

ЯНТАРЕПОДОБНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ СМОЛЫ ЗАКАВКАЗЬЯ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДИАГНОСТИКА

© 2007 г. М. А. Богдасаров

Институт геохимии и геофизики НАН Беларуси

224000, Брест, пр. Машерова, 32, Беларусь

E-mail – bogdasarou73@mail.ru

Поступила в редакцию 19.01.2007 г.

Работа посвящена рассмотрению основных диагностических особенностей ископаемых смол Закавказья. Характеризуются морфологические особенности, размер, масса, цвет, твердость, хрупкость, термические и ИК-спектрометрические характеристики, а также химический состав ископаемых смол.

Ископаемые смолы Закавказья являются наименее изученными на территории Северной Евразии. В литературе эти образования часто объединяют под названием «янтарь», игнорируя их физико-химические характеристики, что в принципе неправомерно и приводит к неправильным оценкам той или иной территории на янтареносность. По мнению автора, смолы, которые по своим признакам отличаются от сукцинита, следует именовать янтареподобными. До настоящего времени известно всего несколько работ, посвященных янтареподобным смолам исследуемого региона, причем большая часть из них относится к середине прошлого века (Богачев, 1937; Горецкий, 1937; Осколков, 1938; Гроссгейм, 1939; Эфендиев, 1957). Поэтому дальнейшее изучение особенностей распространения и физико-химических характеристик ископаемых смол Закавказья позволит в значительной мере приблизить решение проблемы генезиса этих природных образований, а, значит, и оценить возможности полноценного использования их в различных отраслях хозяйства, что определяет актуальность проводимых в данном направлении исследований.

Особенности распространения смол. В Закавказье к наиболее древним относятся смолы юрского возраста, известные в Грузии. По данным О. Чичуа, на которые ссылаются В. В. Жерихин и К. Ю. Еськов (Zherikhin, 1999), фрагменты среднеюрских янтареподобных ископаемых смол размером до нескольких сантиметров иногда отмечаются в породах угольного бассейна Ткварчели.

Самое известное проявление верхнемеловых янтареподобных ископаемых смол в Закавказье – Ани (Нагорно-Карабахская республика) впервые детально описано Ю. К. Горецким (1937) под названием Верхний Агджакенд, изучалось также В. А. Осколковым (1938), Г. К. Эфендиевым (1957) и О. Б. Алиевым (1982), который и опроверг существовавшее долгое время заблуждение об апт-альбском возрасте вмещающих отложений. Смолы здесь приурочены к нижнесеноманским лагунно-дельтовым отложениям, представленным песчаниками и глинистыми песками с линзами угля и большим количеством обугленного растительного материала. Другое проявление верхнемеловых смол, где они встречаются в коньякских песчано-глинистых отложениях, – Айтаг (Нагор-

но-Карабахская республика) изучалось Г. К. Эфендиевым (1957) под названием Лачин и С. С. Савкевичем (1980) под названием Горчу. И, наконец, известно еще одно смолопроявление верхнемелового (коньякского) возраста – Коти (Шаваршаван) на севере Армении. Данное проявление исследовалось Г. В. Богачевым (1937) и О. Б. Алиевым (1982) под названием Котикенд.

Все перечисленные выше находки янтареподобных образований приурочены к Закавказской смолоносной провинции, в пределах которой автором выделена Куро-Араксинская субпровинция. Провинции различаются по своему географическому положению, субпровинции – по комплексу природных условий, существовавших во время образования и накопления ископаемых смол и проявившихся в их составе и физико-химических свойствах. Субпровинции именуются по названиям водоемов и водотоков, в пределах водосбора которых распространены наиболее значительные смолопроявления. Всего на территории Северной Евразии автором охарактеризованы Европейская, Закавказская, Среднеазиатская, Сибирская и Дальневосточная провинции и 12 субпровинций (2006, 2006).

Физико-химические свойства и диагностические признаки смол. Среди изученных разновидностей смол по морфологическим особенностям преобладают куски неправильной формы размером от 1–2 до 10–15 см, редко более. Однако достаточно часто встречаются и измельченные обломки размером в 1–5 мм. Масса наиболее крупных желваков может превышать 1000 г, но встречаются такие образования крайне редко, большая часть образцов имеет массу от первых десятков до первых сотен грамм.

