

Содержание

Введение	3
Глава 1. История изучения ископаемых смол	11
Глава 2. Методика исследований ископаемых смол.....	29
Глава 3. Мезозойские ископаемые смолы.....	31
Глава 4. Кайнозойские ископаемые смолы	41
Глава 5. Генезис ископаемых смол.....	51
Глава 6. Перспективы смолоносности территории Евразии	75
Заключение.....	83
Библиография	89

Введение

Ископаемые смолы, как природные органические соединения сложного строения и состава, требуют для изучения и рационального использования строго научного подхода. С развитием горнодобывающей промышленности и внедрением новых технологий переработки сырья количество разновидностей ископаемых смол, используемых в различных отраслях народного хозяйства, неуклонно возрастает. В настоящее время разнообразное состояние сырьевой базы этого вида полезных ископаемых и существующий на него спрос требуют развертывания 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 ископаемые смолы являются природными полимерами, строение которых до сих пор полностью не расшифровано. Недостаточная изученность смол связана с отсутствием у них кристаллической структуры, а значит, малой информативностью или просто непригодностью традиционных минералогических методов для их изучения. При работе с этими объектами необходимо учитывать специфические особенности строения и интерпретировать свойства ископаемых смол согласно представлениям, развитым в физике и химии полимеров, используя для этого соответствующие приемы. 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.

Научная идея работы – на основании комплексных исследований геологического строения проявлений и физико-химических особенностей ископаемых смол северной части Евразии (территории, расположенной севернее 40° с.ш.) решить фундаментальную проблему познания их природы и происхождения как некристаллического органического вещества в контексте раскрытия особенностей и механизмов эволюции минерального мира с целью расширения возможностей практического использования и усовершенствования поисковых методик на принципиально новом научном уровне. Выбор территории объясняется наличием в ее пределах наибольшего числа доступных непосредственному изучению находок ископаемых смол, приуроченных к отложениям как мезозойского, так и кайнозойского возраста. Это обстоятельство позволяет не только провести сравнение их свойств, состава, условий образования, но и разработать обоснованные подходы к прогнозу новых залежей, что является первостепенной задачей для решения поставленной проблемы.

Большой вклад в этот сложный процесс внесли Л.Ф. Ажгиревич, А.А. Богдасаров, В.Е. Бордон, К.Ю. Еськов, В.В. Жерихин, А.А. Каплан, В.И. Катинас, С.И. Коноваленко, Б. Космовска-Церанович, С.Г. Краснов, И.А. Майданович, Д.Е. Макаренко, Л.И. Матрунчик, В.А. Нестеровский, В.М. Мацуй, Н.А. Орлов, Н.П. Петров, С.С. Савкевич, Т.Н. Соколова, Б.И. Сребродольский, И.Д. Сукачева, В.С. Трофимов, П.А. Тутковский, И.И. Урьев, В.А. Успенский, Г.С. Харин, Н.П. Юшкин и др. Однако до сих пор нет ни одной работы, в которой на современном уровне знаний были бы комплексно рассмотрены как особенности геологического строения смолопроявлений, так и минералогия

находок янтаря и янтареподобных ископаемых смол с целью установления их генетической принадлежности и возможности использования человеком.

Актуальность проводимых исследований прежде всего определяется высоким утилитарным потенциалом ряда ископаемых смол, имеющих важное практическое значение как сырье для ювелирной промышленности, а также недостаточной изученностью физико-химических свойств, элементного состава и генезиса янтареподобных смол большинства проявлений. Детальное изучение особенностей распространения, свойств и состава, а на их основе диагностика и решение вопросов генезиса позволит в дальнейшем целенаправленно планировать все работы по этому виду сырья, который находит все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. В частности, ископаемые смолы следует рассматривать также как химическое сырье, технологическая обработка которого дает возможность получать комплекс ценных продуктов: янтарное масло, янтарные лаки и особенно янтарную кислоту, используемую в парфюмерной и лакокрасочной промышленности, в сельском хозяйстве, а в связи с установленным ее действием как биостимулятора, и в медицине.

Целью исследований является установление особенностей формирования, распространения, свойств, состава и утилитарного потенциала различных видов ископаемых смол, обоснование перспектив выявления их новых залежей в мезозойских и кайнозойских отложениях Евразии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– систематизация знаний об ископаемых смолах и разработка методологической базы исследований;

- изучение геологического строения смолоносных отложений и выявление особенностей распространения в них ископаемых смол;
- исследование физико-химических особенностей янтарей и янтареподобных смол мезозойского и кайнозойского возраста;
- диагностика и определение утилитарного потенциала изученных разновидностей ископаемых смол;
- восстановление условий образования различных видов ископаемых смол и формирования значимых их скоплений;
- районирование, выявление критериев прогноза смолопроявлений и перспективная оценка изученной территории.

Объектом исследования являются ископаемые смолы северной части Евразии мезо-кайнозойского возраста, предметом исследования – условия формирования различных видов ископаемых смол, их физико-химические характеристики, связь с вмещающими породами и утилитарный потенциал. Выбор данных объекта и предмета исследования обусловлен недостаточной изученностью этих природных некристаллических органических образований и их большой значимостью как для восстановления условий геологического прошлого, так и для использования в различных отраслях хозяйства.

Основные научные результаты, полученные в ходе проведения исследований, могут быть сведены к следующему:

1. Ископаемые смолы северной части Евразии, образующие самостоятельные скопления и/или составляющие большую часть таковых, по комплексу физико-химических свойств отражающих их структурные особенности и влияющих на утилитарный потенциал, имеют как возрастные (мезозой / кайнозой), так и региональные различия. Общее число таких смол в пределах рассматриваемой территории ограничено всего пятью видами, которые могут быть

объединены в две группы: вязких (сукцинит, румэнит) и хрупких (валховит, геданит, ретинит) ископаемых смол.

2. Различия между смолами определяются не столько исходным составом живицы хвойных, сколько особенностями условий ее фоссилизации и последующих изменений. Образование разных смол обусловлено различным воздействием геохимической обстановки (аэробной или анаэробной) на стадии диагенеза, температуры и давления – на стадии катагенеза, кислорода и воды – на стадии гипергенеза. Проявления сукцинита пространственно и генетически связаны с терригенно-глауконитовой, румэнита – с терригенно-вулканогенной, валховита, геданита и ретинита – с буроугольной формациями.

3. Образование крупных скоплений смол не связано с аномальными проявлениями сукциноза, а определяется весьма благоприятными литолого-фациальными условиями накопления смол, обусловленными спецификой ряда их физических характеристик – низкой плотностью, близкой к плотности воды и хорошей плавучестью. Большая часть проявлений приурочена к дельтам палеорек в пределах низменных прибрежных равнин, временами заливавшихся морем и/или к мелководным шельфовым частям морских бассейнов мелового и палеогенового периодов.

4. В соответствии с предложенной схемой районирования северной части Евразии самыми перспективными для выявления новых залежей вязких смол являются Балтийско-Днепровская и Дунайско-Днестровская субпровинции Европейской смолоносной провинции, а также Закавказская и Дальневосточная провинции. В пределах Беларуси наибольший интерес представляет территория Полесской седловины, которая характеризовалась относительно мел-

ководными условиями накопления песчаных отложений на регрессивном этапе развития харьковского (рюпельского) моря.

Монография является результатом многолетних (1991–2009) авторских исследований геологического строения, физико-химических свойств и состава ископаемых смол крупнейших проявлений Евразии мезозойского и кайнозойского возраста. Результаты получены лично в ходе работы в Брестском государственном университете имени А.С. Пушкина, учебы в докторантуре Института геохимии и геофизики НАН Беларуси и Белорусского научно-исследовательского геолого-разведочного института, работы в Институте природопользования НАН Беларуси. Приборные исследования были выполнены автором при участии коллег, произведших некоторые аналитические определения в лабораториях ФТИ НАН Беларуси, ИФОХ НАН Беларуси, ИФ НАН Беларуси (Минск), ВИМС, ИМГРЭ РАН (Москва), ИГ Коми НЦ УО РАН (Сыктывкар).

Личный вклад автора заключается в постановке проблемы, разработке ее теоретических и прикладных аспектов. При его непосредственном участии разрабатывались и апробировались методические подходы, принципы изучения и диагностики ископаемых смол. Автором частично был собран и целиком подготовлен к аналитическим исследованиям фактический материал. Им были лично проведены морфологический и спектрометрический анализы, частично люминесцентный анализ, определение твердости, хрупкости и плотности, электронная микроскопия, интерпретированы результаты изучения пластических и термических свойств, данные инфракрасной спектрометрии, химико-аналитических определений, частично пиролитической газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и аминокислотного анализа, установлены отличительные признаки изученных ископаемых смол, и проведена их диагностика.

Автором проанализирована многочисленная опубликованная и фондовая литература, касающаяся особенностей размещения проявлений и отдельных находок смол, материалы геолого-съёмочных, геологоразведочных и поисковых работ. В процессе исследований автор принимал участие в коллективных работах, в которых содержатся результаты и выводы, полученные им самостоятельно и представленные в виде отдельных частей, и обобщения, базирующиеся на результатах коллектива соавторов с указанием личного вклада автора. На все использованные материалы есть ссылки в тексте монографии, которая представляет собой завершённый цикл авторских работ по данной проблеме. Изложение в работе основных теоретических положений и практических выводов выполнено автором лично.

Основные положения монографии доложены, обсуждены и отражены в материалах 35 международных и национальных конференций, пленумов, семинаров, симпозиумов, совещаний, съездов, среди которых: «Биоминералогия-92» (Луцк, 1992); «Географический анализ природных и социально-экономических образований» (Рязань, 1992); «Минералогия и жизнь» (Сыктывкар, 1993); «Археология-95. МАКС и МУ» (Одесса, 1995); «Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия» (Сыктывкар, 1996); «Янтарь и торговые пути как фактор культурных миграций» (Брно, 1996); «Физика конденсированных сред» (Гродно, 1997); «Структура и эволюция минерального мира» (Сыктывкар, 1997); «Кристаллография-98» (Сыктывкар, 1998); «История и философия минералогии» (Сыктывкар, 1999); «Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологии» (Сыктывкар, 2000); XXV пленум Геоморфологической комиссии РАН (Белгород, 2000); «Некристаллическое состояние твёрдого минерального вещества» (Сыктывкар, 2001); «Современные проблемы геохимии, геологии и поисков месторождений полезных ископаемых» (Минск, 2002); «Новые идеи и концепции в

минералогии» (Сыктывкар, 2002); I российское совещание по органической минералогии (Санкт-Петербург, 2002); «Углерод: минералогия, геохимия, космохимия» (Сыктывкар, 2003); «Биокосные взаимодействия: жизнь и камень» (Санкт-Петербург, 2004); «Теория, история, философия и практика минералогии» (Сыктывкар, 2006); VII съезд Украинского минералогического общества (Киев, 2006); «Молодежь в науке 2006» (Минск, 2006); «Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия» (Сыктывкар, 2007); «Биокосные взаимодействия: жизнь и камень» (Санкт-Петербург, 2007); «Украинский янтарный мир» (Киев, 2007); «Молодежь в науке 2007» (Минск, 2007); «Геммология-2007» (Томск, 2007); «Инновационное развитие геологической науки – путь к эффективному и комплексному освоению недр» (Минск, 2007); «Органические инклюзы, янтарь и другие ископаемые смолы в Европе», (Гданьск, 2008); «Структура и разнообразие минерального мира» (Сыктывкар, 2008); «Украинский янтарный мир» (Киев, 2008); Геология: история, теория, практика (Москва, 2009); III российское совещание по органической минералогии (Сыктывкар, 2009); «Добыча и обработка янтаря на Самбии» (Калининград, 2010); «Минералогические перспективы» (Сыктывкар, 2011); «Актуальные проблемы современной геологии, геохимии и географии» (Брест, 2011).

Автор выражает глубокую благодарность д. г.-м. н., проф., академику НАН Беларуси А.В. Матвееву (Минск) и д. г.-м. н., проф., академику РАН Н.П. Юшкину (Сыктывкар), чьими советами и консультациями он пользовался на протяжении всего периода работы над монографией.

Глава 1.

История изучения ископаемых смол

Янтарь считается одним из самых популярных ювелирно-поделочных камней, известных человеку еще с глубокой древности. Необработанные куски янтаря встречаются на палеолитических стоянках, а в погребениях более позднего возраста находят бусины, пуговицы, примитивные фигурки людей, животных и другие изделия из этой окаменевшей смолы. С течением времени янтарь широко распространился по странам древних цивилизаций, о чем наглядно свидетельствуют как богатые археологические материалы, так и дошедшие до нас письменные источники.

Самым ранним из известных письменных упоминаний о янтаре следует считать клинопись на обелиске X века до нашей эры, хранящемся в Британском музее. В ней имеется указание, что янтарь добывают в северных странах. Впервые в наиболее полном и систематизированном виде сведения о янтаре приводятся в известной «Естественной истории» Плиния Старшего (I век нашей эры), который писал, что янтарь «сформировался из жидкости, просачивающейся из внутренностей некоего вида сосны» и «затвердел под воздействием мороза или, быть может, умеренной жары, а может быть, под воздействием моря» [1]. Плиний Старший также обратил внимание на то, что добываемый в разных местах янтарь различается по цвету, и на этом основании обозначал его разными терминами. И если литературные источники античности не донесли до нас больше информации о различиях в свойствах ископаемых смол, то в известной работе средневекового ученого-энциклопедиста аль-Бируни «Собрание сведений для познания драгоценностей» (1048) уже содержатся довольно подробные сведения о различиях янтаря и дру-

гих, внешне похожих на него смол как по органолептическим свойствам, так и по плотности и поведению при нагревании. Аль-Бируни принимал янтарь за растекшуюся по земле древесную смолу, которая медленно застывала, и именно поэтому в янтаре «находят то, что в него попадает из насекомых и прочего» [2, с. 173].

Сильно возрос интерес к янтарю на рубеже XV–XVI веков, когда развитие горнодобывающего дела в Европе обусловило необходимость более детального изучения полезных ископаемых. Наблюдения над многочисленными рудными месторождениями способствовали появлению представлений о неорганическом происхождении янтара. Решающим было мнение крупнейшего специалиста того времени в области поисков и добычи полезных ископаемых Г. Агриколы [3], который считал, что янтарь образуется при затвердевании на воздухе жидкого битуминозного вещества, вытекающего из недр Земли.

Несколько позже появляется работа А. Аурифабера [4], посвященная янтарю, по форме приближающаяся к современным научным публикациям. По существу, в ней впервые после многовекового перерыва вновь серьезно поднимается проблема всестороннего изучения янтара. В отличие от сравнительно отрывочных сведений, содержащихся в работах античных и средневековых авторов, А. Аурифабер обобщил все имевшиеся к тому времени сведения о янтаре, классифицируя и критически пересматривая их на основании собственных наблюдений и опытов. Во взглядах на происхождение янтара А. Аурифабер находился под влиянием Г. Агриколы, точка зрения которого являлась господствующей в течение последующих двухсот лет.

Поворотным моментом в развитии взглядов на происхождение янтара можно считать вторую половину XVIII века. В этот период

обращают на себя внимание труды великого русского ученого М.В. Ломоносова «Слово о рождении металлов от трясения земли» (1757) и «О слоях земных» (1761). В своих работах он приводит доказательства растительного происхождения янтаря и подвергает справедливой критике доводы ученых – сторонников неорганической гипотезы: «...что же до янтаря надлежит, то можно довольно надивиться, что некоторые ученые люди, именами и заслугами великие, оный за сущий минерал признали, не взирая на толикое множество заключенных в нем мелких гадов, которые в лесах водятся, ни же множество листов, что внутри янтаря видны, которые все как бы живым голосом противятся оному мнению и подлинно объявляют, что к жидкой смоле, из деревьев истекшей, оные гады и листы некогда прильнули, после того же сверху залиты и заключены остались» [5, с. 249]. Геологические построения М.В. Ломоносова намного опередили научную мысль своей эпохи, поэтому труды его в течение длительного времени не находили должного отклика.

Борьба органической и неорганической гипотез происхождения янтаря протекала примерно до конца первой трети XIX века. Недостаточное развитие химических методов исследования минерального сырья было причиной того, что вплоть до этого времени единственным методом анализа смол была их сухая перегонка, не дававшая достаточной информации о составе и химическом строении вещества. Прочное и впоследствии достойное место в науке заняла теория о растительном происхождении янтаря после выхода в свет работы И.Ф. Йоона [6], открывающей новый, химический этап изучения ископаемых смол. Химические характеристики в совокупности с изучением физических свойств дали основание ученому установить генетическую принадлежность и произвести классификацию изученных им веществ. Впервые в литературе И.Ф. Йоон делает различие ме-

жду вязкими и хрупкими смолами. Осуществленные исследования привели его к заключению, что янтарь представляет собой почти неизмененную смолу деревьев, которые были родственниками каучуконосов.

Развитие минералогии и большая доступность янтаря как материала для исследований вследствие отмены государственной монополии Пруссии на его добычу, обработку и продажу способствовали новым достижениям в области изучения ископаемых смол, в качестве основного классификационного признака которых стало использоваться их растительное происхождение, что впервые нашло свое отражение в минералогической системе И.Я. Берцелиуса [7]. В работе И.Х. Айке [8] впервые отмечаются существенные различия в свойствах и составе собственно янтаря и янтареподобных ископаемых смол, что легло в основу и во многом предопределило дальнейшее направление изучения этих природных образований.

Интенсификация добычи янтаря во второй половине XIX века дает новый толчок его всестороннему изучению. В этот период выходят в свет два крупных цикла работ по минералогии янтаря, из которых первый, принадлежащий О. Гельму, – «Сообщения о янтаре» публикуется в течение 1881–1896 годов [9], а второй – «Минералогическое изучение янтаря», автором которого является П. Даамс, в течение 1894–1922 годов [10]. Работы этих авторов положили начало детальному минералогическому изучению янтаря и подразделению его на ряд минеральных видов, различающихся по свойствам и составу. В это же время происходит более четкое оформление идей об изменчивости янтаря под действием некоторых факторов внешней среды.

Первые документальные свидетельства о находках янтаря на территории Полесья в современных пределах Беларуси и Украины принадлежат польскому натуралисту А. Жончинскому [11]. Позднее А. Гедройц [12] обратил внимание на одновозрастность янтареносных отложений Полесья и Прибалтики, а Ф. Кеппен [13] сделал обзор всех известных в то время находок янтаря в Полесье. Важной вехой явились работа П.А. Тутковского [14], подтвердившая янтареносность пород палеогена в бассейнах рек Горынь и Случь.

Новые виды ископаемых смол на территории Западной и Центральной Европы, отличающиеся по физическим и химическим свойствам и условиям нахождения от балтийского янтаря, стали выделяться под самостоятельными названиями. Однако 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 такой, как «Минералогия каустобиолитов» Н.А. Орлова и В.А. Успенского [15, с. 44–45].

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 прослеживается мысль о том, что для минерала обязательно неорганическое происхождение, а во второй половине XX столетия неприменимым 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 [16], Д.П. Григорьева [17], В.Н. Муратова [18], А.Е. Ферсмана [19], Е.К. Лазаренко [20], Н.П. Юшкина [21] 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.

Для обозначения природных органических и некристаллических веществ нередко используется термин «минералоид», который определяется по-разному различными исследователями. Обычно к числу минералоидов относят некристаллические соединения, для которых характерно некоторое постоянство состава. Трудно согласиться с необходимостью введения столь неопределенного термина для обозначения части природных химических соединений, не являющихся упорядоченными кристаллическими фазами. Н.П.Юшкин [21] все неорганические и органические, кристаллические и аморфные вещества, наблюдаемые в природе и образующиеся во время земных реакций, предлагает считать минералами.

В первой половине XX века вновь усиливается внимание к приемам диагностики ископаемых смол, в частности янтаря, на основании изучения их физических и химических свойств. Существенно отличается от множества исследований, носящих откровенно

компилятивный характер, уже упомянутая монография «Минералогия каустобиолитов» [15]. Используя литературный материал, накопленный их предшественниками, Н.А. Орлов и В.А. Успенский переосмыслили его, что вылилось в совершенно новую и принципиально отличную от предыдущих классификацию ископаемых смол, во многом сохраняющую свое значение и до настоящего времени.

