; Эфендиев, 1957). Кроме того, нами были получены данные по сере, присутствующей в незначительном количестве во всех изученных образцах (<0.52 мас. %). Обычно содержание кислорода в ископаемых смолах в среднем составляет 10.5 мас. %. В образцах смол МБ-020, 029 и 052 установлено высокое содержание кислорода, что позволяет предположить значительную степень их окисленности, при этом образцы смол характеризуются небольшими содержаниями углерода и водорода. Величина отношения углерода к водороду в случае образцов МБ-003, 020, 029 и 052 колеблется в пределах от 7.32 до 7.62 мас. %, при этом в случае образца МБ-051 эта величина составляет 6.87 мас. %.

ИК-спектроскопия. Этот метод дает информацию о наличии и соотношении разных структурных элементов в ископаемых смолах, сочетание которых зависит от исходного состава живицы и от условий ее фоссилизации.

Проведенное исследование показало, что ИК-спектры образцов ископаемых смол очень сходны в области $3500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ и отличаются лишь интенсивностью некоторых полос поглощения, при этом основные отличия наблюдаются в области $1800\text{--}880\text{ см}^{-1}$ (рис. 2).

В составе всех изученных смол присутствуют алифатические $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ группы ($2930, 2840, 1458\text{ см}^{-1}$), CH_2 -группы в составе насыщенных жирных кислот и сложных эфиров ($1370\text{--}1380\text{ см}^{-1}$), полоса при 792 см^{-1} (кроме образца МБ-051), обусловленная внеплоскостными деформационными колебаниями C-H в соединениях типа $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$.

Комплекс полос кислородсодержащих групп состоит из: полосы валентных колебаний свободной ($3400\text{--}3480\text{ см}^{-1}$) и связанной ($2730, 2680\text{ см}^{-1}$) групп $-\text{OH}$ карбоксила, $-\text{OH}$ карбоновых кислот, которые находятся в твердом состоянии (980 см^{-1}), а также групп C=O в насыщенных (1730 и 1160 см^{-1}) и ненасыщенных (1712 и 1250 см^{-1}) кислотах и эфирах, а также групп C-O , которые тесно связаны с плоскостными деформационными колебаниями группы OH (1380 см^{-1}), C-O фенольных гидроксидов и S-O сульфоксидных групп ($1028\text{--}1030\text{ см}^{-1}$).

На наличие ароматических структур у всех образцов (кроме МБ-051) указывает полоса в виде плеча при 1600 см^{-1} . Такая полоса типична для ИК-спектров хрупких смол и не характерна для вязких разновидностей. Считается, что ароматические структуры являются продуктами диагенеза терпеновых углеводородов (Орлов, Успенский, 1936).

Отсутствие полосы при 792 см^{-1} у образца МБ-051, а также полос ароматических структур, наличие специфической конфигурации полос ($1250_{\text{сд}} < 1160\text{ см}^{-1}$) C-O карбоксильной и сложноэфирной групп, а также групп $>\text{C}=\text{CH}$ в цикле (814 см^{-1}) свиде-