Оптические свойства. По цвету и прозрачности можно выделить следующие разновидности – янтарно-красную прозрачную, янтарно-желтую прозрачную и непрозрачную, оранжево-желтую прозрачную, светло-желтую непрозрачную, белую (восковидную) непрозрачную, темно-бурую и черную непрозрачные. По цвету различают также ряд промежуточных разновидностей. Блеск смолистый, реже стеклянный. Люминесценция в большинстве случаев отсутствует. Смолы оптически изотропны. Прозрачные разновидности имеют средний показатель преломления 1,525. У непрозрачных разновидностей он колеблется в пределах 1,535–1,545.

Внутреннее строение большинства зерен характеризуется плотной, массивной текстурой, иногда встречаются образцы, сохранившие натеchno-скорлуповатую форму выделения, иногда характеризующуюся радиальной лучистостью. По данным рентгеноструктурного анализа, ископаемые смолы, как этого и следовало ожидать, рентгеноаморфны, однако в отдельных случаях на рентгенограммах наблюдается размытый пик в области $19,5\text{--}20,5^\circ$ с межплоскостным расстоянием $d = 3,90 \text{ \AA}$.

Изучение *механических свойств* ископаемых смол Закавказья позволяет отметить следующие характерные особенности. Излом большинства зерен неровный, раковистый. Микротвердость ископаемых смол колеблется в пределах $28,0\text{--}34,0 \text{ кг/мм}^2$. Серьезных различий по твердости у неизмененных разностей не наблюдается. Определенные отличия в сторону уменьшения значений отмечаются лишь у сильно окисленных образцов. По показателям хрупкости ископаемые смолы различаются куда более значительно. У некоторых темноокрашенных разностей смол проявления Айтаг число хрупкости достигает значений $220\text{--}270 \text{ г}$, и таким образом сопоставимо со значениями, характерными для так называемых вязких смол. У смол проявлений Ани, Коти и светлоокрашенных разностей смол Айтагского проявления этот показатель существенно ниже и не превышает значений $60\text{--}140 \text{ г}$.

Как это довольно часто бывает в работах начала и середины прошлого века, определенные затруднения в интерпретации вызывают приводимые Г.К.Эфендиевым (1957) данные по *элементному химическому составу* ископаемых смол Закавказья. Согласно выполненным им исследованиям содержание основных компонентов — углерода, водорода и кислорода для смол проявления Ани составляет соответственно $76,24\%$, $10,31\%$ и $13,45\%$, а для смол Айтагского проявления — $66,61\%$, $10,56\%$ и $22,83\%$. Интересно также полное отсутствие данных о наличии в образцах серы, довольно часто отмечаемой в ископаемых смолах. На сегодняшний день практически общепринятым является мнение о невозможности диагностировать видовую принадлежность ископаемых смол только на основании различий в их химическом составе, поэтому приведенные данные, несомненно, нуждаясь в уточнении, все же не могут помешать провести диагностику ископаемых смол, основанную на комплексе их характеристик. Изучив янтареподобные смолы Закавказья, мы достаточно четко разделили их по внешним признакам на две группы.

В первую очередь это касалось смол проявлений Айтаг и Ани. Представляется очевидным, что изучение их физико-химических характеристик следовало бы проводить отдельно для каждой из предварительно выделенных групп, как это было выполнено нами при изучении их оптических и механических свойств. Объединение всех разновидностей смол, встречающихся в пределах одного проявления, в одну группу приводит к усреднению их характеристик, путанице и в конечном итоге к неправильным выводам

относительно перспектив практического использования смол. Поэтому мы провели собственное изучение элементного химического состава ископаемых смол Закавказья применительно к различным изученным группам образцов (табл. 1).