Новый этап в исследовании этих природных образований формально начинается с 1945 года, однако первые работы по изучению их свойств и состава современными физико-химическими методами появляются лишь в конце пятидесятых годов XX века [22; 23]. Важнейшими публикациями этого этапа без преувеличения можно считать монографии С.С. Савкевича «Янтарь» [24] и В.И. Катинаса «Янтарь и янтареносные отложения Южной Прибалтики» [25], первая из которых посвящена изучению физической и химической природы и вопросам генезиса янтаря, а вторая, помимо этого, раскрывает особенности формирования янтареносных отложений.

Значительный вклад в решение многих вопросов, касающихся различных аспектов изучения янтаря и янтареподобных смол, внесли работы В.В. Жерихина и И.Д. Сукачевой [26], Н.П. Юшкина [27], В.С. Трофимова [28], Б.И. Сребродольского [29], И.А. Майдановича и Д.Е. Макаренко [30], В.М. Мацуя и В.А. Нестеровского [31]. Наиболее значительным изданием стал вышедший в 1996 году в Германии каталог *Bernstein*, в создании которого принимало участие более 50 ученых из разных стран, в том числе и автор настоящей монографии [32, с. 341–350].

Прежде чем рассмотреть вопросы, остающиеся и по сей день поводом для дискуссии, следует обратить внимание на тот факт, что сам термин «янтарь» в геологической литературе все еще не имеет однозначного толкования, являясь фактически термином свободного поль-

зования 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.

Слово «янтарь» появилось в русском языке, вероятнее всего, из языка племен балтов, населявших более тысячи лет назад юго-западное побережье Балтийского моря, где они впервые познакомились с интересующим нас объектом, который называли «гианта». 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».

Именно поэтому, исходя из существующих правил научной терминологии, термин «янтарь» имеет в русском языке право приоритета, 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».

Как мы уже отмечали, в начале второй трети XIX века теория органического происхождения янтаря стала общепринятой. Однако единого мнения о том, к каким родам и видам следует причислять растительность, за счет смолы которой возникал янтарь, в то время, равно как и сейчас, не было. Г. Гепперт [33, с. 42–43] первым при-

шел к заключению, что янтарь образовался за счет смолы хвойных деревьев, которые он обозначал как *Pinites succinifer* (сосноподобные янтареносные). Этот палеоботанический термин указывает на близость, но не идентичность ископаемой древесины хвойных с живущими ныне видами. Позднее Г. Конвенц [34, с. 50–51] считал, что янтареносными являются *Pinus succinifera* (сосны янтареносные), хотя он с осторожностью отмечал, что анатомия янтарных деревьев не идентична анатомии живущих ныне видов.

В XX веке К. Шуберт [35, с. 50] сохранил термин *Pinus succinifera*, но при этом обратил внимание на то, что «предположения о родственных связях «янтарных» деревьев с какими-либо ныне существующими или недавно существовавшими видами и возникшие в результате этого понятия (названия) не совсем адекватно соотносятся». С. Ларссон [36, с. 41] суммировал различные данные и пришел к заключению, что использование термина *Pinus* (сосны) применительно к янтареносному лесу является преувеличением, более целесообразно применять термин *Pinites* (сосноподобные древесные формы). Эта связь между вырабатывающими смолу деревьями и родом *Pinus* (сосна) приводила к попыткам объяснить химию смол наличием абиетиновой кислоты, являющейся смоляной кислотой многих современных сосен [37].

В 1930-е годы в Венском университете Л. Шмид с учениками провел обширную работу с сукцинитом, которая изложена в двух публикациях [38; 39], демонстрирующих, что смоляные кислоты, образующие полимерную часть сукцинита, имеют не трициклический абиетановый (А) или пимарановый (В) скелет, а обладают бициклическим лабдановым скелетом (С).

В 1972 году в Лондоне Л. Гоффом и Дж. Миллсом была опубликована интересная работа по газовой хроматографии и масс-

спектрометрии смол [40]. Эти авторы разработали метод селеновой дегидрогенации, позволяющий опытным путем соотносить различные соединения с продуктами их дегидрогенации, при этом определяя тип углеродного скелета с точностью $\pm 10\%$. Применение данного метода в исследованиях ископаемых смол и живиц современных хвойных показало, что преобладающий углеродный скелет в сукцините лабдановый (77%), тем самым подтвердив выводы Л. Шмида. Причем в каури-смоле *Agatis australis* наличие лабданового скелета еще заметнее (83%), а живицы рода *Pinus* демонстрируют сильное превалирование абиетанового скелета, например в подроде *Diploxilon* (78%) и, что более важно, в подроде *Haploxilon* (36%). Хотя у *Haploxilon* и доля лабдановых соединений – 30%.

Спустя двенадцать лет группа британских ученых под руководством Дж. Миллса опубликовала вторую работу [41]. На этот раз исследователи подвергли охлажденные вытяжки диэтилового эфира из сукцинита газовой хроматографии и масс-спектрометрии перед метилированием с диазотметаном и после него, в результате чего получили 124 компонента, из которых сумели идентифицировать 71. Затем был составлен полный список масс-спектров полученных соединений. Оказалось, что из 40 дитерпеновых составляющих, среди которых были как кислоты, так и нейтральные соединения, 21 имеют абиетановый скелет, 13 – пимарановый скелет, 1 имеет либо абиетановый, либо пимарановый скелет, и лишь 5 имеют лабдановый скелет.

Правда, здесь следует подчеркнуть важное обстоятельство – Дж. Миллс и его сотрудники, определяя растительные источники сукцинита, использовали лишь данные состава его растворимой фракции. При этом они сделали вывод, что преобладание в ней абиетановых и пимарановых структур подтверждает факт неспособ-

ности этих типов смоляных кислот к полимеризации. Подвергнув омылению (гидролизу сложных эфиров карбоновых кислот) и затем метилированию полимер сукцинита, они продемонстрировали, что его ИК-спектры весьма четко согласуются с инфракрасными спектрами метилированных полимеров каури-смолы рода *Agatis* семейства *Araucariaceae*.

В связи с этим необходимо отметить, что иногда отдельные авторы ошибочно трактуют янтарь как смесь выделенных из него при пиролизе или дробном экстрагировании продуктов, что недопустимо, поскольку эти продукты получены в процессе аналитических операций с разрывом химических связей высокомолекулярных соединений, которыми являются как янтарь, так и прочие ископаемые смолы.

Однако Дж. Миллс и его коллеги были весьма осторожны в выводах, и не стали утверждать, что их результаты доказывают факт продуцирования живицы, впоследствии превратившейся в сукцинит, растениями семейства *Araucariaceae* – одной из древнейших групп хвойных, распространенных в Южном полушарии, геологическая история которых известна начиная с конца пермского периода. Вместо этого они процитировали С. Ларссона, который писал: «*Pinites succinifer* (сосноподобные янтареносные) показывают более близкое родство с Араукариевыми, чем с подавляющим большинством Сосновых, следовательно, на основании общих химических и морфологических данных, возможно относить их к примитивным формам, представляющим собой ранний этап истории развития семейства Сосновых, которые, как сосна Ламберта (*Pinus lambertiana*), еще сохраняли архаичные черты, общие с Араукариевыми» [36, с. 41].

Примерно такую же точку зрения высказывал еще Г. Конвенц [34], впервые давший подробное описание янтареносного леса и сформулировавший предположение относительно причин обильно-

го выделения хвойными смолы. В работе Г. Конвенца рисуется следующая картина леса, продуцирующего смолы – субтропические хвойно-широколиственные леса, состоявшие в главной своей части из вечнозеленых растений, которые образовывали густые, дремучие заросли. Росли они на холмистой и гористой суше, изобилующей реками, озерами и заболоченными участками. Смешанные леса содержали значительную примесь тропических форм и были многоярусными. Самый верхний ярус составляли отдельные виды секвой и сосен, быстро обгонявших в росте широколиственные формы, которые со временем переходили на положение подлеска. Под высоким пологом хвойных находились кроны деревьев второго яруса с множеством видов лиственных пород, среди которых преобладали дуб, платан, бук и клен. К ним примешивалось значительное количество лавровых, магнолиевых, миртовых и в меньшей степени лиан. Третий ярус низкорослых деревьев и кустарников состоял в основном из пальм и древовидных папоротников. Почвенная подстилка из перепревших листьев, хвои и разлагающейся растительной трухи служила субстратом для произрастания различных трав, папоротников и других споровых растений. Хорошо был развит моховой покров. На основании исследования остатков листьев и цветов, сохранившихся в смолах, автор пришел к выводу, что янтареносные сосны принадлежали к четырем различным видам: *Pinus baltica*, *Pinus cembraefolia*, *Pinus parviflora* и *Pinus silvatica* [34, с. 50–51].

Все различия между минеральными видами смол до сих пор большинством авторов 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 [28, с. 41]. 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 резкому) изначальных минеральных ассоциаций и сопровождается образованием новых аутигенных минералов [42, с. 123]. 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 [43, с. 73] не допускало подобного предположения, хотя ранее и высказывались мысли о том, что различия в свойствах ископаемых смол зависят от каких-то особенностей процесса фоссилизации [9; 10; 15].

В сложившейся к настоящему времени системе взглядов на генезис смол образование их крупных залежей многими авторами связывается с процессом сукциноза – интенсивного смоловыделения ископаемых хвойных, якобы имевшего место в конце эоцена – начале олигоцена. Поиску причин этого явления посвящено довольно много работ ученых, изучавших именно янтарь (сукцинит) и его крупнейшее, в сущности уникальное, месторождение. Довольно долгое время большой популярностью пользовалась гипотеза смолообразования Г. Конвенца, согласно которой обильное выделение смолы было обусловлено постоянными ранениями сосен и их болезненным состоянием из-за многочисленных вредителей и стихийных бедствий. «В густом девственном лесу большая часть деревьев была больна, здоровые неповрежденные деревья составляли исключение. Не только ветер и бури, но и растительные паразиты, гниение, а также насекомые и другие животные наносили деревьям

повреждения, вызывавшие истечение смолы и другие болезненные явления», – отмечает этот ученый [34, с. 51].

Большая часть гипотез второй половины XX века [25; 28; 29] являются вариациями мнения К. Шуберта [35, с. 50], который предполагал, что причиной сукциноза являлось неблагоприятное сочетание палеоклиматического и палеогеографического факторов. С.С. Савкевич [24, с. 68], не касаясь, по его мнению, еще не достаточно исследованных причин сукциноза, оставлял этот вопрос открытым, полагая только, что периодически повторяющееся обильное истечение смолы могло быть вызвано специфическими патологическими процессами, обусловленными в значительной мере внешними причинами.

Новый подход к проблеме был выдвинут украинскими геологами И.А. Майдановичем и Д.Е. Макаренко [30, с. 50–51] и их белорусскими коллегами В.Е. Бордоном и Л.И. Матрунчиком [44, с. 71–75], рассмотревшими геохимические условия произрастания янтареносных лесов, которые могли явиться определяющими в проблеме поиска причин сукциноза.

Согласно гипотезе украинских ученых, источником болезненного раздражения хвойных, вызвавшим обильное смоловыделение, явилось сероводородное заражение эоценового моря, вследствие поступления в его воды значительных масс ювенильной серы. По мере трансгрессии эоценового моря и увеличения в его водах доли сероводорода значительные площади хвойных лесов оказывались подтопленными сероводородным мелководьем, в результате чего нарушился баланс минерального питания деревьев, в составе которого значительную и губительную для растений долю составили соединения серы.

Важнейшей особенностью палеогеновых янтареносных отложений, с позиций белорусских геологов, является их микроэлементный состав, в частности повышенное содержание бора. Анализ отложений, на которых могли расти сосновые леса, по данным этих авторов, показывает, что в палеогеновых глауконитово-кварцевых песках Беларуси бора почти в десять раз больше, чем в ниже- и выше-лежащих пластах. Хвойные деревья, которые постепенно заселяли прибрежные территории с повышенными концентрациями бора, по предположениям, могли реагировать на них выделением живицы, иногда принимавшим гипертрофические размеры.

Однако, как легко можно заметить, все изложенные выше точки зрения описывают причины сукциноза растений, давших начало сукциниту. Мы уже отмечали, что развитие знаний о смолах шло постепенно и вполне закономерно, что наиболее изученными при этом являлись именно области распространения сукцинита (Прибалтика, Беларусь, Украина). Но к настоящему времени накоплен огромный фактический материал по находкам смол как в других регионах мира, так и в отложениях иного возраста.

Справедливо задать вопрос: неужели так высока вероятность многократного повторения описанных выше, в сущности, уникальных физико-географических условий произрастания смолоносной растительности и в мелу в Сибири и Закавказье, и в палеогене в Средней Азии и на Дальнем Востоке? Следовательно, весьма актуальным становится изучение литолого-фациальных условий накопления смол и механизмов формирования их крупных скоплений в этих районах.

Первичными залежами смол, в строгом понимании этого термина, могут считаться ископаемые почвы лесов, однозначно характеризующиеся наличием в них корневой системы и/или стволов деревь-

ев в ненарушенном залегании. Ввиду очевидной переотложенности ископаемых смол в палеогеновых отложениях Прибалтики, выяснение условий образования месторождений различные авторы уже в XIX веке сводили к реставрации триединого процесса разрушения первичных янтареносных залежей, транспортировки янтаря к месту его вторичного залегания и захоронения в породе. Основоположником исследований янтареносных отложений Прибалтики является Э. Цаддах [45], который выявил черты их геологического строения и стратиграфического расчленения и наметил два принципиально возможных способа переотложения янтаря (морской и речной). Для скоплений янтаря Самбии Э. Цаддах принимал оба этих способа, считая, что янтарь захоронялся на небольшом расстоянии от первичных залежей (ископаемых почв янтареносных лесов), поскольку при продолжительной транспортировке куски не сохранили бы первоначальной формы и тем более разнообразных тонких структур и отпечатков на своей поверхности.

В настоящее время известно два возможных способа переотложения ископаемых смол и формирования их россыпей. Первый – это захоронение в устье реки, эродировавшей янтареносные отложения на площади своего водосбора и вымывавшей из них янтарь [25, с. 104–140]. В этом случае связь крупных концентраций смол на Самбийском полуострове с уникальной авандельтовой обстановкой, в сущности, дает отрицательный прогноз на возможность обнаружения новых промышленных скоплений янтаря и требует всесторонне критического подхода от каждого исследователя, разделяющего эту гипотезу. Второй способ – это захоронение ископаемых смол в прибрежных осадках трансгрессировавшего моря, размывавшего сушу с его первичными залежами [46]. Связь крупных концентраций янтаря с фацией открытого шельфа снимает ограничения, касающиеся размеров

и размещения янтареносных площадей, неизбежно налагавшиеся дельтовой концепцией. Открытие новых месторождений, связанных с палеогеновыми отложениями, становится возможным в некоторых районах Польши, Беларуси и Украины.

Типизация скоплений смол имеет важное прикладное значение, так как знание их генезиса является основой для прогноза и поисков. Первичная геологическая информация, как правило, является отрывочной и большей частью не дает необходимых оснований для отнесения того или иного проявления к определенному генетическому типу. Тем не менее в литературе известны лишённые необходимых геологических предпосылок и недостаточно доказательные работы, в которых предлагаются примеры генетических типов янтарных месторождений мира [28, с. 161–167]. Представляется очевидным, что важнейшими предпосылками для типизации проявлений ископаемых смол должны служить их физико-химические определения и диагностика, а затем и реконструкция условий формирования вмещающих пород, выполненная на основании комплекса специальных геологических исследований.

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.

В настоящее время известно, что в одном месте могут встречаться несколько минеральных видов ископаемых смол. Современные физико-химические методы позволяют однозначно диагностировать янтарь (сукцинит), равно как и прочие ископаемые смолы, как правило уступающие янтарю как по качеству, так и по стоимости.

Глава 2.

Методика исследований ископаемых смол

Монография включает в себя результаты изучения особенностей геологического строения наиболее значимых проявлений ископаемых смол мезозойского и кайнозойского возраста северной части Евразии, выполненного автором на основе многолетних наблюдений, а также работы с материалами по ряду точек находок смол в Закавказье, Средней Азии, Сибири и на Дальнем Востоке. Автором были проанализированы многочисленные опубликованные и фондовые материалы, касающиеся особенностей размещения скоплений и отдельных находок смол, материалы геолого-съёмочных, геологоразведочных и поисковых работ, на этой основе выполнены палеогеографические реконструкции условий их формирования и определены важнейшие поисковые признаки для смолопроявлений различного возраста.

В работе автор использовал формационный, литолого-фациальный, палеогеоморфологический, минералогический, химический, петрографический, гранулометрический и геммологический методы, а также основы теории литогенеза для выявления процессов седиментации, диагенеза, катагенеза и особенностей формирования гранулометрического и вещественного состава континентальных, переходных и морских отложений. Особое внимание придавалось установлению причинно-следственных связей между параметрами качества различных видов ископаемых смол и особенностями геологического строения их месторождений и проявлений. Поэтому важным этапом исследований являлись полевые работы и отбор каменного материала для лабораторных анализов. Для отдельных

видов смол были созданы эталонные коллекции, которые наиболее полно отображают их характерные особенности.

Всего было отобрано около 2 500 проб ископаемых смол с более чем 50 точек находок северной части Евразии; свыше 250 образцов, представляющих наибольший интерес и разносторонне отражающих специфику того или иного проявления, были подвергнуты комплексному изучению различными методами. В работе были использованы опубликованные данные, касающиеся общих сведений о янтаре и других ископаемых смолах, и фондовые материалы, характеризующие особенности геологического строения и размещения смолоносных отложений.

При подготовке образцов для лабораторных исследований и проведении анализов применялись стандартные методические приемы, а при обобщении аналитических данных – традиционные для минералогии способы обработки, представления и интерпретации результатов. В процессе сопоставления последних осуществлялась корректировка и отбраковка сомнительных данных.

Методы, использованные для диагностики ископаемых смол, можно разделить на две категории: сравнительно простые (определение физических свойств) и сложные (определение химического состава и структуры). К первой группе могут относиться приемы определения таких характеристик смол, как форма, размеры, масса, цвет, прозрачность, блеск и т.д. Для более подробного изучения свойств, строения и идентификации ископаемых смол применялось сложное оборудование. При этом нами учитывалось, что ни один метод в отдельности не может считаться универсальным, а привлечение тех или иных из них должно зависеть от конкретной цели и особенностей исследуемого материала.

Глава 3.

Мезозойские ископаемые смолы

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

Крупнейшим смолоносным регионом, причем самым богатым на этот вид сырья, является **Сибирь**. Типичным примером продуктивных горизонтов могут считаться смолоносные отложения **Хатангской впадины**, содержащие мощные пласты углей и смолы, отмеченные в отложениях огневской (апт–альб, проявление Байкура-Неру), бегичевской (альб–сеноман, Кресты, Жданиха), ледяной (турон–коньяк, Булун), хетской (коньяк–сантон, Янтардах, Исаевский, Романиха) свит. Находимые в этих отложениях растительные остатки, споры и пыльца указывают на теплый влажный климат, при котором произрастали гинкговые, папоротники, цикадофиты, хвойные [26]. Крупные пачки косослоистых песков, наличие мелко-, средне- и крупнозернистых разностей, присутствие прослоев галечников, состоящих из сидерита и сидеритизированной древесины, указывают на отложение песков мощными с быстрым течением водными потоками, вероятно, реками. Хвойные леса на берегах, состоявшие преимущественно из представителей таксодиевых, кипарисовых и сосновых, служили источником смол. Из отмиравших растительных

остатков формировались линзы и пласты торфа и скопления древесины, ныне перешедшие в лигнит.

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

Особенности строения и состава смолоносных отложений указывают на образование их в прибрежно-континентальных и прибрежно-морских условиях [47]. Продуктивные горизонты кийской и симоновской свит имеют аллювиально-озерный генезис и формировались на аллювиальной равнине, существовавшей здесь со времени сеномана, а лежащие выше отложения – в пределах обширной приморской равнины, полого опускавшейся с востока на запад в сторону моря (рисунок 1). При этом источником прибрежно-морских россыпей в данном случае служили именно одновозрастные им проявления смол на континенте. Следует, однако, отметить и весьма существенное отличие в специфике двух названных выше регионов Сибири, связанное с тем, что в Хатангской впадине широко распространены автохтонные проявления смол в бурых углях, в то время как для Чулымо-Енисейского бассейна они до сих пор отмечены не были.