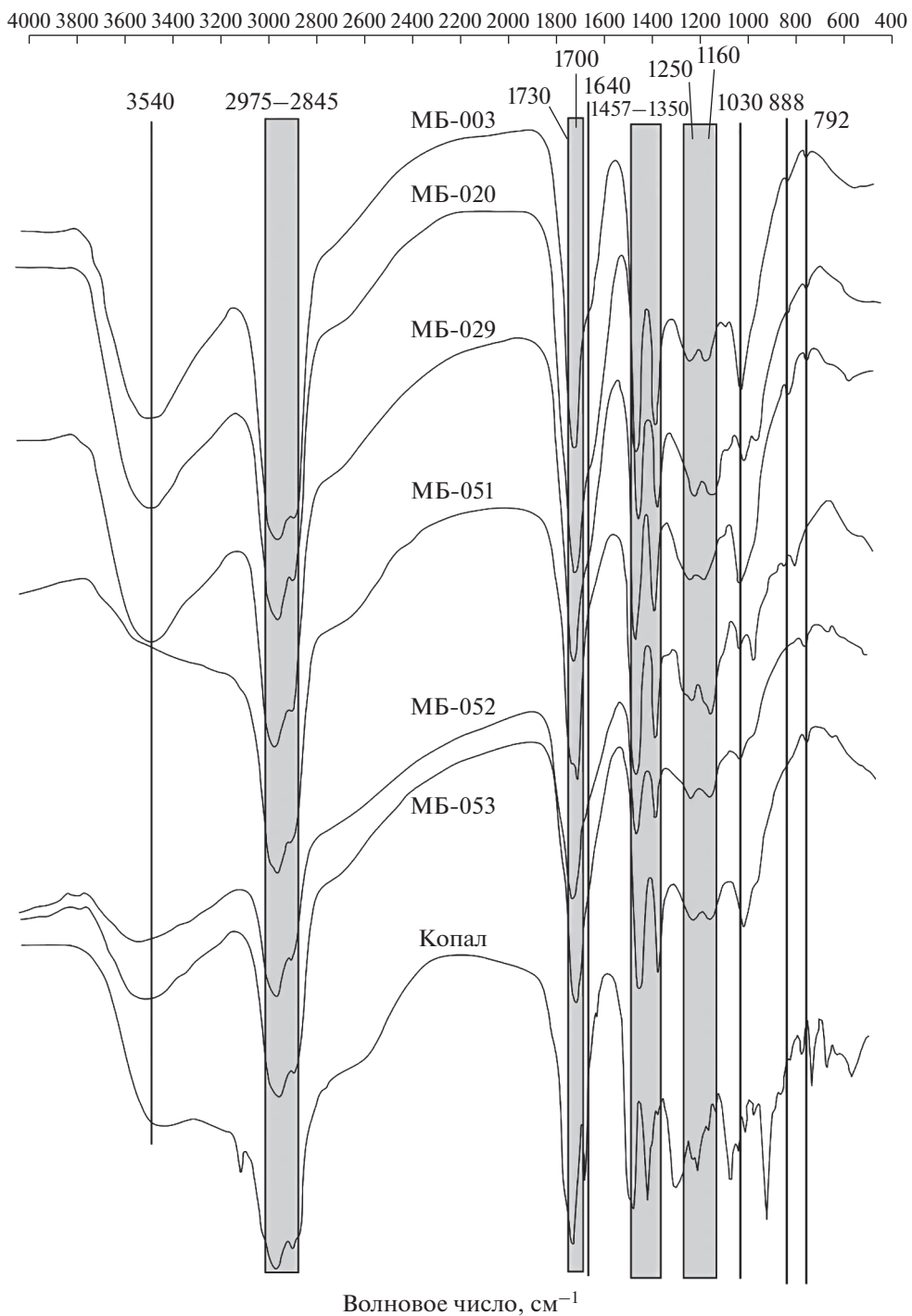


Рис. 2. ИК-спектры ископаемых смол Закавказья и копала из Колумбии.

Fig. 2. IR spectras of fossil resins from Transcaucasia and copal from Colombia.

тельствует о близости полученного ИК-спектра к спектрам смол группы румэнита. При этом соотношение полос карбонильной группы кислот и эфиров ($1700 > 1720 \text{ см}^{-1}$) остается как у хрупких разновидностей смол (Мартirosян, Богдасаров, 2014).