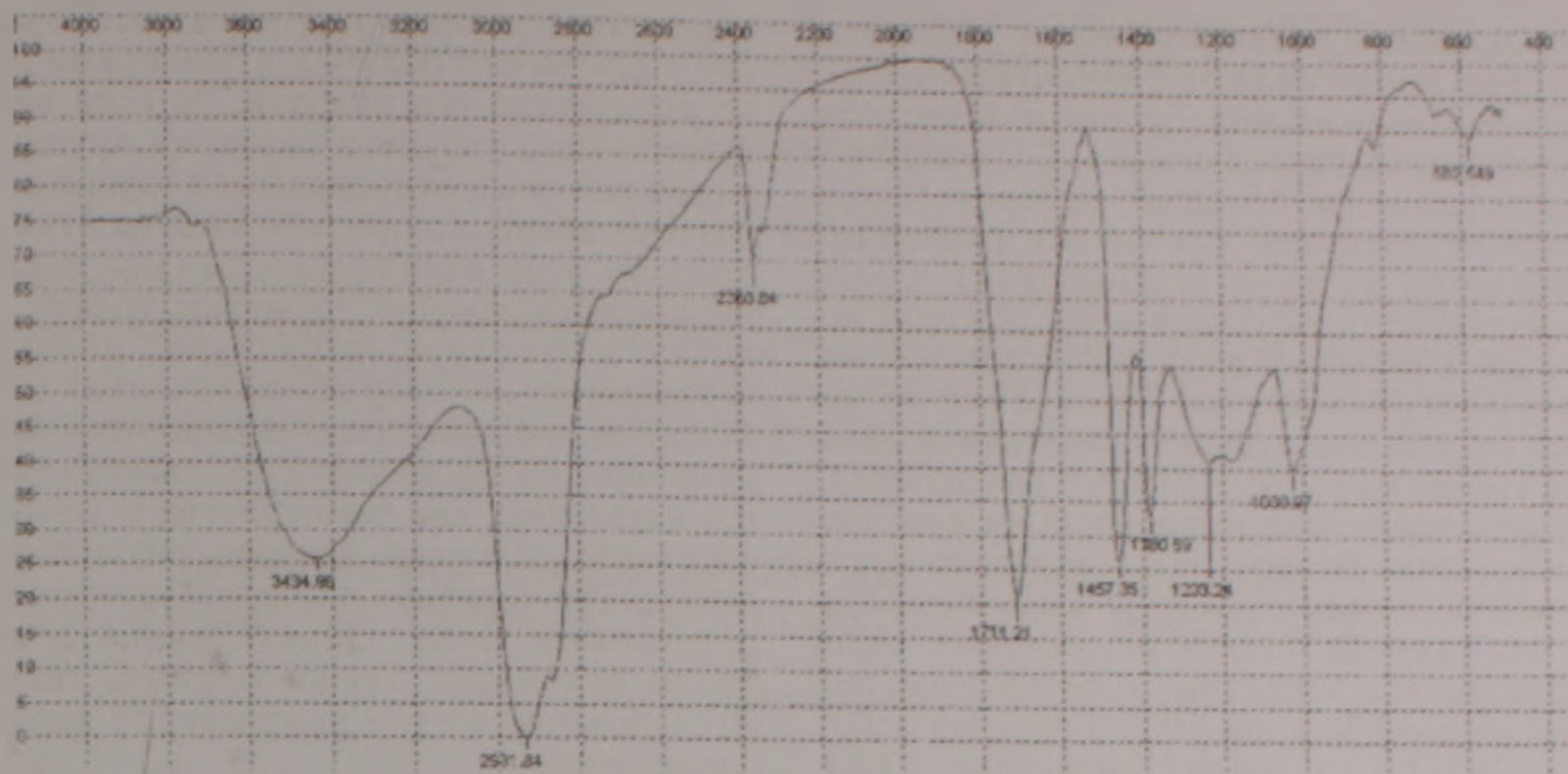
Таблица 1

Некоторые физико-химические показатели ископаемых смол Закавказья (данные автора)