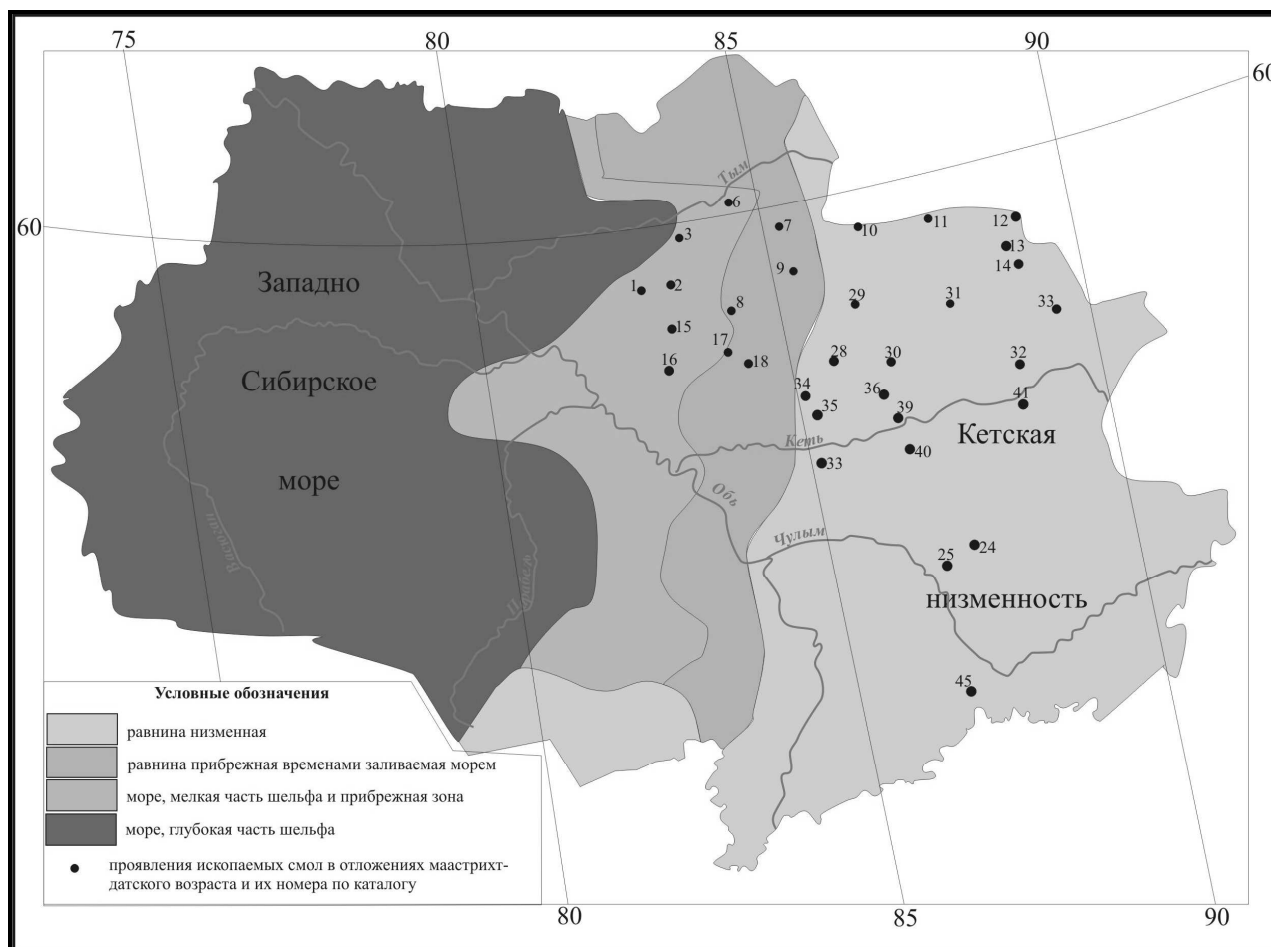


Рисунок 1 – Палеогеографическая карта территории юго-востока Западной Сибири (маастрихт-дат), по данным С.И. Коноваленко [47] с дополнениями автора

В пределах *Югорского полуострова* находится проявление Песчаное (Амдерма), смолы которого, вероятно, имеют позднеме-ловой возраст [27]. В районе обнажается песчано-галечниковая толща, состоящая из чередования песчаных и галечниковых отложений, в некоторых горизонтах характеризующихся косою слоисто-стью. Встречаются линзы углистого материала. Смолоносными являются серые разнотернистые пески с многочисленными тонкими линзами торфоподобного растительного материала. Зерна смол приурочены именно к этим линзам, в которых они занимают около половины объема. Пески кварц-полевошпатовые. По данным споро-во-пыльцевого анализа смолоносные и вмещающие их отложения

характеризуются очень сложным смешанным составом спор и пыльцы при сравнительно невысоком их общем содержании. Литологические особенности продуктивного горизонта, перемешанность спор и пыльцы, свидетельствуют о дельтовом или прибрежно-морском его генезисе.

Вторым крупным географически обособленным смолоносным регионом Северной Евразии, в котором распространены янтареподобные смолы, является **Закавказье**. С наиболее древними отложениями мелового возраста здесь связано проявление Ани (Верхний Агджакенд). Продуктивная толща имеет раннесеноманский возраст, залегает на юрских породах и сложена серией грубообломочных песчаников и глинистых песков с линзами угля и большим количеством обугленного растительного материала с включениями ископаемых смол. Выявленные в этом же регионе проявления Айтаг (Горчу, Лачин) и Коти (Шаваршаван) приурочены к коньякским песчано-глинистым отложениям. В целом в Закавказье продуктивные горизонты смолоносных отложений формировались в прибрежно-морских и/или лагунно-дельтовых условиях. Об этом свидетельствуют фаунистические остатки в виде ядер мелких пелеципод и гастропод. Кроме того, на прибрежно-лагунный характер указывают косая диагональная слоистость в сочетании с частым выклиниванием слоев и наличие гальки. Широкое присутствие в отложениях растительных останков [28], позволяет говорить о том, что прилегающая суша была покрыта тропической лесной растительностью.

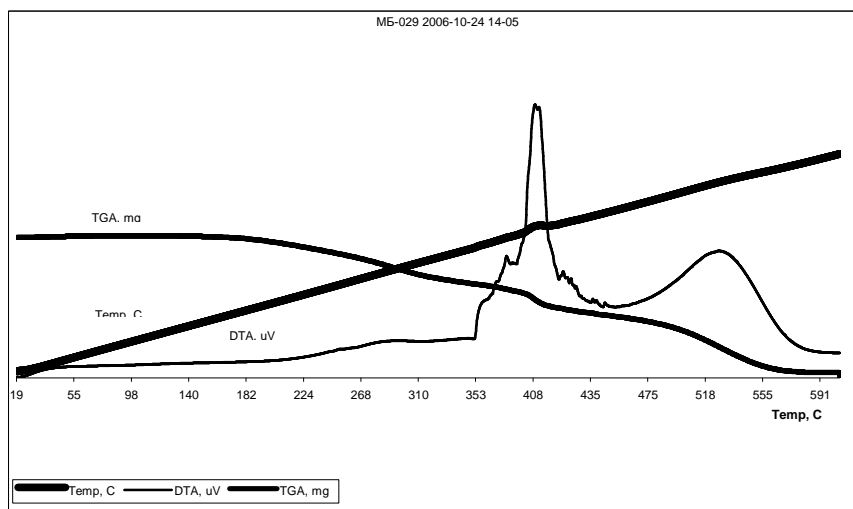
Третий характерный регион распространения меловых смол – **Дальний Восток**, где они лучше всего изучены на Липовецком месторождении каменных углей, расположенном в северо-восточной части Суйфунского угольного бассейна. Горизонты, содержащие включения ископаемых смол, относятся к сучанской серии (нижний

мел), которая подразделяется на три свиты: нижнюю угленосную, непродуктивную (на уголь) и верхнюю угленосную. Смолоносными являются содержащие пласты углей озерно-болотные и озерные отложения, образовавшиеся на заболоченных приморских низменностях и позднее подвергшиеся процессам метаморфизма [48].

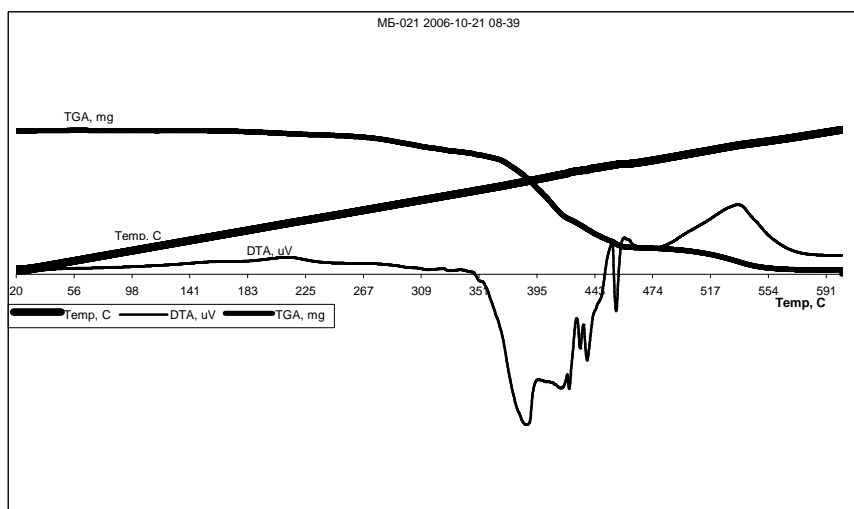
По комплексу **физико-химических свойств** изученные разновидности мезозойских ископаемых смол могут быть диагностированы как румэнит (отмечен в Закавказье и на Дальнем Востоке), валховит (Закавказье), геданит и ретинит (большая часть проявлений Сибири). Диагностика проведена по следующим параметрам: число хрупкости, поведение при нагревании, особенности инфракрасных спектров. Для мезозойских румэнитов характерны значения числа хрупкости свыше 200 г, температура размягчения 140–180°C, температура течения 340–430°C, специфический набор эффектов на кривых ДТА (рисунок 2 а) и полос карбонильной группы ($1700 > 1724 \text{ см}^{-1}$) на ИК-спектрах (рисунок 3 а), при этом конфигурация полос 1250, 1155, 1030, 975 см^{-1} похожа на спектры «классического» карпатского румэнита.

Остальные виды смол являются хрупкими, для них характерны значения числа хрупкости менее 50 г, температура размягчения 140–170°C, температура течения 170–330°C, иной набор эффектов на кривых ДТА (рисунок 2 б). Для ИК-спектров валховита характерна одинаковая интенсивность полос $1234 \approx 1167 \text{ см}^{-1}$, интенсивная полоса при 1030 см^{-1} , полоса слабой интенсивности при 988 см^{-1} и отсутствие полос поглощения в области $900\text{--}600 \text{ см}^{-1}$, полоса карбонильной группы имеет максимум при $1713\text{--}1719 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3 б). Для ИК-спектров геданита – полоса при 1085 см^{-1} , одинаковая интенсивность полос поглощения в области $1245\text{--}1257$ и 1176 см^{-1} ($1245\text{--}1257 \approx 1176 \text{ см}^{-1}$), интенсивные полосы при 1028 см^{-1} и 888 см^{-1} , зна-

чительное поглощение карбонильной группы с максимумом при 1702 см^{-1} (рисунок 3 в). Особенностью ИК-спектров ретинита является сильное поглощение в области $980\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, с преобладанием пика 1030 см^{-1} .



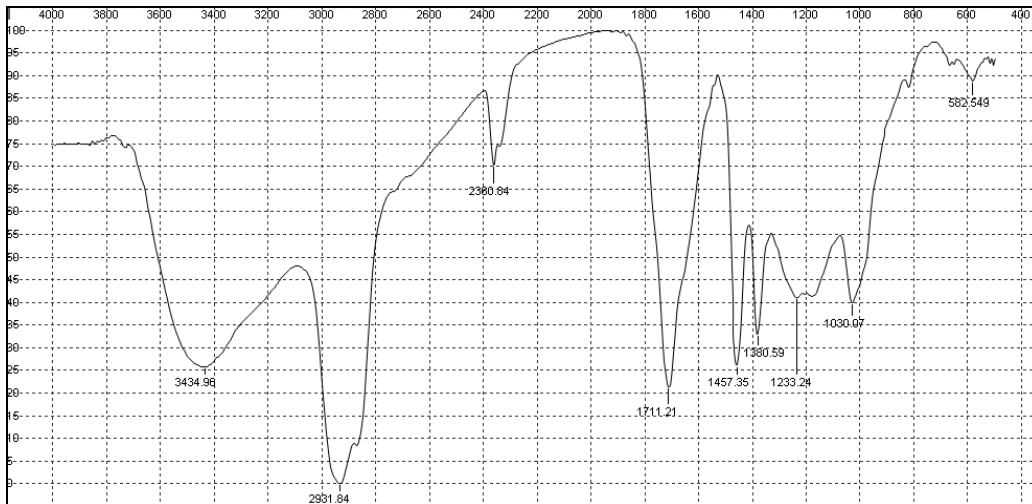
А – МБ-029 (Айтаг, Закавказье)



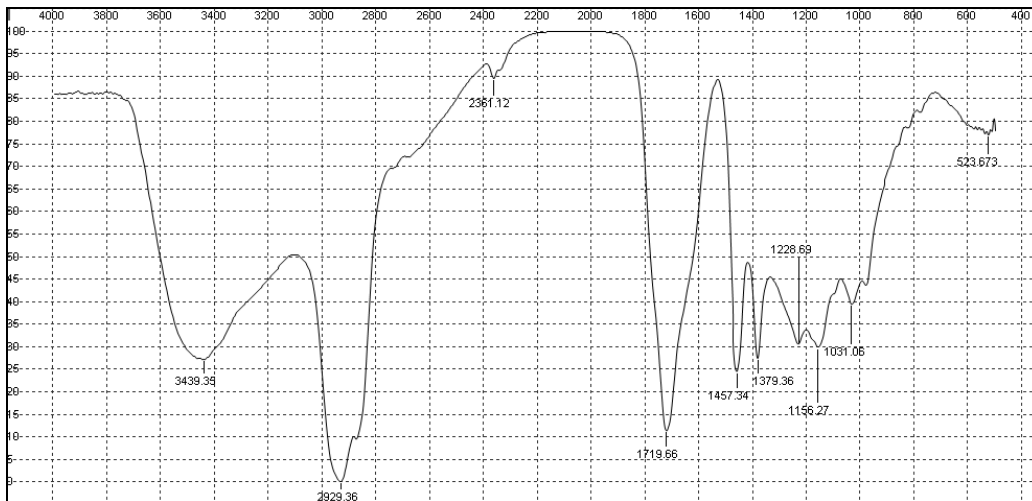
Б – МБ-021 (Янтардах, Хатангская впадина)

Рисунок 2 – Термограммы вязких (А) и хрупких (Б) ископаемых смол, данные автора

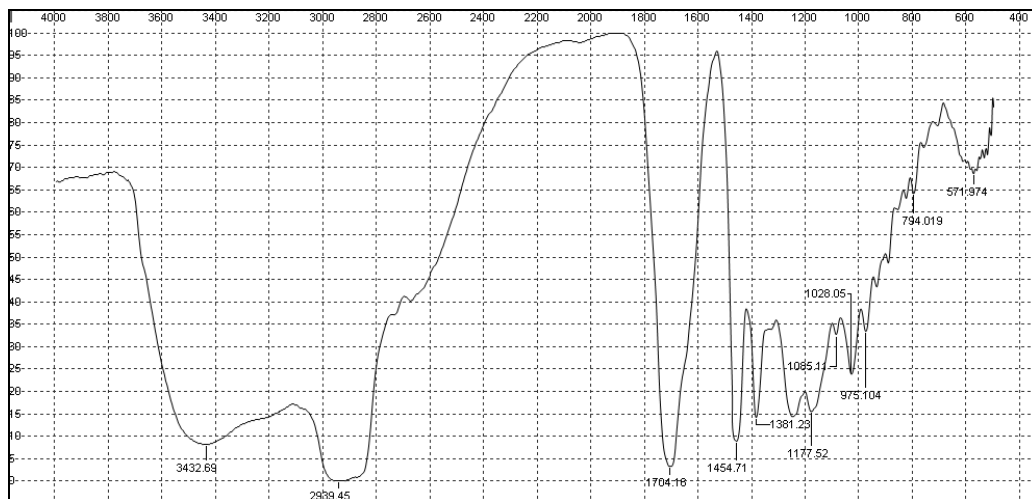
Применение метода электронной микроскопии позволило выявить обратную зависимость между количеством внутренних пустот в образце и степенью его прозрачности.



А – МБ-029 (Айтаг, Закавказье)



Б – МБ-020 (Коти, Закавказье)



В – МБ-021 (Янтардах, Хатангская впадина)

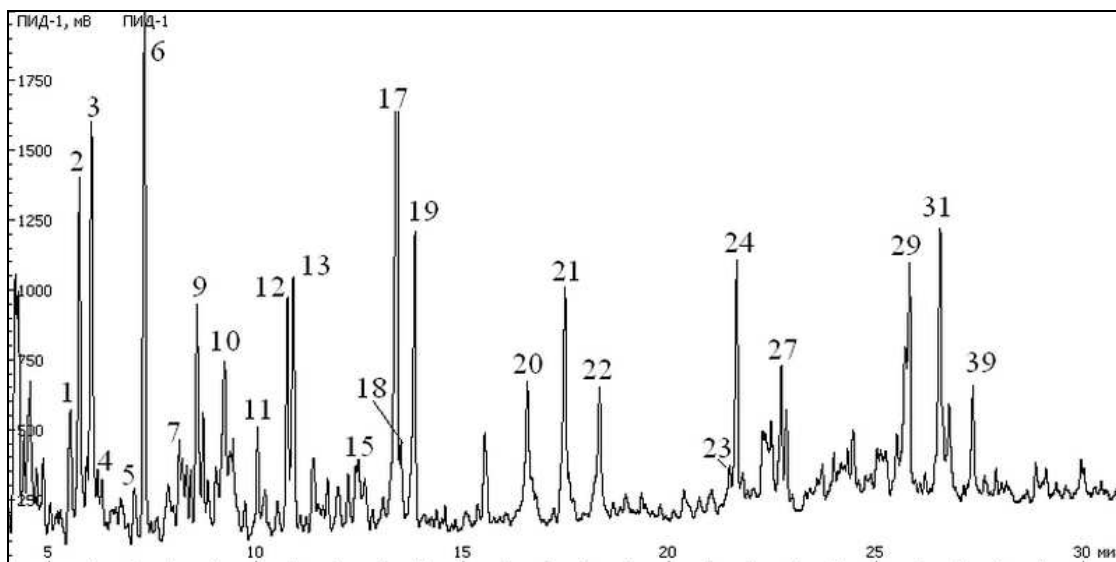
Рисунок 3 – Типичные инфракрасные спектры румэнита (А), валховита (Б) и геданита (В), данные автора

Исследование люминесценции показало, что для большинства прозрачных и дымчатых образцов характерно светло-голубое свечение разной интенсивности, а у непрозрачных зерен свечение, как правило, отсутствует либо отмечается как бело-матовое.

Для выявления состава углеводородных компонентов ископаемых смол была проведена их экстракция *n*-гексаном. Анализ качественного состава экстрактов смол, отличающихся по цвету (желтые, красные, красно-бурые) показал присутствие более высоких концентраций экстрактивных соединений в желтой фракции и их минимальное содержание в красно-бурой.