У образцов смол МБ-003, 020, 029, 052 и 053 соотношение С–О карбоксильных и сложноэфирной групп ($1250 \approx 1160 \text{ см}^{-1}$), а также соотношение полос карбонильной С=О групп кислот и эфиров ($1700 > 1720 \text{ см}^{-1}$) такие же, как у хрупких разновидностей смол. При этом образцы первой группы смол (МБ-003, 020 и 029) показали сходные спектры, в которых присутствует слабая полоса С–О вторичных и третичных спиртов (1085 см^{-1}) и экзоциклическая связь типа $>C=CH_2$ (888 см^{-1}); такие полосы отсутствуют у второй группы смол (МБ-052 и 053). Эти данные свидетельствуют о принадлежности первой группы смол к ретиниту, а второй группы смол к – валховиту (Мартirosян, Богдасаров, 2014).

Чтобы показать отсутствие идентичности ископаемых смол Закавказья с копалами, мы сравнили их ИК-спектры с таковыми копала из Колумбии (рис. 2). Для копала характерно наличие полосы при 1040 см^{-1} , присутствие четких полос, обусловленных деформационными колебаниями связи $-CH=CH-$, имеющих цис-конфигурацию при двойной связи (полоса при 700 см^{-1}), а также полос, обусловленных замещением метилом в α -положении (полоса при 750 см^{-1}) и группой $-COOR$ (824 см^{-1}). Кроме того, полоса поглощения карбонила (С=О) имеет максимум при 1700 см^{-1} . Соотношение полос $1250 > 1160 \text{ см}^{-1}$ характерно для хрупких смол. Наблюдается заметное поглощение при 888 см^{-1} . Кроме полосы валентных колебаний ароматических С=C связей при 1600 см^{-1} , наблюдается полоса при 1100 см^{-1} также свидетельствующая о наличии ароматических структур (Мартirosян, Богдасаров, 2014).

Согласно полученным методом ИКС данным, изученные образцы принадлежат к смолам двух разных семейств: к янтареподобным (аналог румэнита) и к ретинитоподобным (ретиниты, валховиты). Данные разновидности смол имеют разную химическую составляющую. Ретиниты и валховиты относятся к семейству смол, которые не имеют полимерной структуры (Streibl et al., 1976; Grantham, Douglas, 1980), но имеют разные химические составляющие. Ретиниты имеют трициклический углеродный скелет абиетиновой и пимаровой кислот (рис. 3, а, б), а валховиты состоят из сесквитерпеновых углеводородов, имеющих цедреновый скелет (рис. 3, в). Румэнитоподобные смолы состоят главным образом из полимеров карбоновых кислот лабданового типа (Anderson et al., 1992). Полимеризация этих соединений происходит в основном через концевую олефиновую группу, расположенную в боковой цепи (рис. 3, г).

Проведенные методом базисных линий расчеты оптических плотностей групп, входящих в структуру ископаемых смол Закавказья (табл. 3), показывают, что среди кислородных соединений преобладают соединения, содержащие связи С–О кислот (в спектрах поглощения наблюдаются полосы $1700, 1250 \text{ см}^{-1}$). Значение суммы оптической плотности для алифатических групп показывает разное их содержание между отдельными образцами смол, причем в рамках одной группы хрупких смол наибольшие значения имеют ретиниты, а наименьшие валховиты. Значение суммы оптической плотности для ароматических групп у ретинитов и валховитов колеблется от 0.20 до 0.30. Довольно значительные (по сравнению с другими образцами) значения сумм оптических плотностей кислотных, эфирных, сульфоксидных и гидроксильных групп имеют образцы ретинитов (МБ-003, 020 и 029). Выявленная особенность находит подтверждение в окраске, в характере поверхности и во внутренней структуре зерен. Кроме того, известно, что пимаровая и абиетиновая кислоты, составляющие основу их