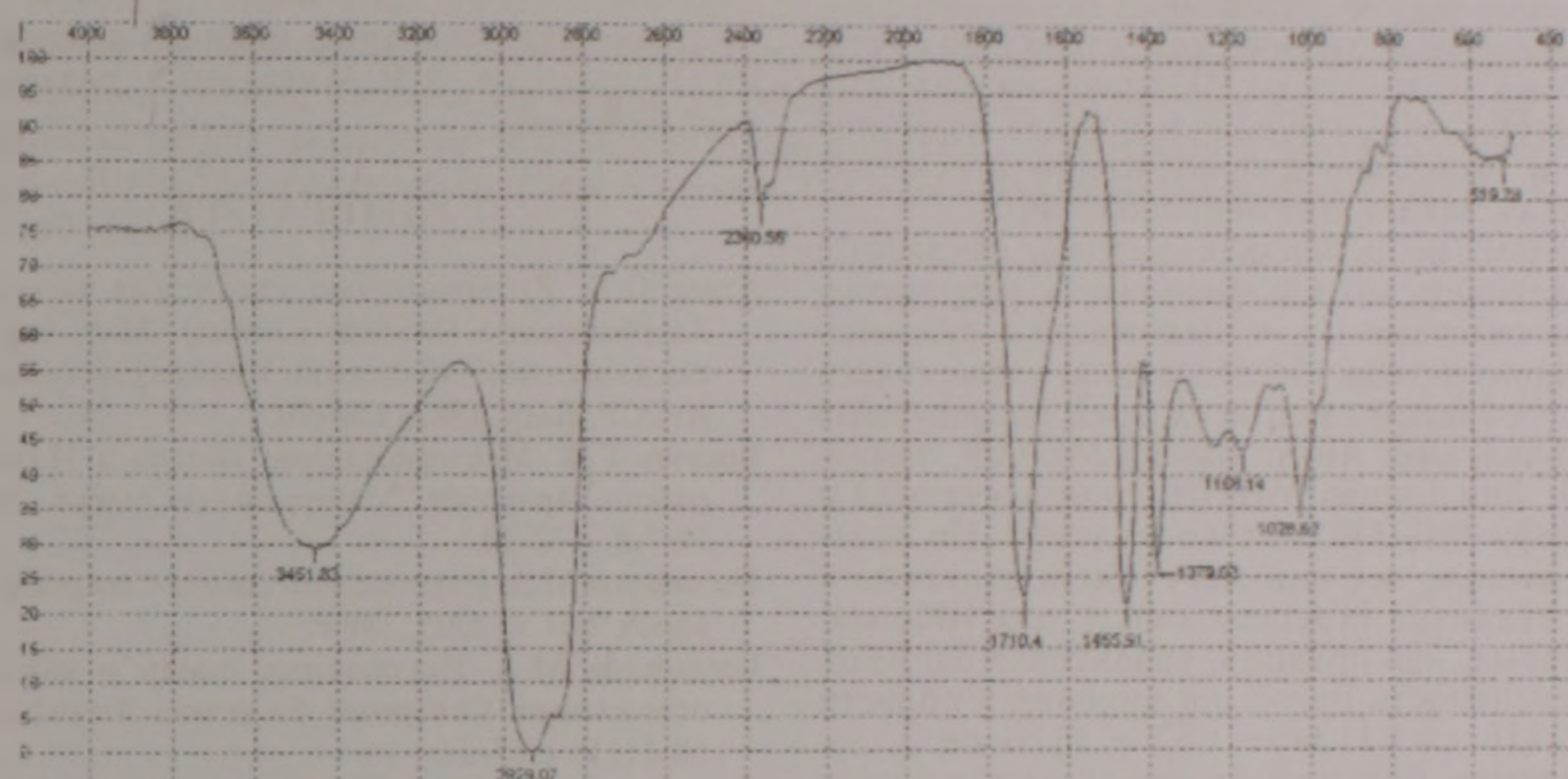
Проявление	Цветовая гамма	Средний химический состав, %				Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	Температура течения, $^\circ\text{C}$
		C	H	O	S		
Айтаг	Темно-желтый	70,48	9,24	19,76	0,52	120–130	270–320
Айтаг	Буро-красный	79,05	11,50	9,43	0,02	160–180	390–420
Ани	Светло-желтый	73,50	10,03	16,25	0,22	120–130	300–310
Ани	Темно-красный	78,55	9,92	11,20	0,33	130–150	370–380
Коти	Медово-желтый	73,81	10,00	16,09	0,10	120–130	310–340

Термические свойства. По данным Г.К.Эфендиева (1957), изучение термических характеристик янтареподобных смол Закавказья дало следующие результаты. Для смол проявления Ани нижний предел температуры плавления колеблется в интервале от 160 до 200°C , верхний — от 290 до 350°C . Для смол проявления Айтаг мы приведем данные Г.К.Эфендиева отдельно для двух выделенных нами групп. Для светлоокрашенных разновидностей нижняя граница температуры плавления колеблется от 220 до 250°C , верхняя достигает значений $230\text{--}260^\circ\text{C}$. Темноокрашенные разновидности смол характеризуются началом плавления в пределах $347\text{--}362^\circ\text{C}$, а завершением — в интервале $352\text{--}372^\circ\text{C}$. Проводя сравнение по этим важнейшим для диагностики признакам, нельзя не отметить серьезные отличия различно окрашенных смол Айтагского проявления. Подчеркнем также, что, по мнению Т.Н.Соколовой (1987) и автора (2005), намного более информативными для определенного типа смол являются такие показатели, как температура размягчения (T_r) и температура течения (T_t).