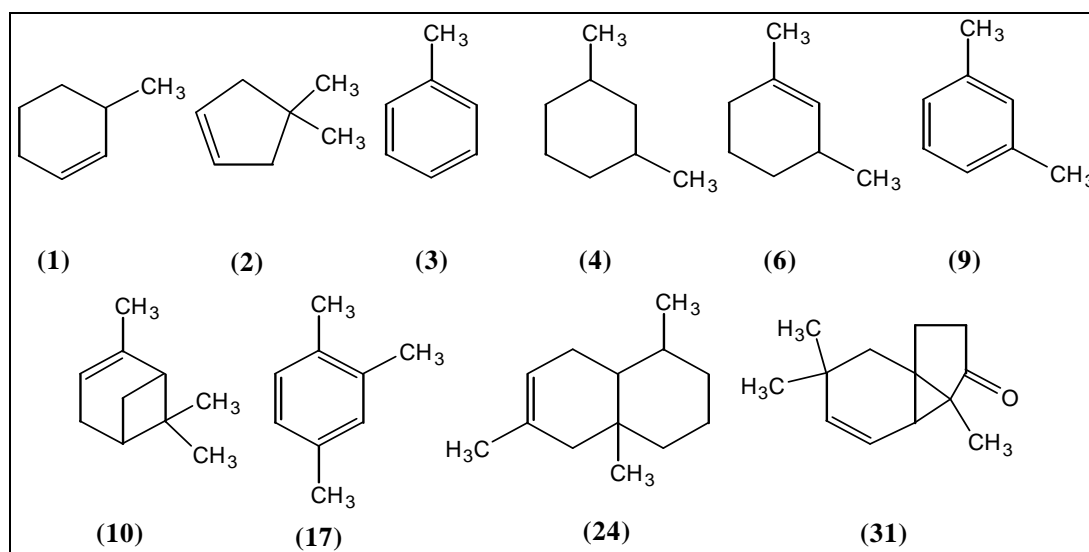
Для дальнейшего решения вопросов генезиса весьма важными являются данные хромато-масс-спектрометрии и пиролитической газовой хроматографии (рисунок 4), которые показывают, что часть соединений, идентифицированных в продуктах пиролиза смол, характерна для всех образцов 3-метилциклогексен-1 (1); 4,4-диметилциклопентен-1 (2); толуол (3); 1,3-диметилциклогексан (4); 1,3-диметилциклогексен-1 (6); ксилол (9); α -пинен (10); 1,2,4-триметилбензол (17); изомер (1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидро-1,4а,6-триметилнафталин) (24); 5,9,9-триметилцикло[4,4,0,0(1,5)децан-7-он-4] (31) (рисунок 5).

Значительный интерес представляют результаты аминокислотного анализа ископаемых смол, позволяющие утверждать, что в мезозойских смолах, по сравнению с живицей современных хвойных деревьев, содержание кислых аминокислот уменьшается, но возрастает роль алифатических аминокислот. Высокие содержания последних и отсутствие серосодержащей аминокислоты – метионина могут являться диагностическими признаками мезозойских смол.



МБ-021 (Янтардах, Хатангская впадина)

**Рисунок 4 – Типичные хроматограммы продуктов
пиролиза ископаемых смол, данные автора**



**Рисунок 5 – Соединения, идентифицированные в продуктах
пиролиза ископаемых смол, данные автора**

Изменения аминокислотного состава первичной живицы, скорее всего, начинают происходить при попадании ее в почву и/или на этапе размыва отложений и переноса смол. Они связаны с процессами разрушения исходных белковых соединений и дальнейшим вхождением ряда аминокислот в состав высокомолекулярных и вы-

сококонденсированных органических структур фоссилизированного органического вещества, что и способствовало их сохранению. Значительные вариации в составе аминокислот смол также связаны с разнообразными условиями формирования их залежей.

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

Глава 4.

Кайнозойские ископаемые смолы

Серьезные научные исследования кайнозойских смол, проводящиеся на протяжении последних десятилетий, посвящены главным образом сукциниту – высоко полимеризированной разновидности этих природных образований, которая распространена на побережье Балтийского моря и в бассейне Днепра, хотя ареал распространения ископаемых смол в отложениях этого возраста значительно шире. Кайнозойские смолы Северной Евразии пространственно и генетически чаще всего связаны с палеогеновыми отложениями, относящимися к терригенно-глауконитовой, терригенно-вулканогенной, реже – буроугольной формациям. Часть смол перетолжена в породах четвертичного возраста.

Смолоносные отложения **Прибалтики** приурочены к северо-восточной части Датско-Польского палеогенового морского бассейна. Проявления смол связаны с отложениями верхнего эоцена и нижнего олигоцена, которые представлены фациями открытого моря, мелководного шельфа, литорали и дельтовыми. Крупнейшее в мире Приморское месторождение на Самбийском полуострове приурочено к верхнеэоценовой прусской свите представленной песками серовато-зелеными, тонко- или мелкозернистыми, глауконитово-кварцевыми, глинистыми («дикая земля»); пески перекрываются алевролитами серовато- или голубовато-зелеными, глауконитово-кварцевыми, песчанистыми, с редкими мелкими гнездами буровато-серой и зеленой глины с включениями смол («голубая земля»); выше лежат пески зеленовато-серые, разнозернистые, глауконитово-кварцевые («пльвун») и алевролиты зеленовато-серые, слюдистые, в нижней части с прослойками серовато-зеленой глины («белая стена»).

Палеогеографическая обстановка в значительной мере была связана с морским проливом, который соединял тропический океан Тетис с Северной Атлантикой. По этому проливу происходил водообмен между океанами, что подтверждается присутствием в отложениях прусской свиты тепловодных и холодноводных видов планктонных фораминифер. Формирование отложений прусской свиты шло за счет привноса терригенного материала с территории Средней и Северной Балтики, Скандинавии, где в условиях болотных почв произрастали хвойные «янтарные» леса. Климат эпохи смолообразования был теплым и влажным, близким к тропическому. В лесном покрове преобладали разнообразные хвойные и покрытосеменные, в том числе и широколиственные листопадные породы. Муссонные ветры способствовали поломке деревьев, в результате чего выделялась смола, которая накапливалась в почвах, а затем ручьями и речками поставлялась в основную водную артерию, впадавшую на северо-западе Самбийского полуострова в морской пролив [49].

Основная масса находок смол в морских палеогеновых отложениях юго-западной **Беларуси** приурочена к отложениям харьковского горизонта, в наиболее полных разрезах которого наблюдается смена пород, отражающая трансгрессивный и регрессивный циклы развития морского бассейна. Нижняя часть горизонта (верхний эоцен) представлена алевритами песчанистыми, глауконитово-кварцевыми, слюдистыми, известковистыми, отдельными участками переходящими в серовато-зеленые, реже зеленовато-серые, мелкозернистые пески, часто в разной степени алевритистые, слабглинистые, глауконитово-кварцевые, слюдистые, известковистые. Отложения верхней части горизонта (нижний олигоцен) представлены однообразной толщей серовато-зеленых, изредка зелено-

вато-серых, мелкозернистых, хорошо отсортированных, глауконитово-кварцевых, часто слюдистых песков с редкими крупными и средними хорошо окатанными зернами кварца.

На территории Беларуси смолы приурочены к склонам палеоподнятий и шельфовым отложениям. В позднеэоценовом бассейне на западе Беларуси накапливались мелкозернистые алевритистые глауконитово-кварцевые пески, в подошве которых постоянно встречается галька фосфоритов. Бассейн был неглубоким, а омываемая им суша незначительно приподнята (рисунок 6).

Основным источником сноса обломочного материала были острова Украинского кристаллического массива у южной границы Беларуси. Частично обломочный материал поступал с севера, где размывались верхнемеловые и девонские породы. В конце эоцена море сильно обмелело, и в это время на Полесской седловине и в Подляско-Брестской впадине отлагались светло-серые разнозернистые кварцевые пески с примесью глауконита. Перерыва в осадконакоплении между отложениями нижней и верхней частей харьковского горизонта не было.

В начале раннего олигоцена море стало еще мелководнее, площадь его постепенно сокращалась, повсюду отлагались мелкозернистые глауконитово-кварцевые пески, но связь вод Днепровско-Донецкой впадины с водами морей Западной Европы через Полесскую седловину и Подляско-Брестскую впадину не нарушалась. Суша, окружавшая харьковское море, представляла собой низменную равнину, обломочный материал поступал в море в ограниченном количестве. В конце харьковского времени море начало отступать с территории юга Беларуси [50].

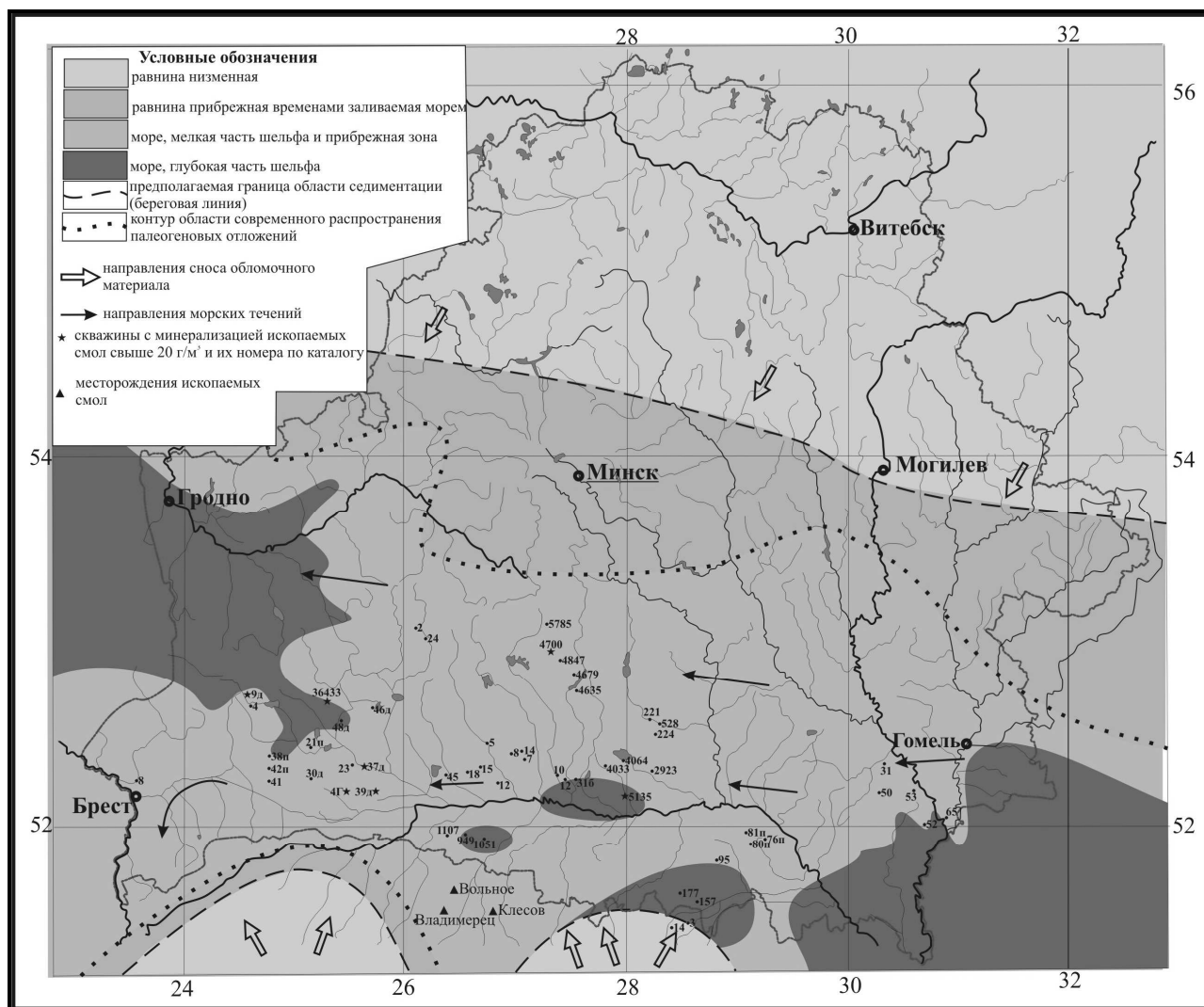


Рисунок 6 – Палеогеографическая карта Беларуси и прилегающих территорий (поздний эоцен – ранний олигоцен), по данным М.А. Богдасарова и Н.П. Петрова [50]

Смолоносные отложения **Украины** изучены в северной части страны, территориально и генетически связаны с потенциально перспективными на этот вид сырья комплексами Беларуси. В стратиграфическом разрезе самые богатые по содержанию россыпи приурочены к пограничным слоям эоцена и олигоцена – обуховскому и межигорскому горизонтам харьковского надгоризонта и верхнеолигоценному берекскому горизонту полтавского надгоризонта. Продуктивные горизонты представлены кварц-глауконитовыми песками и глинисто-песчаными алевролитами зеленовато- и голубовато-серого цве-

та, глауконитовыми, слюдистыми, с подчиненными прослоями глин, а также пачкой переслаивающихся глин, песков и железистых песчаников содержащих следы жизнедеятельности организмов, остатки водных растений, стяжения сидерита, обугленную древесину, ископаемые шишки хвойных деревьев [51].

В пределах **Карпатской складчатой системы** и прилегающих к ней районов находки ископаемых смол известны главным образом в Румынии и на Украине. В Румынии ископаемые смолы встречаются на южных и восточных склонах Карпат, где приурочены к средней части толщи карпатских песчаников верхнего эоцена, содержащих тонкие прослойки глинистых сланцев. В целом по составу эти песчаники очень напоминают «голубую землю» Самбийского полуострова. В ряде мест под влиянием процессов метаморфизма они превращены в близкие к кварцитам породы. Ископаемые смолы также встречаются в нижнеолигоценовых отложениях, представленных глинисто-мергелистыми породами, переслаивающимися с кварцевыми песками.

В Львовской области Украины они приурочены к шешорскому горизонту верхнего эоцена, который сложен глауконитово-кварцевыми песчаниками, темно-серыми, среднезернистыми, косо-слоистыми, с тонкими прослойками глинистых и углистых сланцев и мелкими линзочками бурого угля. Породы смяты в складки, опрокинутые на северо-восток. Ископаемые смолы встречаются в прослоях мощностью до 0,5 м, содержащих глауконит и большое количество углистых остатков. По степени метаморфизма углистые остатки приближаются к каменным углям. Юго-западная часть Восточно-Европейской платформы на границе с Предкарпатским прогибом в позднем эоцене – раннем олигоцене являлась прибрежной сушей покрытой хвойно-широколиственными лесами, а сносимые смолы захоронялись в прибрежно-морских отложениях [28].

На территории **Западной Сибири** ископаемые смолы встречаются в палеогеновых отложениях в пределах упомянутой выше Чулымо-Енисейской впадины. Однако, в них наблюдается резкое сокращение количества находок смол в скважинах, что указывает на то, что пик смолообразования в регионе пришелся на конец мела – начало палеогена, а не на поздний эоцен – ранний олигоцен, как это было в Прибалтике, Беларуси и Украине. В этом регионе основными условиями накопления ископаемых смол в эоцене продолжали оставаться прибрежно-морские (люлинворская свита) и прибрежно-континентальные (чурбигская и кусковская свиты) [47].

Слабо изученным до последнего времени, географически обособленным регионом распространения находок ископаемых смол является **Средняя Азия**. Основной район смолопроявлений – западное побережье Аральского моря, где они найдены в современных пляжевых осадках залива Кумсуат и в олигоценовых лигнитах коржиндинской свиты, которые формировались в спокойных, застойных условиях, характерных для фаций мелких заливов [52].

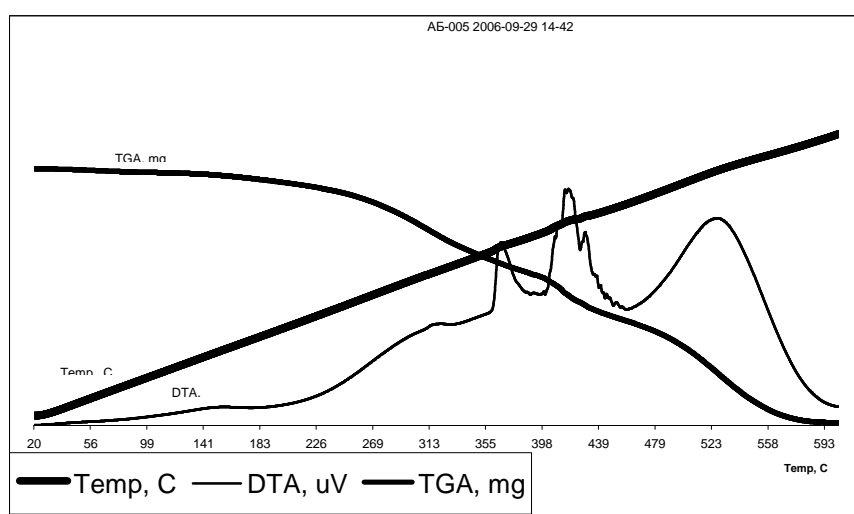
Россыпи ископаемых смол на о. **Сахалин** прослеживаются по всему юго-восточному побережью – от пос. Взморье до мыса Острый, а также на п-ове Крильон. Продуцирующими смолоносными отложениями, вероятнее всего, являются палеоценовые угольные пласты нижнедуйской свиты и, возможно, эоценовые глауконитовые песчаники краснопольевской и такарадайской свит. Вынос смол на морские пляжи происходит по водотокам, интенсивность выноса зависит от режима рек и ручьев: возрастает во время паводков и наводнений и сокращается в меженный период. На разнос смол от устьев рек влияют направления морских течений. На пляжах наиболее обогащенные смолами слои располагаются в верхней части разреза отложений [53].

По комплексу **физико-химических свойств** изученные разновидности кайнозойских ископаемых смол могут быть диагностированы как сукцинит (отмечен в Прибалтике, Беларуси и Северной Украине), румэнит (Прикарпатье, Дальний Восток), геданит и ретинит (Средняя Азия, Сибирь, Дальний Восток). Для сукцинита характерно число хрупкости свыше 200 г, температура размягчения 140–185°C, температура течения 360–390°C, специфический набор эффектов на кривых ДТА (рисунок 7 а). На ИК-спектрах – наличие полос поглощения между 1270 и 1120 см⁻¹, присутствие широкого горизонтального уровня (плеча) в диапазоне 1250–1195 см⁻¹, который сопровождается острым пиком, достигающим максимальной интенсивности при 1160–1170 см⁻¹, т.н. «балтийским зубцом» 1250<1160 см⁻¹, после чего поглощение уменьшается очень быстро (рисунок 8 а). Содержание свободной янтарной кислоты в прозрачных разновидностях сукцинита колеблется от 3,20 до 4,50%, увеличивается до 3,90–5,87% у полупрозрачных и до 5,34–7,81% у непрозрачных образцов. Максимальных значений – 8,22–9,44% оно достигает у сильно окисленных разновидностей вне зависимости от степени их прозрачности.

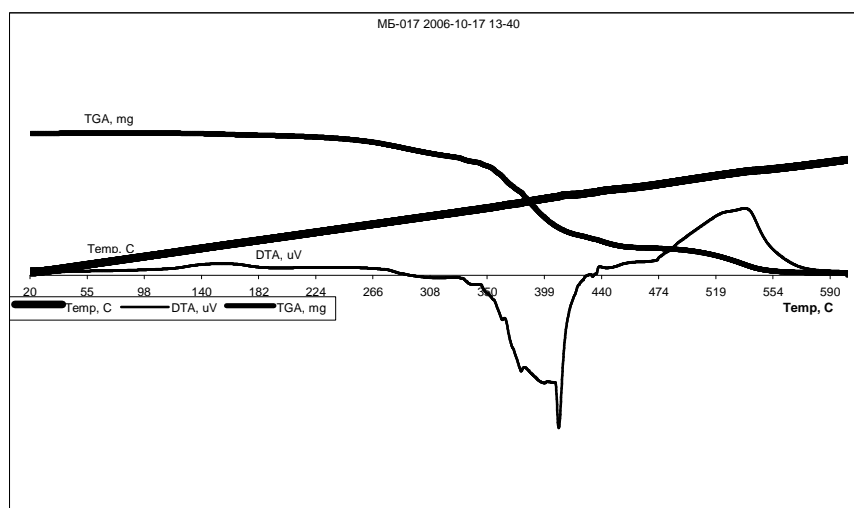
Для кайнозойских румэнитов характерны значения числа хрупкости свыше 200 г, температура размягчения 190–200°C, температура течения 350–415°C. Сравнение кривых ДТА смол группы румэнита позволяет отметить их весьма близкое сходство с таковыми для сукцинита. Аналогичен набор термических эффектов, лежащих примерно в тех же интервалах температур. Показательно и то, что на термограммах сравнительно более окисленного материала видны такие же явления, что и на кривых окисленного сукцинита: снижение температуры плавления и расширение температурного интервала плавления, что указывает на элементы сходства в строении вязких ископаемых смол. На ИК-спектрах – наличие полос «балтийского зубца» 1250<1160 см⁻¹,

преобладание полосы при 1030 см^{-1} над полосой 977 см^{-1} , пик полосы карбонильной группы приходится на $1711\text{--}1717\text{ см}^{-1}$ (рисунок 8 б).