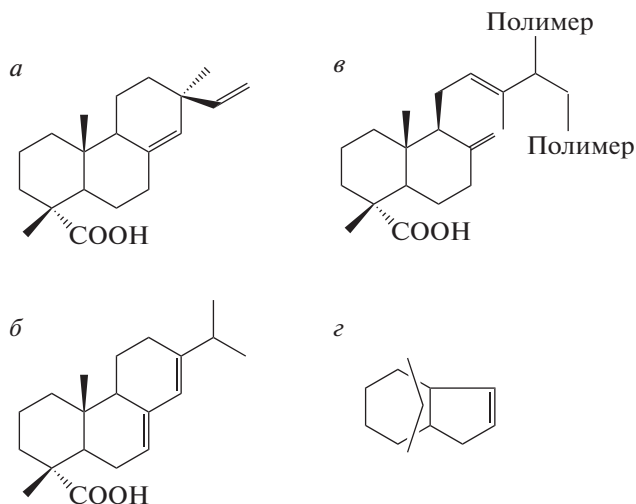


Рис. 3. Основные химические составляющие: ретинитов – абиетиновая (а) и пимаровая (б) кислоты; рум-энитов – лабдановая кислота (в); валховитов – цедрен (г).

Fig. 3. The main chemical components: retinites – abietic (a) and pimaric (b) acid; rumenites – labdanic acid (c); walchovites – cedren (d).

Таблица 3. Содержание химических групп в структуре ископаемых смол Закавказья
Table 3. Chemical groups content in the structure of fossil resins from Transcaucasus

Образец	Алифатические группы	Ароматические группы	Гетерогруппы			
			С–О кислот.	С=О эфиров.	S–O	ОН
МБ-003	5.23	0.29	0.99	0.91	0.40	0.71
МБ-020	4.95	0.23	1.44	1.41	0.36	0.81
МБ-029	4.91	0.30	1.05	0.93	0.38	0.50
МБ-051	4.95	–	0.91	0.88	0.21	0.57
МБ-052	4.71	0.20	0.87	0.82	0.33	0.38
МБ-053	3.79	0.22	0.68	0.71	0.16	0.49

Примечание. В таблице указана оптическая плотность для различных групп: для алифатических групп – сумма оптических плотностей различных алифатических групп; для гетерогрупп – сумма оптических плотностей различных гетеросодержащих групп, в основном кислородсодержащих; для ароматических групп – сумма оптических плотностей ароматических связей типа C=C и =CH конденсированных ароматических связей.

структуры, легко окисляются кислородом воздуха. Такие окислительные реакции могли иметь место еще на первых стадиях изменения исходной живицы, впоследствии превратившейся в ископаемую смолу.

Процессы окисления на начальных стадиях изменения исходной живицы наблюдались и для других изученных образцов смол, но в силу того, что их химическая составляющая была другой, то дальнейшие их преобразования привели к возникновению совершенно разных разновидностей ископаемых смол. Кроме того, изменения исходной живицы зависели также от обстановки среды, куда они попадали — аэробной или анаэробной. Поэтому совместное нахождение таких разных ископаемых смол, имеющих существенно разную молекулярную структуру, вполне обосновано.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты ИК-спектроскопии подтверждают, что ископаемые смолы Закавказья не могут быть отнесены к копалам, а представляют собой смолы, принадлежащие двум семействам и трем видам смол, существенно отличающимся по структуре. Нами установлено, что смолы из проявления Ани (Аджакенд) и Коти (Шаваршван) представлены хрупкими разновидностями из семейства ретинитоподобных смол — ретинитом и валховитом.

Результаты наших исследований подтверждают точку зрения С.С. Савкевича (1980) о наличии в проявлении Айтаг (Горчу) ископаемой смолы — аналога румэнита (из семейства янтареподобных), — обладающей высоким утилитарным потенциалом.

Вместе с тем, это не единственный вид ископаемой смолы, который был обнаружен на проявлении Айтаг (Горчу). Нами выделен еще один вид ископаемой смолы, представляющей собой хрупкую разновидность — ретинит.

Показано, что ретинит, валховит и румэниноподобная ископаемые смолы имеют гораздо больший ареал распространения, чем считалось до настоящего времени, и могут находиться совместно, что обусловлено различиями геохимической эволюции этих смол на стадии диагенеза.