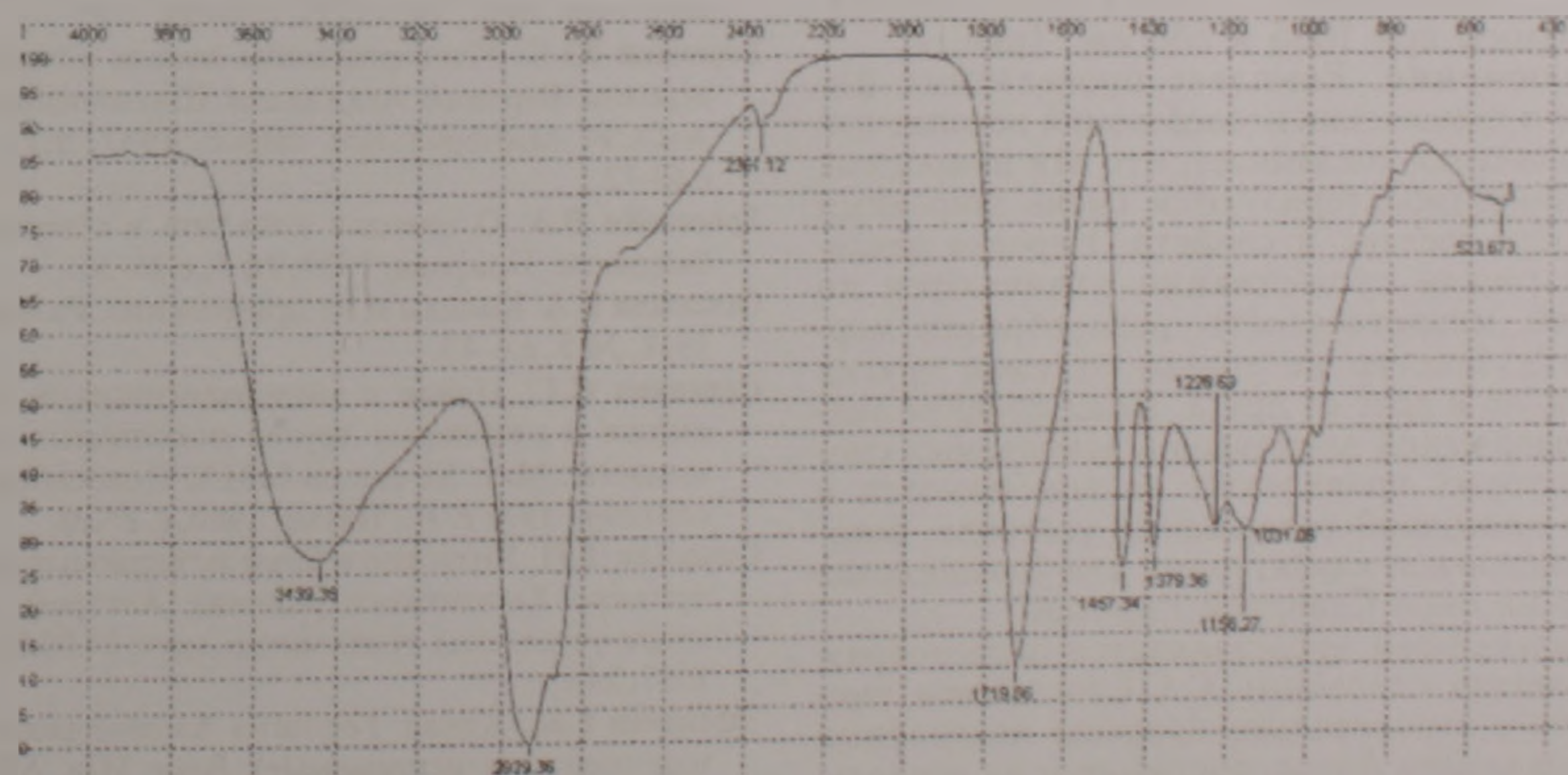
Проведенные нами исследования ископаемых смол Закавказья, представленные в таблице, показывают, что T_r большинства смол приурочена к интервалу $120\text{--}150^\circ\text{C}$ (темноокрашенных разновидностей проявлений Айтаг и Ани — $160\text{--}180^\circ\text{C}$), а T_t — к интервалу $270\text{--}340^\circ\text{C}$ (темноокрашенных разновидностей проявления Айтаг и Ани — $390\text{--}420^\circ\text{C}$). Таким образом, не вызывает сомнений, что и по этому признаку здесь могут быть выделены как минимум две (а возможно и более) разновидности янтареподобных ископаемых смол, относящиеся к группам вязких и хрупких смол.