Остальные виды смол являются хрупкими, для них характерны значения числа хрупкости менее 50 г, температура размягчения $140\text{--}170^\circ\text{C}$, температура течения $170\text{--}330^\circ\text{C}$, иной набор эффектов на кривых ДТА (рисунок 7 б). Основные характерные признаки ИК-спектров этих смол (рисунок 8 в) практически идентичны таковым, описанным в разделе, посвященном мезозойским смолам.

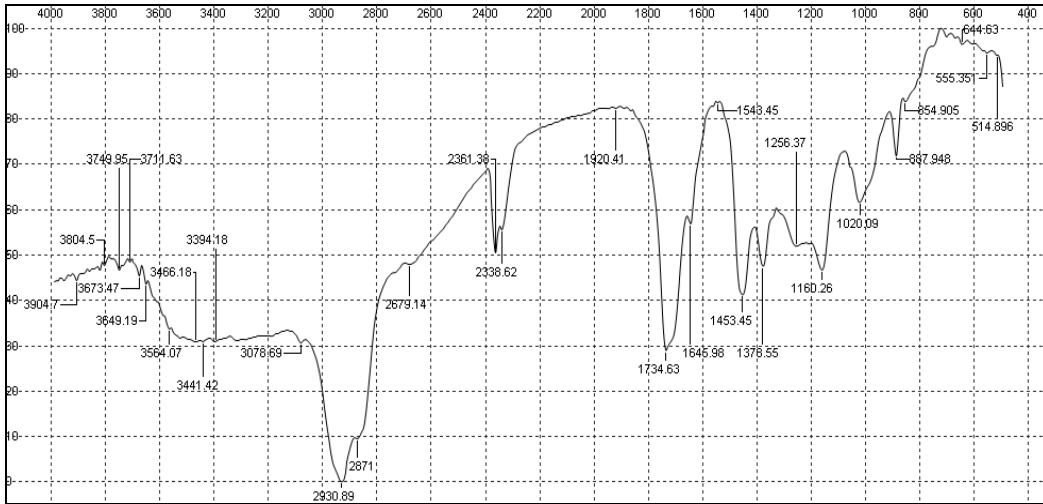


А – АБ-005 (Гатча-Осово, Беларусь)

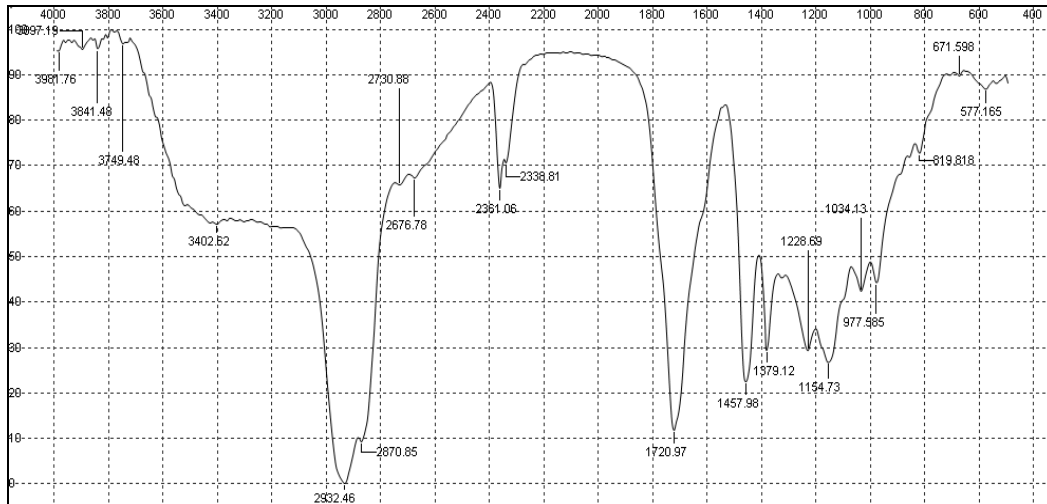


Б – МБ-017 (Тастах, Якутия)

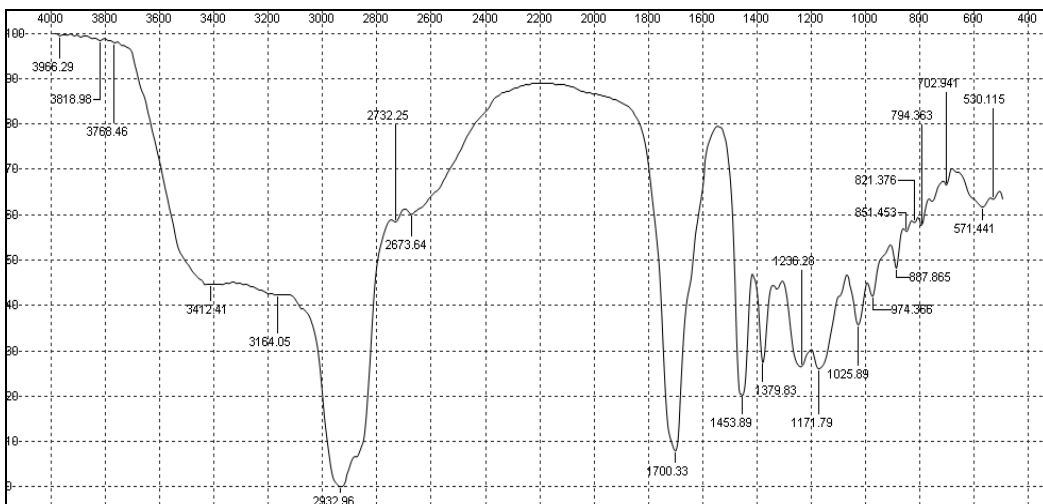
Рисунок 7 – Термограммы вязких (А) и хрупких (Б) ископаемых смол, данные автора



А – МБ-043 (Антополь, Беларусь)



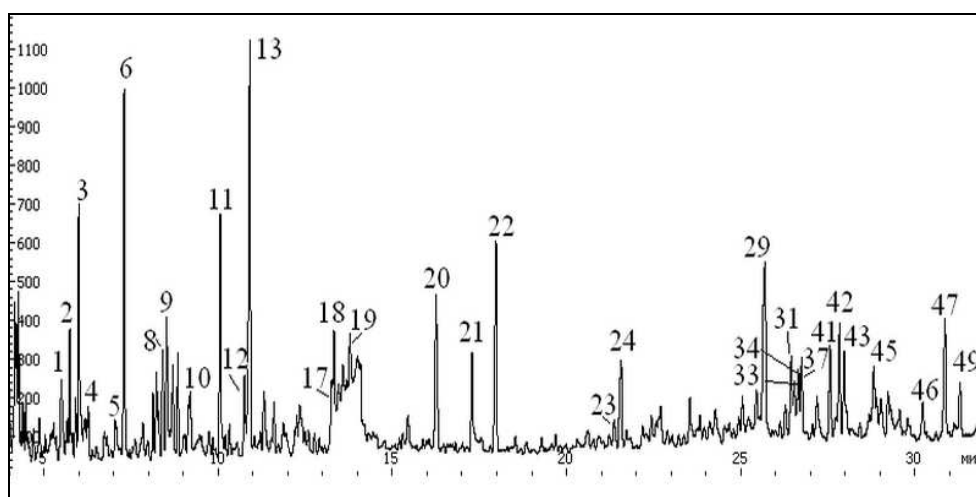
Б – МБ-062 (Стародубское, Сахалин)



В – МБ-054 (Кумсуат, Средняя Азия)

Рисунок 8 – Типичные инфракрасные спектры сукцинита (А), румэнита (Б) и геданита (В), данные автора

Изучение большинства образцов кайнозойских ископаемых смол не позволило установить в их составе значимых концентраций экстрактивных соединений, что позволяет провести резкую границу между мезозойскими и кайнозойскими смолами. Анализ полученных пирихроматограмм также показал наличие четких отличий между этими смолами. Если пики, присутствующие в начальной части хроматограммы одинаковы почти для всех образцов, то высокомолекулярная часть хроматограммы, сохранившая черты генетической принадлежности, различается у мезозойских и кайнозойских образцов (рисунки 5, 9). Кроме того, для кайнозойских ископаемых смол характерно присутствие кислородсодержащих соединений типа камфары и борнеола.



АБ-054 (Приморское, Прибалтика)

**Рисунок 9 – Типичные хроматограммы
продуктов пиролиза смол, данные автора**

Глава 5. Генезис ископаемых смол

Приступая к обсуждению проблемы генезиса ископаемых смол, нужно отметить, что за более чем 120 лет, начиная с публикации Г. Гепперта [33], этой тематике было посвящено множество работ, ни одна из которых так и не смогла полностью ответить на весь спектр вопросов, касающихся ботанической принадлежности смолоносных растений, причин сукциноза, особенностей фоссилизации живицы и превращения ее в смолу, видового разнообразия ископаемых смол, условий накопления смол и образования значительных их скоплений и, наконец, места ископаемых смол в классификации природных некристаллических образований.

Причины этого представляются нам вполне очевидными. Во-первых, в начале научных исследований ископаемых смол (XIX – первая половина XX вв.) почти все знания о них были основаны на данных только по сукциниту и материалу, собранном главным образом в Прибалтике, а во-вторых, уровень развития науки не позволял проводить ту аналитику, которая возможна на современном этапе. Говоря о последней трети XX–XXI вв., безусловно, нельзя не отметить целый ряд серьезных научных работ, посвященных ископаемым смолам как Прибалтики, так и других регионов [24; 25; 27; 31; 32; 51; 54; 55].

Полученные данные значительно продвинули специалистов в понимании причин и механизмов образования смол. Однако по-прежнему остаются дискуссионными вопросы генезиса этого вида сырья, что связано, с одной стороны, с тем, что многие авторы упорно придерживаются сложившихся ранее концептуальных представлений, развивая те или иные их грани вне какой-либо связи с

огромным массивом новых аналитических данных, а с другой стороны, большинство научных достижений в области изучения ископаемых смол были сделаны узкими специалистами – физиками и химиками, опять-таки интересующимися лишь отдельными аспектами этой проблемы и просто не ставящими перед собой тех целей, которыми руководствуются геологи.

В системе классификации углеродистых минералов ископаемые смолы занимают определенное место. Резко бросающаяся в глаза связь современных смол со смолами ископаемыми не оставляет никаких сомнений в их растительном происхождении, а путь превращения живицы растений прежних геологических эпох в минеральные тела, определяемые ныне как ископаемые смолы, по нашему мнению, в основном должен определяться постседиментационными процессами. Сама химическая природа большинства смол обуславливает их большую устойчивость по сравнению с другими классами веществ, слагающих растительный организм. Эта устойчивость и позволяет смолам относительно мало изменяться при комплексе превращений, который испытывает отмерший растительный материал в течение длительных промежутков времени. В то время как лигнин и целлюлоза, входящие в состав древесины, со временем превращаются в гуминовые вещества и дают начало образованию основной массы угля, некоторые ископаемые смолы сохраняют даже тонкие детали своего внутреннего строения.

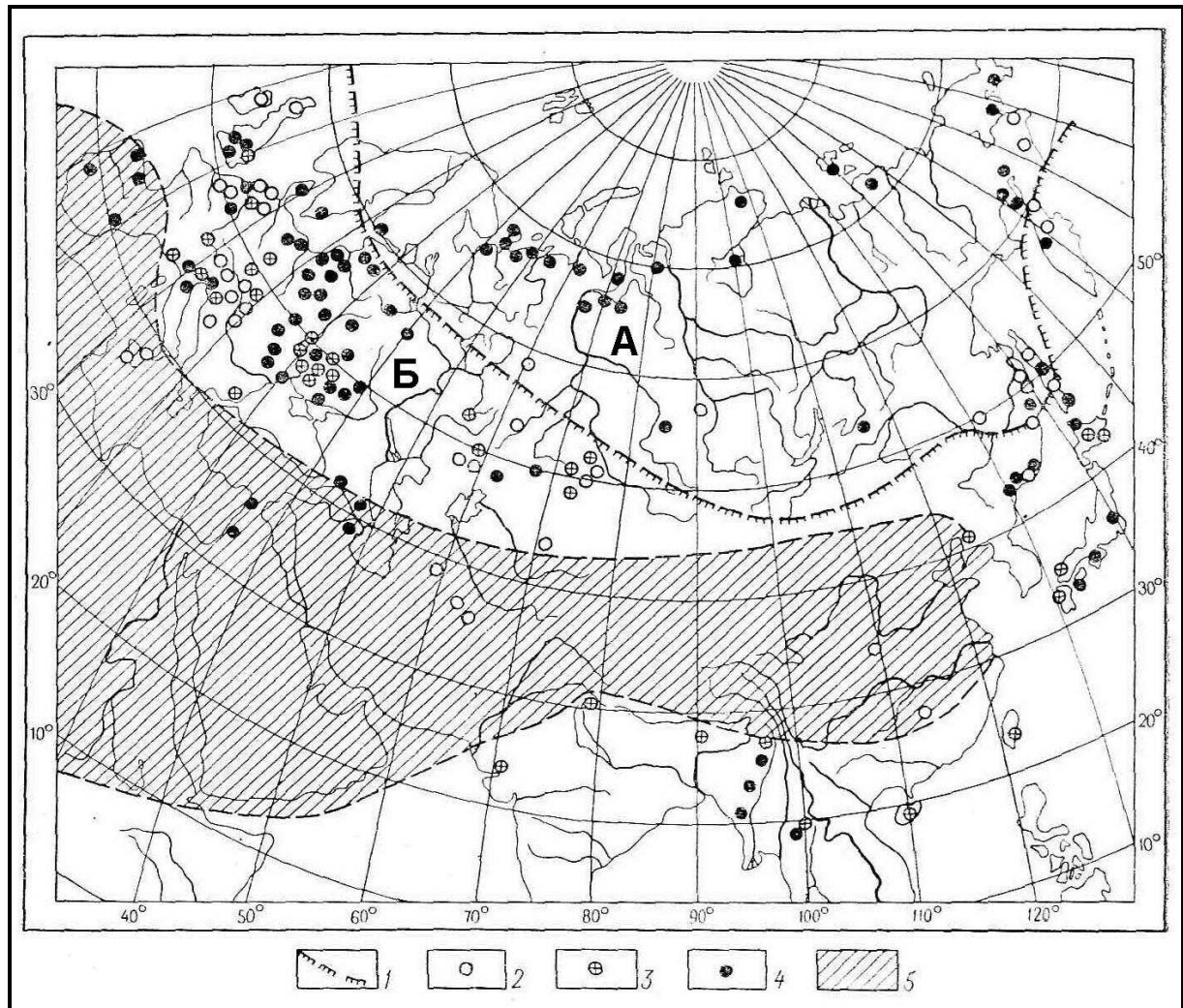
Вполне понятно, что изучение ископаемых смол должно опираться на данные, полученные при исследовании аналогичных современных образований, и осуществляться теми же физическими и химическими методами. При этом необходимо помнить, что даже точное определение понятия «смола» является достаточно сложной задачей. Свойства веществ, относящихся к природным смолам, ока-

зываются настолько различными, что определение физических свойств и установление химического состава далеко не всегда дают достаточно надежных признаков для включения того или иного вещества в группу смол. Решение проблемы генезиса этих уникальных природных образований строится на последовательном рассмотрении всех стадий превращения живицы хвойных в ископаемые смолы и формирования их скоплений.

Общим для всех смол свойством является не их химическая структура или какие-либо физические константы, а происхождение. Смолы представляют собой экскрет (выделение) растений, не принимающие, по-видимому, после своего образования участия в жизненных процессах растительного организма. В живом растении собственно смолы оказываются в большей или меньшей степени разбавленными эфирными маслами, образуя живицу. Как уже было отмечено, растения, служившие источником живицы, из которой возникли смолы, в основной массе принадлежали к хвойным. Оговорка необходима лишь для части смол, которая связана с палеозойскими углями [56, с. 117] и берет начало от древнейших представителей голосемянных типа кордаит.

Исследования, представленные в данной работе, безусловно, позволяют подтвердить растительную природу всех представителей ископаемых смол, но дальнейшее выявление их ботанической принадлежности и разделение смол на группы по этому признаку весьма затруднительно. Сложность заключается в том, что проведенные исследования живицы современных хвойных (9 видов) не дали однозначного ответа на этот вопрос, хотя автор и пытался выяснить возможные растительные сообщества, с которыми было связано образование изученных разновидностей смол. Используя материалы В.С. Трофимова [28, с. 12] и собственные данные, мы сопоставили все

известные находки смол с областями распространения флористических сообществ мел-палеогенового времени (рисунок 10).



1 – граница области хвойно-широколиственных лесов теплого умеренного климата (А) и области листопадной и вечнозеленой растительности субтропического климата (Б); 2 – точки находок флористических остатков; 3 – точки находок остатков пальм субтропического климата; 4 – точки находок ископаемых смол; 5 – область аридного климата и ксерофильной растительности

Рисунок 10 – Схема распространения фитогеографических областей (поздний мел – эоцен) и точек находок ископаемых смол Евразии, по данным В.С. Трофимова [28] с дополнениями автора

Анализ имеющихся данных показал, что за редким исключением почти все находки ископаемых смол встречаются в пределах двух важнейших фитогеографических областей – хвойно-широколиственных лесов умеренного влажного и теплого климата (тургайская флора) и листопадной и вечнозеленой растительности субтропического климата (полтавская флора). По-видимому, образование ископаемых смол было закономерным явлением в эволюции растительного мира нашей планеты, обусловленным крупнейшей перестройкой растительного покрова в апт-альбское время [28, с. 13]. Эта перестройка и наступление новой стадии развития растительного мира – кайнофита сказались на быстром распространении покрытосеменных, появлении новой формации хвойных и исчезновении целого ряда папоротниковых, цикадовых, саговых, беннетитовых и других форм растительности мезофита.

В кайнофите выделяются две последовательные фазы. Первая охватывает поздний мел – палеоцен и характеризуется слабо выраженной климатической и ботанико-географической зональностью. Четкой границы между областями хвойно-широколиственных лесов теплоумеренного климата и субтропической листопадной и вечнозеленой растительности еще не было. Судя по находкам растительных остатков и включений насекомых в смолах [28, с. 168], можно утверждать, что образование последних пространственно и генетически было связано именно с растительностью указанных областей.

Вторая фаза кайнофита начинается с эоцена. Климатическая и ботанико-географическая зональность в ней были выражены достаточно отчетливо. Во второй фазе кайнофита районы распространения ископаемых смол сузились и обособились, смолообразование стало менее интенсивным, чем в меловом периоде, но сохранилось, поскольку существенных изменений в составе растительности, свя-

занных с появлением новых форм, не произошло. К концу олигоцена в связи с похолоданием климата на рассматриваемой территории смолообразование сильно уменьшилось.

Начиная с середины мела и вплоть до конца олигоцена в пределах фитогеографических областей северной части Евразии существовала более или менее однотипная растительность, поэтому выделить отдельные районы, резко отличающиеся друг от друга по ботаническим сообществам, почти не представляется возможным. К тому же далеко не все ископаемые смолы могут быть сопоставлены с живицами современных хвойных растений с целью выяснения черт их сходства и различия, поскольку изначальные химические особенности смол сохраняются лишь в отдельных, исключительных случаях.

В работе [57] систематизированы результаты исследований химического состава живиц хвойных растений, произрастающих на территории северной части Евразии, рассмотрены состав, структура и свойства терпеноидов тридцати видов хвойных, приведены хемотаксономические признаки хвойных растений по родам и видам. Тщательно проанализировав содержащуюся в этой работе информацию и сопоставив с ней имеющиеся в нашем распоряжении результаты исследований смол, мы пришли к выводу о некотором сходстве состава живиц рода *Pinus*, подрода *Strobus* (*Haploxyton*), секции *Strobus* со смолами группы ретинита, что в определенной степени соотносится с мнением С. Ларссона [36, с. 41].