В целом Закавказская смолоносная провинция является достаточно перспективным регионом для обнаружения крупных скоплений смол и поэтому требует самого пристального внимания. Заметим, что среди всех обнаруженных проявлений ископаемых смол в Закавказье ревизионные работы проведены лишь на трех местонахождениях (Айтаг, Ани и Коти). Проведенное исследование позволяет определить направление поисков промышленных скоплений ископаемых смол. Поскольку в данном регионе содержится несколько видов сырья, то промышленной оценке смолоносности должна предшествовать работа по диагностике сырья, которая позволит получить важную информацию о возможности их полноценного использования в различных отраслях хозяйства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алиев О.Б. Стратиграфия и фауна меловых отложений северо-восточной части Малого Кавказа (междуречье Кошкарай-Тертер) (Азербайджанская ССР) / Стратиграфия меловых отложений северо-восточной части Малого Кавказа (Азербайджанская ССР). Баку: Изд-во АН Аз. ССР, 1957. С. 127–132.

Аль-Бируни А.Р. Собрание сведений для познания драгоценностей (минералогия). Л.: АН СССР, 1963. 518 с.

Бобкова Н.Н. Материалы по стратиграфии верхнемеловых отложений окрестностей с. Дагнас и с. Коткенд ССР Армении. Л.: ВСЕГЕИ, 1937. 21 с.

Богачев В.В. Копал в Азербайджане // Изв. Азерб. ф-ла АН СССР. 1937. Т. 2. № 1. С. 17–22.

Богачев Г.В. Месторождение копала в Иджеванском районе Армении // Минеральное сырье. 1937. Т. 12. № 7/8. С. 72–79.

Богдасаров М.А. Янтареподобные ископаемые смолы Закавказья: физико-химические свойства и диагностика // Изв. Национал. Акад. наук Армении. Науки о Земле. **2007**. Т. LX. № 1. С. 37–41.

Гроссгейм В.А. О находке копалита в Северном Азербайджане // Природа. **1939**. № 5. С. 86–87.

Жерихин В.В. Развитие и смена меловых и кайнозойских фаунистических комплексов (трахейные и хелицеровые). М.: Наука, **1978**. 197 с.

Кеппен Ф.П. О нахождении янтаря в пределах России // Журн. мин-ва народ. просвещ. **1893**. Ч. 283. № 8. С. 301–342.

Мартirosян О.В., Богдасаров М.А. Ископаемые смолы: диагностика, классификация и структурные преобразования в условиях термального воздействия // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. **2014**. № 4. С. 10–15.

Орлов Н.А., Успенский В.А. Минералогия каустобиолитов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, **1936**.

Палибин И.В. Ископаемые копалы СССР // Природа. **1936**. № 10. С. 104–107.

Савкевич С.С. Новое в минералогическом изучении янтаря и некоторых других ископаемых смол / Самоцветы. Л.: Наука, **1980**. С. 17–28.

Эфендиев Г.К. Копал / Геология Азербайджана (нерудные полезные ископаемые). Баку: Изд-во АН Аз. ССР, **1957**. С. 294–298.

Varieties of Cretaceous Fossil Resins of the Caucasus and Features of Their Molecular Structure

O. V. Martirosyan^{a, *} and M. A. Bogdasarov^{b, **}

^aGeological Institute RAS, Moscow, Russia

^bPushkin Brest State University, Brest, Republic of Belarus

*e-mail: mov@ginras.ru

**e-mail: bahdasarau@gmail.com

The study has been focused upon the molecular structure of fossil resins of Transcaucasus region. Analysis of data obtained by infrared spectroscopy shows that resins of this region are represented by different families and species differing significantly in their structures. Resins from Ani (Ajakend) and Koti (Shavarshvan) occurrences are represented by brittle resins – retinite and valchovite, and resins from the Aytag (Gorchu) occurrence are represented by retinite and rumenite-like resin. The revealed differences prove the S.S. Savkevich concept that to use the term “copal” in relation to the Transcaucasian resins will be wrong.