a



б



в

Рис 1 Инфракрасные спектры типичных образцов ретинитов Закавказья (по оси абсцисс – волновые числа см^{-1} , по оси ординат – пропускание) а – проявление Айтаг, Нагорно-Карабахская республика; б – проявление Ани, Нагорно-Карабахская республика; в – проявление Коти, Армения (данные автора)

Инфракрасная спектрометрия. Повышенный интерес представляют результаты исследований ископаемых смол Закавказья методом ИК-спектрометрии, проведенные С.С. Савкевичем (1978). Изучение им большой выборки (около 100 образцов) показало, что не все изученные пробы являются янтарем (сукцинитом). Среди них присутствуют, по крайней мере, два вида ископаемых смол, отличающихся как по химической структуре, так и по свойствам. Один из них, встречающийся в проявлении Айтаг, является аналогом румэнита (одной из разновидностей вязких смол) и может представлять определенный интерес как ювелирное сырье. Второй вид вследствие высокой хрупкости относится к ряду валховита. Поскольку ископаемые смолы из меловых отложений Закавказья известны в литературе под названием копала (Богачев, 1937; Горещкий, 1937; Эфендиев, 1957) и копалита (Богдасаров, 2006), С.С. Савкевич провел их сравнение с имевшимся в его распоряжении эталонным образцом копалита. Различие в химической структуре, установленное в частности по ИК-спектрам, дало ему право утверждать, что использование терминов «копал» и «копалит» в приложении к ископаемым смолам Закавказья неправомерно.

В целом, не оспаривая выводы, сделанные С.С. Савкевичем, мы в дополнение к ним выполнили ряд собственных исследований с применением данного метода. Исследованию подвергались типичные образцы смол всех трех исследуемых нами проявлений: Айтаг (шифр МБ-029, темно-желтый), Ани (шифр МБ-029, темно-желтый) и Коти (шифр МБ-020, медово-желтый). По полученным данным все они могут быть отнесены к группе ретинитов (хрупких смол), для ИК-спектров которых, как правило, характерна одинаковая интенсивность полос поглощения в области 1245 и 1176 см^{-1} ($1245-1257 \approx 1176\text{ см}^{-1}$), сопровождаемая большей (в некоторых случаях одинаковой) по интенсивности полосой при 1030 см^{-1} . Наблюдаются также слабые неотчетливые полосы при 1085 и 888 см^{-1} (рис.1).

Заключение. Комплекс проведенных физических и химических исследований ископаемых смол Закавказья показывает, что эти природные образования характеризуются очень широкими вариациями состава и свойств. Нередко закавказские смолы существенно отличаются по плотности, микротвердости, разнообразию морфологии и текстур не только от смол других регионов, но и друг от друга. Даже средние значения содержаний элементов в ископаемых смолах некоторых проявлений не вписываются в пределы колебаний содержаний углерода, водорода и кислорода, характерные для большинства ископаемых смол Северной Евразии.