До сих пор не существует единого мнения относительно причин обильного выделения хвойными смолы, впоследствии превратившейся в ископаемые смолы. Довольно долгое время популярностью пользовалась гипотеза Г. Конвенца [34], объяснявшая обильное смоловыделение сосен неблагоприятными условиями их произрастания. Однако подробное изучение смолоносности современных хвойных

[58, с. 78] показало, что интенсивные ранения деревьев, особенно лесные пожары, нарушают их водоснабжение и уменьшают выходы живицы. Выработка растениями смолы зависит не от повреждений, которые являются лишь необходимым условием для истечения живицы, а больше от индивидуальных свойств деревьев и условий их произрастания. Точно установлено, что слабость растений является следствием интенсивного смоловыделения, а не наоборот. Ослабленные деревья обычно малопродуктивны и первыми становятся жертвой вредителей. Следовательно, как нам представляется, теория Г. Конвенца объясняет не причины высокой смолопродуктивности «янтарных» хвойных, а лишь причины смолоистечения.

Продуктивность зависит от всего комплекса физиологических процессов, протекающих в дереве, нарушение которых может привести или к резкому увеличению, или уменьшению выхода живицы [58, с. 78]. Подчеркнем, что выход живицы у современных хвойных постепенно увеличивается к югу, достигая своего максимума на самой границе ареала произрастания. Кроме того, высокую смолоносность (отдельные куски живицы достигают 20 кг) имеют некоторые виды хвойных тропического пояса (*Agatis australis*).

Другим фактором, от которого зависит смолопродуктивность хвойных, является влажность среды их обитания. Известно, что во влажную погоду выход живицы возрастает, поскольку в зависимости от влажности меняется давление в смоляных ходах. Однако избыточная влажность отрицательно отражается на продуктивности деревьев. Слабый выход живицы в условиях постоянного избыточного увлажнения объясняется тем, что размеры ствола и корневой системы сильно уменьшаются, и хотя число смоляных ходов возрастает, но осмотическое давление в них не изменяется [58, с. 78]. Поэтому оптимальная для хвойных влажность воздуха и почвы, по на-

шему мнению, является первоочередным условием повышения выхода живицы. Большое влияние на продуктивность деревьев оказывает температура воздуха и почвы, а также развитие кроны и диаметр ствола, следовательно, можно утверждать, что высокая смолопродуктивность «янтарных» хвойных зависела главным образом от благоприятных условий их произрастания.

Целый ряд исследователей указывает на изменение климата в эоцене в сторону потепления. Еще по данным О.К. Каптаренко-Черноусовой [59, с. 33], известно, что киевское время (средний эоцен) являлось более теплым, по сравнению с предшествующим ему бучакским и последующим харьковским. В.И. Баранов [60, с. 45] отмечал, что эоценовая флора Европы свидетельствует о резком потеплении климата и большей его гумидности. На основе этих данных В.И. Катинасом [25, с. 25–30] было дано объяснение возникновения повышенной смолоносности хвойных в связи с потеплением климата.

Скрупулезный анализ данных по палеогеографии времени образования смолоносных отложений северной части Евразии, изложенный как в настоящей, так и в других работах автора [61], позволяет говорить о наибольшей правдоподобности незаслуженно забытых выводов А. Бахофен-Эхта [62, с. 41], который огромные количества смолы связывал с длительностью процесса ее выделения и большой площадью «янтарных» лесов.

Согласно палеоботаническим данным, представленным в монографии, наиболее правдоподобным является предположение, что ископаемые смолы образовывались в условиях теплого, влажного климата. Своеобразные леса, где господствовали теплолюбивые хвойные растения, которые обильно продуцировали живицу в условиях теплого влажного субтропического, близкого к тропическому климата, произрастали на больших территориях. Живица этих деревьев в ре-

зультате воздействия многих геологических факторов послужила основой образования первичных (коренных) залежей смол, постепенно размывающихся в мелководной прибрежной зоне морских бассейнов на территории рассмотренных выше районов Евразии.

Смолообразование – это естественный процесс, который нельзя связывать с какими-либо экстремальными факторами, например климатическими (похолодание, тропические ураганы, лесные пожары), геологическими событиями (затопление лесов морскими водами, неблагоприятное влияние почвенных растворов), особыми биологическими условиями (повреждение деревьев различными насекомыми, паразитическими растениями и грибами). Хотя все эти явления действительно могли иметь место, согласиться с такими объяснениями причин сукциноза нельзя, поскольку хвойные растения произрастали в совершенно нормальных условиях жизни и выделение живицы у них полностью соответствовало весьма благоприятным условиям их обитания. Д.Е. Макаренко [30, с. 64–65] совершенно справедливо отмечает, что интенсивное развитие животных и растительных сообществ возможно только при благоприятных для этого условиях и напоминает, что образование ракушечников, мела, мраморов, кладбищ динозавров обусловлено не плохими, а благоприятными жизненными условиями для существования моллюсков, кокколитофорид, сине-зеленых водорослей и рептилий.

Со своей стороны, мы считаем, что нормальная смолоносная система ископаемых хвойных растений вполне могла отличаться увеличенными диаметрами смоляных каналов, о чем говорят находки очень больших кусков ископаемых смол. Следовательно, несколько повышенная продуктивность была характерна для них и в нормальных условиях. Янтареносные хвойные произрастали в области высоких температур, в зоне перехода вечнозеленой субтро-

пической растительности в хвойно-широколиственную [63, с. 115]. Процессы смоловыделения – естественные процессы жизнедеятельности деревьев, причем не только хвойных. Эти процессы, сопровождающие жизнь дерева, способствовали образованию значительных количеств живицы в разное время во многих районах Земли. Повреждения деревьев на протяжении их жизни могут быть вызваны разнообразными причинами – деятельностью насекомых, птиц, мелких грызунов и более крупных млекопитающих, а также ураганскими ветрами, ударом молнии, лесными пожарами, резкими суточными колебаниями температуры. Поэтому можно считать, что все перечисленные факторы играли существенную роль в образовании смол. Но образование крупных смолопроявлений северной части Евразии связано не столько с повышенной смолопродуктивностью ископаемых хвойных, сколько с благоприятными фациальными обстановками последующего накопления смол, в противном случае во вторичном залегании не смогли бы образоваться такие значительные скопления смол, которые были рассмотрены в данной работе.

Как мы указывали в начале работы, довольно часто все различия между минеральными видами ископаемых смол некоторыми исследователями [28; 74; 64; 65] объясняются различиями вещественного состава исходной живицы растений, из которых они произошли, и лишь в незначительной мере теми изменениями, что испытывала живица в процессе фоссилизации и диагенеза. Основываясь на изучении физико-химических свойств ископаемых смол северной части Евразии, а также особенностей строения и состава смолоносных отложений, выполненных автором в рамках настоящего исследования и взяв за основу построения С.С. Савкевича [24, с. 159–170], сделанные им в процессе изучения смол Прибалтики, рассмотрим доказательства, свидетельствующие о влиянии на живицу и смолы

вмещающих пород, а также совокупность факторов, которые способствовали образованию различных видов смол.

Процесс образования ископаемых смол, по нашему мнению, включает несколько последовательных этапов. Первый из них охватывает образование живицы, ее истечение из дерева, а также начальные моменты фоссилизации на дневной поверхности. Живица деревьями выделялась часто и интенсивно. Вероятно, она представляла собой прозрачную светло-желтую слабовязкую жидкость, иногда включавшую клеточный сок. Поверхностные изменения живицы, происходившие при относительно высокой температуре, свободном доступе воздуха, воздействию света, вызывали испарение летучих компонентов, поликонденсацию и окисление смоляных веществ, изомеризацию смоляных кислот, вызывающую сокращение их многообразия, и приводили к потемнению, увеличению плотности и в итоге – к затвердеванию смолы. Продолжительность первого этапа была невелика и ограничивалась временем существования смолоносного дерева, т.е. первыми столетиями.

Исходные различия в составе живицы, обусловленные, в частности, различными физиологическими и климатическими факторами, достаточно быстро нивелируются (в пределах вида и даже рода) нередко уже при жизни растений, в том числе за счет процессов изомеризации смоляных кислот. Этот вывод легко подтвердить наблюдением за изменениями, происходящими с живицей современных тропических растений, превращающейся в копал [66].

На втором этапе, после того как затвердевшая живица попадет в почву, ее дальнейшие преобразования будут зависеть от обстановки среды – аэробной или анаэробной. В обоих случаях вначале она будет подвергаться бактериальному воздействию, которое, затрагивая лишь поверхностную часть образца, приводит к образова-

нию тонкого (в доли мм) пылеватого налета (типичного для исследованных нами смол, идентифицированных как геданит).

В аэробной обстановке будут продолжаться процессы поликонденсации и окисления, приводящие к дальнейшим изменениям физических свойств смолы. Она постепенно приобретает более темные оттенки желтого цвета, покрывается корочкой окисления различной мощности, увеличивается ее твердость, повышается температура плавления, снижается растворимость в различных растворителях. Таким образом, в процессе субаэрального диагенеза в смоле начинается формирование пространственного полимерного каркаса, благодаря возникновению в макромолекуле ряда дополнительных кислородных связей, о чем свидетельствует изменение некоторых из перечисленных свойств смол.

В анаэробной обстановке, характерной, например, для торфяников, процессы окисления в смолах прекращались, и они претерпевали изменения, которые, используя терминологию А. Чирха [67], можно охарактеризовать как процессы авторедукции. Затем смола подвергалась изменениям, которые были обусловлены химизмом вмещающих ее отложений. Указанные обстоятельства приводили к появлению у таких смол, пространственно и генетически связанных с месторождениями бурых углей, целого ряда свойств, существенно отличающих их от смол, формировавшихся в аэробных условиях, – отсутствию корочки окисления, высокой хрупкости, низкой температуре плавления, высокой растворимости.

Третий этап в образовании большинства смол характеризуется размывом первичных вмещающих пород, переносом и отложением смол в новый бассейн седиментации, что знаменует собой изменение окружающей геохимической обстановки. В.И. Катинас [26, с. 60–64] превращения смол на конечном этапе их образования рассмат-

ривает лишь как дополнение к тем изменениям, которые происходили в почве «янтарного» леса и которые, по его мнению, придали смоле ее основные характерные свойства. Рассмотрим иную точку зрения, высказанную С.С. Савкевичем [24, с. 159], и покажем, что его гипотеза хорошо подтверждается нашими данными.

Все находки ископаемых смол, диагностированные нами как янтарь (сукцинит), связаны с песчано-глинистыми породами, содержащими глауконит, что говорит о формировании этих отложений в субаквальной обстановке. Присутствие во вмещающих янтарь породах, наряду с глауконитом, сидерита и пирита свидетельствует об интенсивном протекании в них процессов диагенеза, причем глауконит в присутствии кислорода в обогащенных калием иловых водах образуется первым из аутигенных минералов, о чем свидетельствуют данные изучения под микроскопом шлифов «голубой земли» [68].

Проницаемость янтаря для жидкостей и газов, а также его способность набухать в воде дали основание С.С. Савкевичу [69] утверждать, что свойства смолы могли подвергаться влиянию на нее обстановки, существовавшей в осадке во время его перезахоронения. Таким образом, содержащие кислород и обогащенные калием иловые воды в щелочной среде взаимодействовали со смолой и способствовали протеканию в ней ряда внутри- и межмолекулярных превращений, приведших к образованию различных оксисоединений и в конечном итоге к отщеплению в свободном виде янтарной кислоты. По данным А. Чирха [67], процессы автоокисления (равно как перераспределения кислорода в смолах) протекают интенсивно именно в щелочной среде, и особенно в присутствии калия.

При рассмотрении условий фоссилизации, приводящих к образованию янтаря, особый интерес представляет приуроченность содержания янтарной кислоты в ископаемых смолах к их залеганию

среди других пород, подобных по условиям диагенеза «голубой земле» Прибалтики. Все изученные нами виды смол, характеризующиеся наличием янтарной кислоты, также залегают среди содержащих глауконит пород. В качестве примера приведем белорусские и украинские смолы, которые по физическим свойствам и химическому составу аналогичны сукциниту, содержат янтарную кислоту (5,62–7,11%) и залегают в глауконитовых песках.

Изложенные факты показывают, что образование янтаря (сукцинита), т.е. химические превращения ископаемой живицы, сопровождающиеся появлением в ней разных кислородных соединений, в том числе янтарной кислоты и ее эфиров, в сочетании с характерными изменениями физико-химических свойств, происходит преимущественно при захоронении окисленных смол в осадках с изменчивой окислительно-восстановительной обстановкой и щелочной средой. В неокисленных смолах, формирование которых до размыва их первичных залежей протекало в анаэробной среде, складывался комплекс совершенно иных свойств, характерных, например, для геданита и ретинита. И даже несмотря на совместное нахождение с сукцинитом, подобные свойства геданита заставили еще Н.А. Орлова и В.А. Успенского [15] отнести его к классификационной группе ретинита. В морской воде и сукцинит, и другие смолы могли находиться в одинаковой геохимической обстановке, но воздействие этой среды на смолы с различной предысторией было разным.

Изложенное убедительно показывает, что состав и свойства ископаемых смол определялись не столько их ботанической принадлежностью, сколько геологической историей, что также наглядно демонстрируют наши данные изучения аминокислотного состава смол.

Весьма интересно выяснить, какие сочетания условий приводят к образованию других минеральных видов смол, отличающихся как

от сукцинита, так и от смол группы ретинитов. Это прежде всего румэнит (и его аналоги), являющийся единственной, кроме сукцинита, разновидностью смол северной части Евразии, имеющей достаточно высокий утилитарный потенциал.

Сравнение геологических условий нахождения сукцинита и румэнита показывает, что первый встречается исключительно на территории Восточно-Европейской платформы, в то время как второй отмечается в зонах орогенеза, где такие факторы, как температура и давление, проявлялись в полной мере. Это наблюдение, сделанное С.С. Савкевичем [70] на примере Украины, нашло подтверждение в исследованиях автора, позволивших установить наличие румэнита в соответствующих геологических условиях не только в Прикарпатье (Верхнее Синевидное), но и в Закавказье (Айтаг, Ани), Приморье (Липовцы), на Сахалине (Монерон, Найба, Стародубское) и в Японии (Кудзи, Чоши).

Изучение ископаемых смол, диагностированных нами как румэнит, показало преобладание трещиноватых прозрачных и реже дымчатых образцов, поверхность которых разбита на полигоны системой параллельных трещин, не приводящих, однако, к разрушению образца благодаря описанному выше эффекту «залечивания». Возникновение системы таких трещин, по нашему мнению, вызвано тектоническими напряжениями, которые передавались смоле через породу, поскольку отложения, вмещающие румэнит, часто смяты в складки. Если же тектонические напряжения были не очень сильны, а вмещающие породы более пластичны, то румэнит несет на себе только следы пластической деформации. Как мы выяснили, ископаемые смолы попадают из первичной залежи во вторичные скопления уже окончательно отвердевшими и поэтому должны растрескиваться во время переноса при ударах о твердые предметы. Но в таком случае

трещины будут иметь случайную ориентировку и не будут нести следов «залечивания». Во всех янтареподобных смолах присутствует стабильный полимерный каркас, содержащий фрагменты макромолекулы с большим числом степеней свободы, эти фрагменты способны перемещаться внутри образца смолы, не нарушая его целостности. Повышенная температура и давление способствуют подвижности мобильной части ископаемой смолы. Перемещение подвижных компонентов в микропустоты, существование которых подтверждается электронной микроскопией, доказывает процесс искусственного просветления смол при нагревании. Этим же объясняется преобладание прозрачных и дымчатых разновидностей румэнита. При достаточно высокой температуре подвижные компоненты не только заполняли микроскопические пустоты, но и выступали по стенкам микротрещин, вызывая их частичное «залечивание».

Напряжения, возникающие в полимерном каркасе смол как следствие миграции подвижных фрагментов макромолекулы и давления вмещающих пород, вызывали его перестройку. В смолах, которые испытали достаточное окисление на стадии диагенеза, эта перестройка выражалась в разрыве связей типа $-O-O-$ и раскрытии ряда двойных связей с образованием дополнительных сшивок в молекуле полимера. В ИК-спектрах румэнита отмечается лишь незначительное число двойных экзоциклических связей, а число связей $-C=CH_2$ намного ниже, чем у сукцинита. Сокращение доли таких связей в строении макромолекулы не может быть приписано процессам окисления, поскольку содержание кислорода в румэните почти всегда ниже, чем в сукцините. Следовательно, румэнит представляет собой продукт эволюции сукцинита, что подтверждается идентичностью кривых ДТА этих смол, заметно меньшей растворимостью румэнита в органических растворителях, свидетельствующей о нали-

чии большего, чем у сукцинита, числа сшивок в макромолекуле и, наконец, меньшим по сравнению с сукцинитом содержанием янтарной кислоты в продуктах сухой перегонки румэнита.

Однако во всех перечисленных выше районах распространения румэнита нами были также диагностированы и весьма хрупкие разновидности смол, наличие которых, на первый взгляд, нарушает стройную концепцию генезиса румэнита. Этот факт давал право критикам С.С. Савкевича [71], главным образом В.С. Трофимову [65; 72], оспаривать его предположения. Наличие в нашем распоряжении большого числа аналитических данных в сочетании с изучением особенностей геологического строения и истории формирования смолоносных отложений Евразии позволяют утверждать, что совместное нахождение таких разных смол, как румэнит и, например, валховит или смолы группы ретинита, не противоречит изложенным выше взглядам. При доказанном совместном нахождении в пределах одного проявления сукцинита и геданита, а также рассмотренной выше связи между сукцинитом и румэнитом, вполне естественно предположить, что хрупкие смолы типа геданита (равно как и другие хрупкие смолы), попав в описанные условия воздействия высоких давлений и температур, изменялись, но природа этих изменений была иной.

Смолы, не прошедшие определенную стадию своего развития в аэробных условиях и, следовательно, не имеющие в строении полимерного каркаса достаточного количества кислородных связей, не подвергались такой структурной перестройке, которая при повышении температуры и давления приводила достаточно окисленные на втором этапе смолы к трансформации в румэнит. Это доказывает обнаруженное нами большое количество смол с румэнитоподобным типом ИК-спектра в проявлениях Закавказья (Ани) и Сахалина (Стародубское), обладающих, тем не менее, всеми признаками хрупких

смола группы ретинита – высокой хрупкостью, низкой температурой плавления, отсутствием янтарной кислоты и хорошей растворимостью в органических растворителях.

Таким образом, различия в текстуре, структуре, молекулярном строении и ряде физических свойств между вязкими и хрупкими смолами этих регионов зависят не только от различной интенсивности проявления таких агентов катагенеза, как температура и давление, но и обусловлены различиями в геохимической эволюции этих смол на стадии диагенеза. Проанализировав геологическую историю областей распространения румэнита, можно сделать закономерный вывод о том, что румэнит приурочен только к тем районам, которые испытывали в ходе своего геологического развития (в разное время) орогенез, сопровождавшийся ростом в породах температуры и давления.

Наконец, заметное влияние на текстуру, состав и молекулярное строение смол оказывают различные гипергенные факторы, в первую очередь кислород. Окисление происходит как при соприкосновении с кислородом воздуха, так и под воздействием воды, содержащей кислород и другие окислители. При гипергенном окислении ископаемых смол кислород присоединяется по месту сохранившихся экзоциклических двойных связей, а также по связям С–Н и С–С с образованием перекисей и гидроперекисей. Изменения смол, возникшие при их гипергенном окислении, диагностируются по данным определения микротвердости, числа хрупкости, ДТА и ИК-спектромертии. Гипергенное окисление сукцинита приводит к изменению не только его окраски, но и состава (возрастает содержание кислорода, убывает содержание углерода и водорода), строения (сокращается число и меняется соотношение периферических функциональных групп, строение пространственного каркаса мак-

ромолекулы эволюционирует за счет увеличения числа связей типа –O–O–) и, вследствие этого, свойств смолы (повышается микротвердость, удельный вес и показатель преломления, снижается число хрупкости, температура плавления, корректируются параметры люминесценции). Подобные превращения румэнита приводят к образованию шрауфита, как показывает сравнение его образцов с окисленной зоной образцов румэнита [71].

Частным случаем превращения ископаемых смол является их осернение на стадиях диагенеза и/или катагенеза, предопределяющее появление видов смол, распространенных, например, в Львовской области Украины. Обращает на себя внимание и тот факт, что вследствие сходного сочетания геологических условий фоссилизации ископаемые смолы весьма разобщенных районов земного шара обладают идентичным химическим строением и свойствами.

Описанное сочетание различных факторов, обуславливающее химическое строение ископаемых смол, позволяет объяснить непрерывность в изменении их структуры, состава и свойств. Отсюда же следует, как справедливо отмечал еще С.С. Савкевич [71], что многие выделенные ранее виды ископаемых смол в определенной части представляют собой крайние или промежуточные члены переходных рядов, которые могут отождествляться с минеральными видами, обладающими различными для конкретных случаев пределами изменчивости.