Keywords: fossil resins, copal, rumenite, retinite, walhovite, Transcaucasia, Cretaceous deposits, IR spectroscopy

REFERENCES

Aliiev O.B. Stratigraphy and fauna of Cretaceous deposits of the northeastern part of the Lesser Caucasus (Koshkarai-Terter interfluve) (Azerbaijan SSR). In: *Stratigraphy of Cretaceous deposits of the northeastern part of the Lesser Caucasus (Azerbaijan SSR)*. Baku: AzSSR Acad. Sci., **1957**. P. 127–132 (in Russian).

Al-Biruni A.R. Collection of information for the knowledge of jewelry (mineralogy). Leningrad: USSR Acad. Sci., **1963**. 518 p. (in Russian).

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. *Organic Geochem.* **1992**. Vol. 18. N 6. P. 829–841.

Bobkova N.N. Materials on the stratigraphy of the Upper Cretaceous deposits in the vicinity of the village Dagnas and Kotkend SSR of Armenia. Leningrad: VSEGEI, **1937**. 21 p. (in Russian).

Bogachev V.V. Copal in Azerbaijan. *Proc. Azerb. Branch USSR Acad. Sci.* **1937**. Vol. 2. N 1. P. 17–22 (in Russian).

Bogachev G.V. Copal deposit in Ijevan region of Armenia. *Mineral raw materials.* **1937**. Vol. 12. N 7/8. P. 72–79 (in Russian).

Bogdasarov M.A. Amber-like fossil resins of Transcaucasia: physicochemical properties and diagnostics. *Proc. National Acad. Sci. Armenia. Earth Sciences.* **2007**. Vol. LX. N 1. P. 37–41 (in Russian).

Efendiev G.K. Copal. In: *Geology of Azerbaijan (non-metallic minerals)*. Baku: AzSSR Acad. Sci., **1957**. P. 294–298 (in Russian).

Grantham P.J., Douglas A.G. The nature and origin of sesquiterpenoids in some Tertiary fossil resins. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1980**. Vol. 44. P. 1801–1810.

Grossheim V.A. About the find of copalite in Northern Azerbaijan. *Nature*. **1939**. N 5. P. 86–87 (*in Russian*).

Keppen. F.P. About amber within Russia. *J. Ministry Public Education*. **1893**. Bd. 283. N 8. P. 301–342 (*in Russian*).

Martirosyan O.V., Bogdasarov M.A. Fossil resins: diagnostics, classification and structural transformations under thermal exposure. *Bull. Inst. Geol. Komi Sci. Center Ural Branch RAS*. **2014**. N 4. P. 10–15 (*in Russian*).

Orlov N.A., Yspenskiy V.A. Mineralogy of caustobiolites. Moscow; Leningrad: USSR Acad. Sci., **1936**. 198 p. (*in Russian*).

Palibin I.V. Fossil copals of the USSR. *Nature*. **1936**. N 10. P. 104–107 (*in Russian*).

Pyhälä E. Kaukasischer kopal. *Europ. J. Lipid Sci. Technol.* **1909**. Vol. 16. N 4. P. 72.

Savkevich S.S. New in the mineralogical study of amber and some other fossil resins. In: *Gems*. Leningrad: Nauka, **1980**. P. 17–28 (*in Russian*).

Streibl M., Vašíčková S., Herout V., Bouška V. Chemical composition of Cenomanian fossil resins from Moravia. In: *Collection Czechoslovakian Chemical Communications*. **1976**. N 41. P. 3138–3145.

Zherikhin V.V. Development and change of Cretaceous and Cenozoic faunistic complexes (tracheal and cheliceral). Moscow: Nauka, **1978**. 197 p. (*in Russian*).