В дальнейшем представляется целесообразным уточнить сделанные С.С. Савкевичем умозаключения относительно природы ископаемых смол проявления Айтаг, состоящего из нескольких участков и содержащего в своих отложениях, как это было установлено выше, минимум две разновидности ископаемых смол, отличающихся по цвету, показателям хрупкости и температуре плавления. Предварительные результаты

наших исследований подтверждают точку зрения С.С. Савкевича о наличии в Закавказье румэнита, но количество его находок, по всей видимости, существенно уступает таковому хрупких разновидностей смол, относящихся к группе ретинитов, поэтому делать какие-либо выводы относительно природы этой разновидности смол было бы все же преждевременно. Отметим только, что различия в текстуре, структуре, молекулярном строении и некоторых физических свойствах между названными разновидностями зависят от различной интенсивности проявления таких агентов катагенеза как температура и давление, что обусловлено, в свою очередь, различиями в геологических условиях областей захоронения этих ископаемых смол. Определенное влияние на смолы оказывают также факторы гипергенеза. Исследования в этом направлении должны быть продолжены.

Работа выполнена при частичной поддержке БРФФИ (проект X06P-042).

Рецензию на статью написал академик НАН РА Белорусии А.В. Матвеев и рекомендовал опубликовать.

ЛИТЕРАТУРА

- Алиев О.Б. Янтареносные отложения верхнего мела Азербайджана (Малый Кавказ). Мат. науч. конф., посвященной 40-летию Института геологии АН АзССР. Баку, 1982, с.88-90.
- Богачев Г.В. Месторождение копала в Иджеванском районе Армении. Минеральное сырье. 1937, т.12, № 7-8, с.72-79.
- Богдасаров М.А. Ископаемые смолы Северной Евразии. Брест. БрГУ, 2005, 180 с.
- Богдасаров М.А. Ископаемые смолы в кайнозойских отложениях Северной Евразии. Литасфера. 2006, № 2 (25), с.87-92.
- Богдасаров М.А. Ископаемые смолы в мезозойских отложениях Северной Евразии. Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. 2006, № 3 (27), с.91-99.
- Горещкий Ю.К. Месторождение копала в окрестностях деревни Верхний Агджакенд Шаумянского района АзССР. Минеральное сырье. 1937, т.12, № 7-8, с.69-72.
- Гроссгейм В.А. О находке копалита в северном Азербайджане. Природа. 1939, № 5, с.34-36.
- Осколков В.А. Копалы и их применение. Разведка недр. 1938, № 8, с.6-13.
- Савкевич С.С. Новое в минералогическом изучении янтаря и некоторых других ископаемых смол. Самоцветы: Мат. XI съезда ММА, Новосибирск, 4-10 сентября 1978 г. Л.: Наука, 1980, с.17-28.
- Соколова Т.Н. Янтареподобные ископаемые смолы (на примере Хатангского района): Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. геол.-минер. наук: 04.00.20. Л.: ЛГУ. 1987, 24 с.
- Эфендиев Г.К., Копал. Геология Азербайджана (нерудные полезные ископаемые). Баку: Изд. АН АзССР. 1957, с.132-146.
- Zherikhin V.V. Mesozoic and Lower Tertiary resins in former USSR. V.V.Zherikhin, K.Yu.Eskov. Estudios del Museo de ciencias naturales de Alava. 1999, vol.14. Numero especial 2. — P.119-131.

**ԱՆՂՐԿՈՎԿԱՍԻ ՍԱԹԱՆՍԱՆ ՀԱՆԱԾՈ ԽԵԺԵՐԸ. ԱԽՏՈՐՈՇՈՒՄԸ ԵՎ
ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Մ. Ա. Բոգդասարով

Ա մ փ ո փ ու մ

Աշխատանքը նվիրված է Անդրկովկասի հանածո խեժերի հիմնական ախտորոշիչ յուրահատկությունների դիտարկմանը: Բնութագրվում են ձևաբանական յուրահատկությունները, չափը, զանգվածը, ամրությունը, փխրունությունը, թերմիկ և ինֆրակարմիր սպեկտրաչափական, ինչպես նաև հանածո խեժերի քիմիական կազմը:

**AMBER-LIKE FOSSIL RESINS OF TRANSCAUCASUS:
PHYSICAL-CHEMICAL PECULIARITIES AND DIAGNOSTIC**

M. A. Bogdasarov

Abstract

The work is devoted to the study of the diagnostics characteristics of the pieces of fossil resins from of the deposits on the territory of Transcaucasus. The author investigated the morphological peculiarities, the size, the mass, the colour, the colour of the line, the hardness and other physical qualities as well as the chemical composition of this fossil resins. The results of this research were compared with the ones received in North Eurasia. The work also solves the problems of the origin of fossil resins.