Исторически так сложилось, что во многих местах находок ископаемых смол авторы, впервые описывавшие их, давали смолам свои названия. К концу XX века в литературе было известно более 120 названий ископаемых смол, большая часть которых была идентифицирована во второй половине XIX – начале XX вв. Представляется очевидным, что выделение местных терминов для янтарепо-

добных смол мел-палеогенового возраста нецелесообразно, так как большая часть смол охарактеризована по единичным анализам. Часто они представляют собой не что иное, как подвергшиеся процессам диагенеза, катагенеза или гипергенеза виды смол, описанные в данной работе. Подобное нагромождение никем не утвержденных терминов для ископаемых смол, основанное на мелких, часто несущественных отличиях, в первую очередь в элементном химическом составе, затрудняет их изучение и не дает никакого представления об утилитарном потенциале этих смол.

Первичные проявления смол обычно имеют небольшое практическое значение. Они встречаются только в ископаемых почвах «янтарных» лесов, представляющих собой континентальные песчано-глинистые образования с растительными остатками, торфяники. Эти отложения в той или иной степени изменены и могут быть превращены в песчаники и аргиллиты с прослоями лигнитов и бурых углей. Необходимо отметить, что первичное залегание смол в песчано-глинистых отложениях не всегда очевидно, и ряд проявлений отнесен к первичным условно [28, с. 161–163; 73, с. 93–94]. У первичных скоплений смол обычно неравномерное распределение и низкое содержание полезного компонента в виде мелких обломков, что характерно для хрупких смол, известных в лигнитах и бурых углях. Эти проявления относятся в основном к классу биогенно-осадочных, отмечаются преимущественно в Средней Азии, Сибири и на Дальнем Востоке в угольных месторождениях, где смолы встречаются в линзах и пластах угля, залегающих среди песков и песчаников.

Вторичные проявления смол наблюдаются главным образом в Прибалтике, Беларуси, Украине, а также в Прикарпатье, Закавказье, Западной Сибири и на Сахалине. Эти проявления образуются в различных геологических условиях. Некоторые из них формируются

вблизи коренных скоплений (делювиальные и пролювиальные россыпи). Гораздо чаще смолы переносились до погребения на некоторые расстояния или даже подвергались неоднократному переотложению (аллювиальные, морские, озерно-ледниковые россыпи) [28, с. 163–167; 73, с. 94–95]. Среди россыпных проявлений выделяют два геолого-промышленных типа – современные и древние (погребенные) россыпи.

Среди скоплений смол, относящихся к типу современных, некоторое практическое значение имеют два подтипа – аллювиальные россыпи и россыпи морских пляжей. Промышленное значение их не очень велико. Аллювиальные россыпи в связи с низкой плотностью ископаемых смол редко образуют значительные скопления. Они могут формироваться только в специфических условиях: в речных древесных завалах; на дне рек, содержащих скопления обломков стволов и веток деревьев, крупных валунов и гальки, что способствует возникновению турбулентных движений воды и последующему оседанию взвешенных в воде смол; на низких заболоченных поймах, покрытых мелкой кустарниковой растительностью, заливаемой при разливе рек, во время которого приносимые водой смолы задерживаются ветками кустарника. В аллювии современных рек смолы, вымываемые из коренных или переотложенных месторождений, известны во многих районах. На Украине, например, они встречаются в современной аллювии по берегам р. Днепр, вблизи Берислава и Каховки (Херсонская область), в районе Кременчуга (Полтавская область), а также руслах других рек (Хорол, Самара) [28, с. 104].

Россыпи морских пляжей образуются при размыве (во время штормов) залежей ископаемых смол, расположенных ниже уровня моря, или при размыве реками во время половодья как первичных, так и вторичных проявлений, расположенных в их бассейне, с последую-

щим переносом продуктов размыва на морское побережье. Смолы, попадая в среду действия морских волн, приливов и отливов, разносятся течениями вдоль берега и частично выбрасываются на него, образуя пляжевые россыпи, которые широко распространены по берегам Средиземного (о. Сицилия), Черного (дельта р. Дунай), Балтийского (Дания, Германия, Польша, Россия, Литва, Латвия), Охотского и Японского (Камчатка, Сахалин) морей. Скопления смол в пляжевых россыпях иногда могут достигать значительных размеров.

Среди проявлений, относящихся к типу древних (погребенных) россыпей, выделяют два подтипа – морской лагунно-дельтовый и озерно-ледниковый. Наибольшее значение имеют древние морские лагунно-дельтовые россыпи, содержащие крупные запасы смол (Прибалтика, Украина). Озерно-ледниковые россыпи известны в основном в Германии и Польше. В четвертичный период ледники при своем движении на юг выпахивали смолосодержащие породы и переносили их в дистальном направлении. В дальнейшем ледниковыми водами смолы сносились в озера, где возникали иногда довольно значительные скопления. Последующие ледники сминали ранее образовавшиеся озерно-ледниковые россыпи и моренные отложения в складки, иногда с образованием чешуйчатых надвигов. Скопления имеют небольшое промышленное значение.

Нужно признать, что проявления ископаемых смол многих регионов Евразии изучены еще недостаточно, но уже имеющиеся в нашем распоряжении данные позволяют вычлениить наиболее важные особенности условий их накопления. Вследствие низкой плотности ($1,0-1,1 \text{ г/см}^3$), высокой хрупкости и небольшой твердости для концентрации ископаемых смол в россыпях требуются совершенно особые условия, которые наблюдаются в природе в исключитель-

ных случаях, чем и объясняется редкость образования скоплений с промышленным содержанием смол.

Исследования зональности гранулометрического состава современных отложений пляжей Балтийского, Баренцева и Черного морей [25, с. 128–129] показывают, что при плотности материала, близком к $1,0 \text{ г/см}^3$, на наибольшее расстояние в сторону суши волнами выбрасываются его самые крупные агрегаты, которые впоследствии могут быть погребены среди песчано-галечных отложений. Мелкие фракции, наоборот, уносятся от берега в море, часто во взвешенном состоянии. Применительно к распределению кусков ископаемых смол наблюдается их зональное накопление на удаленных от береговой кромки участках пляжа, покрываемых водой при сильном волнении. Смываемый в море материал аккумулируется на глубинах затухания волнового возмущения.

Учитывая вышеизложенную информацию и используя в качестве основы для своих построений данные, представленные в настоящей работе, равно как и почерпнутые в литературных источниках, мы сравнили особенности палеогеографии различных эпох смолонакопления в пределах всех исследованных нами регионов.

Анализируя полученную информацию, можно сделать очень важный вывод: крупные проявления практически всегда и везде формировались либо в пределах низменной прибрежной равнины, временами заливавшейся морем, либо в мелководной шельфовой части прилегающего к суше морского бассейна – принципиальный момент, на который следует обратить внимание при изучении скоплений ископаемых смол.

Наиболее перспективными с точки зрения их промышленного освоения являются Центральная и Восточная Европа, а также Закавказье, Сахалин и, возможно, Западная Сибирь. Они характери-

зуются широким распространением россыпей, содержащих вязкие смолы – сукцинит и румэнит. Эти регионы наиболее полно изучены и обладают проявлениями, которые могут стать новыми поставщиками ювелирных разновидностей смол на мировой рынок.

Основные различия между россыпями названных регионов, с одной стороны, и скоплениями смол Средней Азии, Хатангской и Усть-Енисейской впадин, Дальнего Востока – с другой, на наш взгляд, заключаются в следующем. В первом случае накопление ископаемых смол в морских глауконитовых отложениях способствовало изменению их свойств в сторону приобретения признаков, позволяющих рассматривать эти смолы как ювелирное сырье. Под влиянием описанных выше процессов такие смолы стали менее хрупкими, более твердыми и обогатились янтарной кислотой. В регионах, испытавших впоследствии складкообразование, часть смол была изменена в направлении приобретения ими еще большей твердости, пластичности и термической устойчивости.

Во втором случае янтареподобные смолы связаны с россыпями, которые не содержат глауконит, и это говорит о том, что они не подвергались процессам трансформации, которые имели место, например в Прибалтике. В таких смолах сохранились многие «первичные» черты – большая хрупкость, меньшая твердость, отсутствие янтарной кислоты, иной состав, которые могут дать больше информации для познания их ботанической принадлежности, но, к сожалению, резко снижают утилитарный потенциал смол. Однако именно проявления Хатангской впадины представляют собой поистине уникальную группу россыпей ближнего сноса, изучение которых вплотную приближает нас к установлению систематического положения материнской растительности и возраста отдельных проявлений.

Глава 6.

Перспективы смолоносности территории Евразии

Подробное изучение геологического строения проявлений и физико-химических особенностей ископаемых смол регионов, рассмотренных в данной работе, позволило нам приблизиться к решению проблемы современного районирования территории северной части Евразии применительно к ареалам образования и распространения ископаемых смол. Практически единственной классификацией янтареносных (правильнее – смолоносных) провинций мира является схема В.С. Трофимова [28, с. 49], согласно которой по геологическому строению, распространению растительности, климатических зон, а также типам месторождений, их возрасту и особенностям размещения в мире выделяются две янтареносные провинции – Евроазиатская и Американская. Каждая из них подразделяется на ряд субпровинций, различающихся по характеру пространственного размещения месторождений, их сохранности и возраста, состава и свойств заключенных в них смол. Евроазиатскую провинцию В.С. Трофимов подразделяет на шесть субпровинций: Балтийско-Днепровскую, Карпатскую, Северо-Сибирскую, Дальневосточную, Сицилийскую и Бирманскую, а Американскую на две: Северо-Американскую и Мексиканскую.

Необходимо отметить, что В.С. Трофимов использовал термин «янтарь» для обозначения всех без исключения видов ископаемых смол – как вязких, так и хрупких, как мезозойских, так и кайнозойских. Основываясь на анализе большого фактического материала, посвященного различным ископаемым смолам, в первую очередь их физико-химическим характеристикам, можно с уверенностью говорить о неправомерности подобного подхода в современной минера-

логической систематике. Районирование смолоносных регионов на основе анализа распространения ископаемой растительности, без учета факторов, действующих на живицу в процессе ее диагенеза, и приводящих, по мнению автора настоящей работы, к образованию различных видов ископаемых смол, не позволяет должным образом идентифицировать характерные особенности, присущие как самим смолам, так всей палеогеографической обстановке их образования.

При анализе разнообразных данных по янтареподобным ископаемым смолам необходимо руководствоваться несколькими принципами, на которых должна строиться современная система районирования территории земного шара по ареалам распространения этих природных образований. Важнейшими из них являются следующие: диагностика разных видов ископаемых смол, основанная на комплексном исследовании их физических и химических характеристик и различных включений в них; изучение геологического строения и особенностей размещения месторождений и проявлений каждого из диагностированных видов ископаемых смол; анализ палеогеографической ситуации времени образования, переотложения и накопления смол применительно к конкретному ареалу распространения каждого вида.

Именно так, последовательно, от частного к общему, должно осуществляться современное районирование смолоносных областей земного шара, основываясь на фактическом материале, доступном для взаимной проверки разными методами. К сожалению, как мы уже отмечали, сведения, содержащиеся в большинстве литературных источников, представляют собой результаты единичных анализов, сделанных еще в первой половине прошлого века (исключение составляет сукцинит). В ряде случаев выделение новых видов смол было совершенно неоправданным, так как базировалось

на различиях в химическом составе образцов, которые не могут служить определяющим критерием для их диагностики.

Изучение особенностей размещения находок ископаемых смол в отложениях различного возраста позволяет нам предложить новую схему районирования территории северной части Евразии с выделением провинций и субпровинций. Смолоносные провинции выделяются по географическому положению. На территории северной части Евразии различают Европейскую, Закавказскую, Среднеазиатскую, Сибирскую и Дальневосточную провинции (рисунок 11).

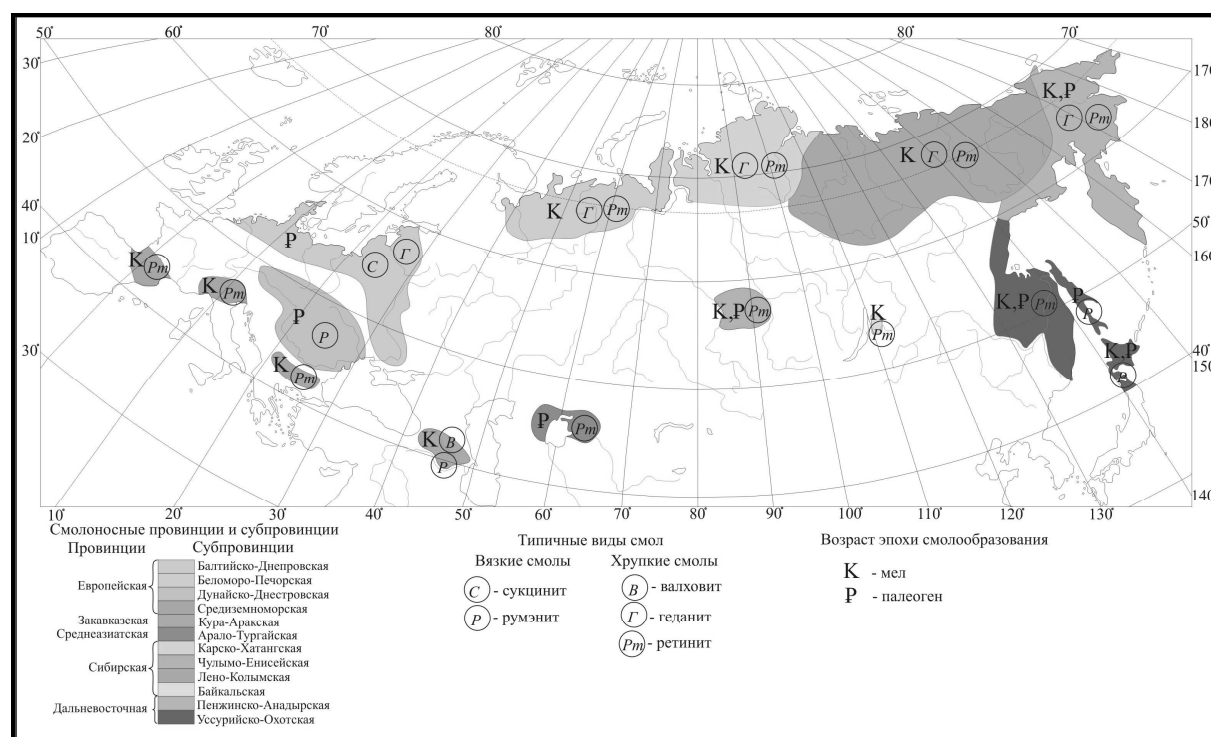


Рисунок 11 – Смолоносные провинции и субпровинции северной части Евразии, по данным автора

В составе провинций по комплексу природных условий, существовавших во время образования и накопления всех видов ископаемых смол и проявившихся в их составе и физико-химических свойствах, могут быть выделены субпровинции, именовать которые предлагается по названиям водоемов и водотоков, в пределах водосбора которых распространены проявления смол [74; 75]. По-

сколькx ископаемые смолы встречаются также и за пределами Евразии (например, в Америке), целесообразно перечисленные таксоны объединить в Евразийскую группу провинций.

Предложенные принципы районирования территории Евразии отличается простотой и логичностью, особенно если принять во внимание тот факт, что на сегодняшний день сведения о большинстве находок ископаемых смол носят фрагментарный характер и пока не могут в полной мере быть соотнесены с имеющимися данными по сукциниту. Вместе с тем предложенная схема не претендует на завершенность – по мере накопления новых сведений по различным видам смол она будет уточняться и дополняться. Так, разумным представляется выделение в перспективе в границах субпровинций отдельных смолоносных бассейнов. Первые попытки такого районирования могут быть сделаны, прежде всего, на территории изученной лучше других Балтийско-Днепровской субпровинции, где выделены Прибалтийский, Припятский и Днепровский бассейны [76].

Для поиска новых проявлений ископаемых смол следует применять критерии в соответствии с установленными факторами, которые определяли особенности их размещения. По результатам проведенных исследований выделены следующие группы критериев: прямые (стратиграфические, тектонические, геоморфологические, литологические, минералогические, фациальные) и косвенные (топонимические, исторические, археологические).

Оценка перспектив смолоносности территории Северной Евразии должна учитывать как общие закономерности размещения проявлений этого весьма специфического вида минерального сырья, так и региональные особенности распространения ископаемых смол. В целом Северная Евразия выглядит достаточно перспективным регионом для обнаружения крупных скоплений смол, так как в

ее пределах широко распространены отложения мел-палеогенового возраста, относящиеся как к терригенно-глауконитовой, так и терригенно-вулканогенной и буроугольной формациям. Однако, выделенные смолоносные провинции и субпровинции имеют существенно различающийся потенциал для перспективной оценки.

Практический интерес представляют только те регионы, в пределах которых были установлены находки вязких ископаемых смол – сукцинита и румэнита, обладающих не только высокой ювелирной ценностью, но и содержащих янтарную кислоту. К ним относятся Балтийско-Днепровская и Дунайско-Днестровская субпровинции Европейской смолоносной провинции, Закавказская и Дальневосточная провинции. Напротив, Среднеазиатскую и Сибирскую провинции объединяет распространение в их пределах только хрупких разновидностей смол – геданита и ретинита, пространственно и генетически связанных с буроугольной формацией и угленосными бассейнами. Большая часть зерен смол имеет небольшие размеры и в настоящее время не представляет серьезной практической ценности.

В пределах Европейской провинции значительно лучше других изучены и обладают крупными запасами вязких смол Балтийско-Днепровская и Дунайско-Днестровская субпровинции, которые характеризуются широким развитием смолоносных отложений прибрежно-морского и лагунно-дельтового генезиса, содержащих глауконит. Поскольку в Прибалтике и на Украине в настоящее время ведется промышленная разработка месторождений, наименее изученной остается территория Беларуси, что определяет необходимость ее подробного рассмотрения [50]. В пределах Украины выделено 7 смолоносных районов общая площадь терригенно-глауконитовой формации которых составляет около 5000 км² с прогнозными ресурсами свыше 100 тыс. т [51]. Для Закавказской и

Дальневосточной смолоносных провинций характерно наличие румэнита. Так как этот вид смол имеет еще более высокие показатели механической и термической устойчивости, чем сукцинит, а также красивую цветовую гамму, его находки представляют серьезный интерес. В Закавказье наиболее перспективным для дальнейшего освоения является район проявления Ани [77]. На юго-восточном побережье Сахалина выделено несколько россыпей смол из которых практическое значение имеют Взморьевская, Найбинская, Стародубская и Фирсовская [53].

Для перспективной оценки всех рассмотренных территорий на выявление новых находок ископаемых смол важное значение имеет потенциальный масштаб залежей, который можно прогнозировать с учетом их генетического типа. Практическое значение могут иметь только вторичные россыпи, в первую очередь прибрежно-морского генезиса.

Наиболее перспективными на палеогеновые россыпи янтаря являются песчаные разности пород трансгрессивной стадии развития харьковского моря (приабон) и прибрежные фации периода максимальной площади его акватории. Самые мелководные фации этого времени, однако, находятся южнее границ Беларуси на территории северной Украины. Наиболее благоприятная обстановка для формирования россыпей янтаря в пределах Беларуси в палеогеновое время создавалась на регрессивном этапе развития харьковского моря (рюпель) в дельтах палеорек и на непосредственно прилегавших к ним участках шельфа. Наибольший практический интерес представляет территория Полесской седловины, которая характеризовалась более мелководными условиями накопления палеогеновых отложений, в сравнении с расположенными западнее и восточнее Подляско-Брестской впадиной и Припятским прогибом [78].

В отложениях палеогенового возраста выделено 7 перспективных янтареносных площадей – Береза-Дрогичинская, Зосинцовская (Лельчицкая), Ивацевичская, Речицкая, Слуцкая, Старобинская, Столинско-Микашевичская (рисунок 12).

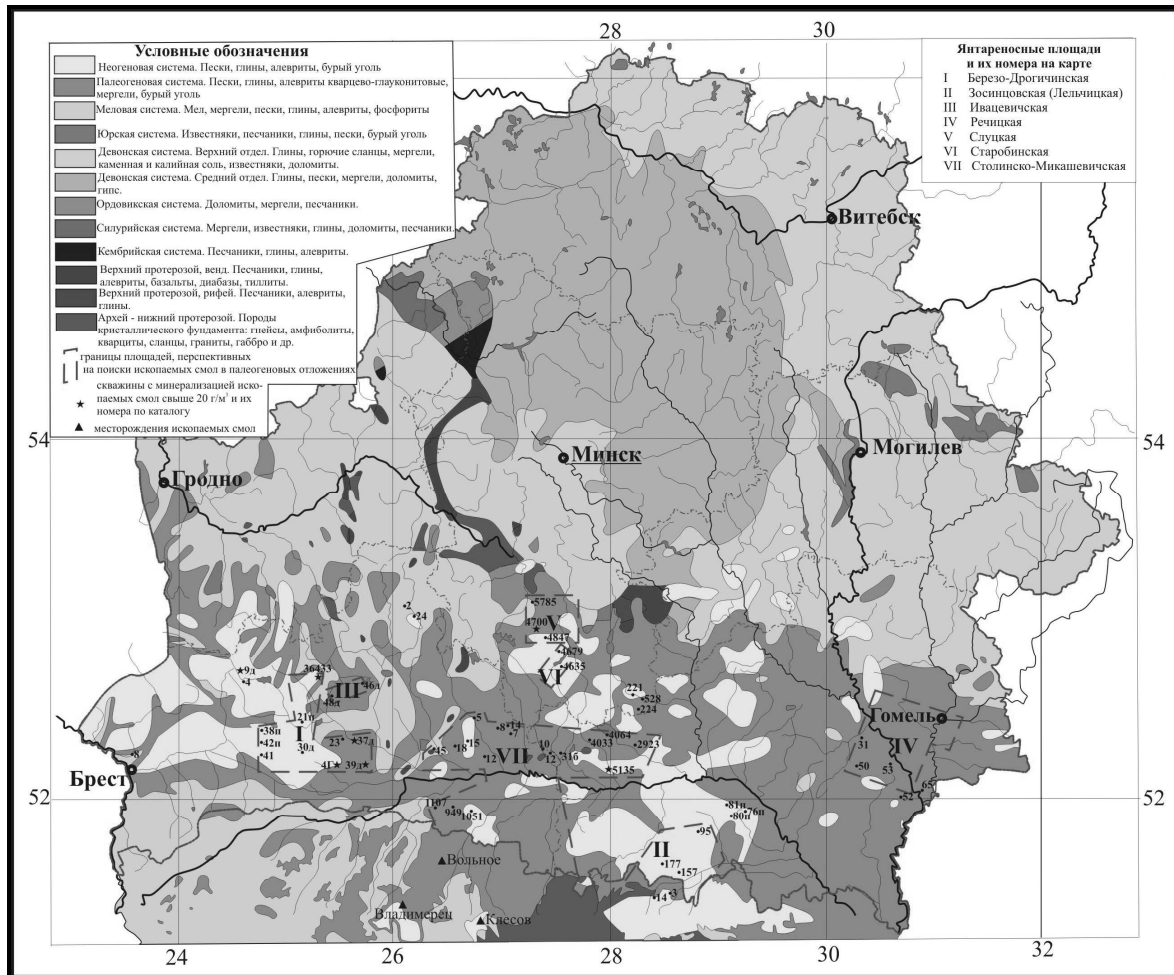


Рисунок 12 – Геологическая карта дочетвертичных отложений Беларуси и прилегающей территории Украины с прогнозом смолоносности, по данным М.А. Богдасарова и Н.П. Петрова [50]

Определенный практический интерес представляют скопления янтаря в четвертичных отложениях Беларуси. Главной предпосылкой их формирования является размыв палеогеновых отложений и последующая дифференциация этого материала водно-ледниковыми потоками. Наиболее перспективными на янтарь являются флювиогляциальные и озерно-аллювиальные комплексы рав-

нин Брестского Полесья, озерно-аллювиальных и аллювиальных равнин Припятского Полесья [78].

В отложениях четвертичного возраста выделено 11 янтареносных площадей, которые по степени перспективности ранжированы на: наиболее перспективные – Кобринская, Обровская; среднеперспективные – Антопольская, Брестская, Ганцевичско-Краснослободская, Ивацевичская; малоперспективные – Дрогичинско-Пинская, Логишинская, Ружанская, Столинская; с неясными перспективами – Микашевичская (рисунок 13).

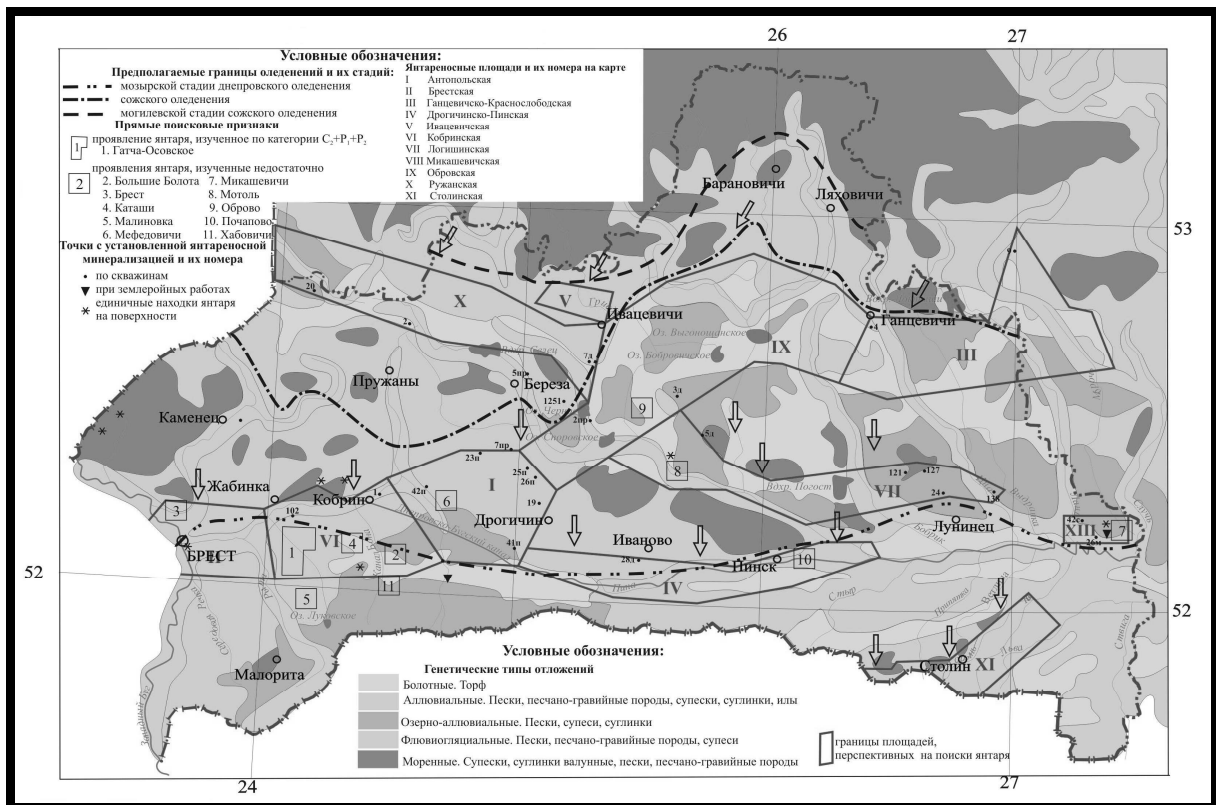


Рисунок 13 – Геологическая карта четвертичных отложений юго-западной части Беларуси с прогнозом смолоносности, по данным М.А. Богдасарова и Н.П. Петрова [50]

Заключение

1. Впервые для территории Северной Евразии выполнено всестороннее изучение физических, химических свойств и состава ископаемых смол, выявлены характеристики, обуславливающие их геммологическую ценность. Установлено, что ископаемые смолы, образующие самостоятельные скопления и/или составляющие большую часть таковых, по комплексу физико-химических свойств, отражающих их структурные особенности и влияющих на утилитарный потенциал, имеют как возрастные (мезозой / кайнозой), так и региональные различия. Общее число таких смол в пределах рассматриваемой территории ограничено всего пятью видами, которые могут быть объединены в две группы: вязких (сукцинит, румэнит) и хрупких (валховит, геданит, ретинит) смол.

2. Для вязких ископаемых смол характерно число хрупкости свыше 200 г, температура размягчения 140–200°C, течения 340–430°C, сравнение кривых ДТА сукцинита и румэнита позволяет отметить их весьма близкое сходство – аналогичен набор термических эффектов, содержание янтарной кислоты колеблется от 3,2 до 9,4%. Для сукцинита характерно наличие на ИК-спектрах полос поглощения между 1270 и 1120 см⁻¹, присутствие горизонтального уровня в диапазоне 1250–1195 см⁻¹, сопровождаемого пиком, достигающим максимальной интенсивности при 1160–1170 см⁻¹ после которого поглощение уменьшается очень быстро (1250 < 1160 см⁻¹); для ИК-спектров румэнита – также присуща полоса при 1030 см⁻¹, преобладающая над полосой 977 см⁻¹, пик полосы карбонильной группы приходится на 1711–1717 см⁻¹, иногда выделяется специфический набор полос карбонильной группы (1700 > 1724 см⁻¹).

3. Для хрупких смол характерными отличительными чертами являются значения числа хрупкости менее 50 г, температура размягчения 140–170°C, течения 170–330°C, содержание янтарной кислоты менее 3% или ее отсутствие. Для валховита свойственна одинаковая интенсивность полос 1234≈1167 см⁻¹ на ИК-спектрах, интенсивная полоса при 1030 см⁻¹, полоса слабой интенсивности при 988 см⁻¹ и отсутствие полос поглощения в области 900-600 см⁻¹, полоса карбонильной группы имеет максимум при 1713-1719 см⁻¹; для геданита показательны полоса при 1085 см⁻¹, одинаковая интенсивность полос поглощения в области 1245–1257 и 1176 см⁻¹ (1245-1257 ≈ 1176 см⁻¹), интенсивные полосы при 1028 см⁻¹ и 888 см⁻¹, значительное поглощение карбонильной группы с максимумом при 1702 см⁻¹; для ретинита характерно сильное поглощение в области 980–1300 см⁻¹, с преобладанием пика 1030 см⁻¹.

4. Определенные различия между ископаемыми смолами установлены по возрастному признаку. В образцах мезозойских смол присутствуют высокие концентрации экстрактивных соединений. В кайнозойских смолах более или менее значимые концентрации экстрактивных соединений отсутствуют. Четкие отличия между разновозрастными смолами установлены и по хроматограммам, особенно по их высокомолекулярной части. Кроме того, только у кайнозойских смол установлены кислородсодержащие соединения типа камфары и борнеола, а содержание аминокислот в них в среднем в 3–5 раз выше, чем в мезозойских смолах.

5. Различия в составе и свойствах ископаемых смол определяются не столько исходным составом живицы хвойных, сколько особенностями условий ее фоссилизации и последующих изменений как самих смол, так и вмещающих их отложений. На постседиментационном этапе исходные различия в составе живицы нивелируют-

ся нередко при жизни растений, в том числе за счет процессов изомеризации смоляных кислот. Дальнейшие преобразования живицы и образование вязких и хрупких смол обусловлено различным воздействием геохимической обстановки (аэробной или анаэробной) на стадии диагенеза, температуры и давления – на стадии катагенеза, кислорода и воды – на стадии гипергенеза. В процессе диагенеза в аэробной обстановке начинается формирование пространственного полимерного каркаса смол, благодаря появлению в их макромолекуле ряда дополнительных кислородных связей. В анаэробной обстановке в смолах происходят процессы авторедукции и изменения обусловленные химизмом вмещающих отложений. Проявления сукцинита связаны с терригенно-глауконитовой, румэнита – с терригенно-вулканогенной, хрупких смол – с буроугольной формациями. Сукцинит встречается в пределах платформ, а румэнит приурочен к складчатым областям и представляет собой продукт трансформации сукцинита под влиянием повышенных температур и давления.

6. Образование крупных скоплений смол не связано с аномальными проявлениями сукциноза, а определяется весьма благоприятными литолого-фациальными условиями накопления смол, обусловленными спецификой ряда их физических характеристик – низкой плотностью, близкой к плотности воды и хорошей плавучестью. Смолообразование – естественный процесс, который нельзя связывать с какими-либо экстремальными факторами внешней среды.

7. Большая часть смолопроявлений приурочена к отложениям мелового и палеогенового возраста. Основные регионы распространения меловых смол – Закавказье, Сибирь, Дальний Восток. Продуктивные горизонты смолоносных отложений формировались в прибрежно-морских, лагунно-дельтовых, реже – в озерно-болотных условиях. Основные регионы распространения кайнозойских смол –

Прибалтика, Беларусь, Украина, Средняя Азия, Сибирь, Дальний Восток. Наиболее крупные скопления смол приурочены к дельтам палеорек в пределах прибрежных равнин, временами заливавшихся морем и/или к мелководным шельфовым частям морских бассейнов мелового и палеогенового периодов. Наиболее благоприятными для аккумуляции смол были спокойные по гидродинамическому режиму зоны осадконакопления на глубинах затухания волнового возмущения водной толщи.

8. По особенностям размещения находок ископаемых смол и их физико-химическим характеристикам проведено районирование территории Северной Евразии с выделением 5 провинций (Европейской, Закавказской, Сибирской, Среднеазиатской, Дальневосточной) и 12 субпровинций. Оценка перспектив их смолоносности проведена с использованием следующих групп критериев: прямых (стратиграфических, фациальных, тектонических, литологических, геоморфологических, минералогических) и косвенных (топонимических, исторических, археологических). Применение такого подхода позволило заключить, что Северная Евразия в целом выглядит достаточно перспективным регионом для обнаружения крупных скоплений смол. Однако, различные ее регионы имеют неодинаковый потенциал для практического освоения смолопроявлений. Наиболее перспективными являются Балтийско-Днепровская и Дунайско-Днестровская субпровинции Европейской смолоносной провинции, а также Закавказская и Дальневосточная провинции, в которых установлены проявления вязких смол.

9. Для территории Беларуси перспективными на палеогеновые россыпи янтаря являются песчаные разности пород трансгрессивной стадии развития харьковского моря (приабон) и прибрежные фации периода максимальной площади его акватории. Наибольший

практический интерес представляет территория Полесской седловины, которая характеризовалась относительно мелководными условиями накопления песчаных отложений на регрессивном этапе развития харьковского моря (рюпель). В отложениях палеогенового возраста выделено 7 перспективных янтареносных площадей – Бerezа-Дрогичинская, Зосинцовская (Лельчицкая), Ивацевичская, Речицкая, Слуцкая, Старобинская, Столинско-Микашевичская.

10. Главным фактором формирования россыпей янтаря в четвертичных отложениях Беларуси является образование их за счет размыва палеогеновых отложений и дифференциации этого материала водно-ледниковыми потоками. Наиболее перспективными на янтарь в отложениях четвертичного возраста являются 11 янтареносных площадей – Кобринская, Обровская, Антопольская, Брестская, Ганцевичско-Краснослободская, Ивацевичская, Дрогичинско-Пинская, Логишинская, Ружанская, Столинская, Микашевичская, которые приурочены к дистальным зонам надморенных водно-ледниковых отложений отдельных фаз днепровской и сожской стадий припятского ледника.

Резюмируя вышеизложенную информацию, сформулируем полученные автором новые научные результаты в области изучения ископаемых смол, включающие:

– установление особенностей вещественного состава и видовую диагностику ископаемых смол северной части Евразии, определяющих их практическое значение и геммологическую ценность;

– разработку классификации ископаемых смол, образующих самостоятельные скопления и/или составляющие большую часть таковых, в соответствии с которой установлено пять видов, объединенных в две группы: вязких (сукцинит, румэнит) и хрупких (валховит, геданит, ретинит) смол;

– выявление специфических характеристик смол (в мезозойских смолах установлены повышенные концентрации экстрактивных соединений, в кайнозойских смолах экстрактивные соединения отсутствуют), позволяющих определять возрастную принадлежность смол и использовать их для стратификации вмещающих отложений;

– обоснование генетической концепции формирования различных видов смол в постседиментационный период под влиянием внешних условий и их крупных проявлений в связи с благоприятными литолого-фациальными условиями накопления;

– установление поисковых критериев локализации смолопроявлений, выделение крупных регионов и отдельных площадей, перспективных для выявления залежей смол, качественный и количественный прогноз отдельных проявлений и их практической значимости;

– прогноз новых зон минерализации и проявлений ископаемых смол, выполненный для территории Беларуси, в соответствии с которым в палеогеновых отложениях выявлено 7, в четвертичных – 11 перспективных янтареносных площадей.

Библиография

1. Плиний Старший. Естествознание : [Кн. 33–36] / Плиний Старший ; пер. с лат., предисл. и примеч. Г.А. Тароняна. – М. : Ладомир, 1994. – 939 с.
2. Аль-Бируни, А.Р. Собрание сведений для познания драгоценностей (минералогия) / А.Р. аль-Бируни. – Л. : АН СССР, 1963. – 518 с.
3. Agricola, G. De natura fossilium / G. Agricola. – Basileae, 1546.
4. Aurifaber, A. Succini historia / A. Aurifaber. – Königsberg, 1551.
5. Ломоносов, М.В. Полное собрание сочинений : в 5 т. / М.В. Ломоносов. – М. ; Л. : АН СССР, 1954. – Т. 5. – 747 с.
6. John, J.F. Naturgeschihchte des Succins / J.F. John. – Köln, 1816.
7. Берцелиус, И.Я. Некоторые замечания о янтаре / И.Я. Берцелиус // Горный журнал. – 1829. – Т. 3, кн. 9. – С. 482.
8. Ауске, J.C. Fragmente zur Naturgeschichte des Bernsteins / J.C. Ауске. – Danzig, 1835. – 107 p.
9. Helm, O. Mitteilungen über Bernstein : I–XVII / O. Helm // Schr. d. Naturf. Ges. Danzig. – 1881–1896.
10. Dahms, P. Mineralogische Untersuchungen über Bernstein : I–XIV / P. Dahms // Schr. d. Naturf. Ges. Danzig. – 1894–1922.
11. Rzaczynski, A. Auctuarium hist. nat. Cur. regni Poloniae / A. Rzaczynski. – 1736. – P. 258–259.
12. Гедройц, А. Предварительный отчет о геологических исследованиях в Полесье / А. Гедройц // Изв. геол. ком. – 1886. – Т. 5. – С. 18–22.

13. Кеппен, Ф. О нахождении янтаря в пределах России / Ф. Кеппен // Журн. М-ва нар. просвещения. – 1893. – Ч. 288, № 8. – С. 301–342.

14. Тутковский, П.А. Янтарь в Волынской губернии / П.А. Тутковский // Тр. о-ва исслед. Волыни. – 1911. – Т. 6. – С. 19–58.

15. Орлов, Н.А. Минералогия каустобиолитов / Н.А. Орлов, В.А. Успенский. – М. ; Л. : АН СССР, 1936. – 198 с.

16. Вернадский, В.И. Философские мысли натуралиста / В.И. Вернадский. – М. : Наука, 1988. – 520 с.

17. Григорьев, Д.П. Основные проблемы минералогии / Д.П. Григорьев // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. – 1943. – Ч. 72, вып. 2. – С. 444–456.

18. Муратов, В.Н. Опыт построения генетической классификации органических минералов / В.Н. Муратов // Вест. Ленингр. гос. ун-та. Сер. геол., геогр. – 1961. – Вып. 3. – С. 125–139.

19. Ферсман, А.Е. Драгоценные и цветные камни СССР / А.Е. Ферсман // Избранные труды / А.Е. Ферсман. – М. : АН СССР, 1962. – С. 37–39.

20. Лазаренко, Е.К. Курс минералогии / Е.К. Лазаренко. – М. : Высшая школа, 1963. – 462 с.

21. Юшкин, Н.П. Сингенез, взаимодействие и коэволюция минерального и живого миров / Н.П. Юшкин // Минералогия и жизнь : материалы межгос. науч. семинара, Сыктывкар, 14–18 июня 1993 г. / Ин-т геол. Коми науч. центр. Урал. отд-ния РАН, Всерос. минерал. о-во ; редкол.: Н.П. Юшкин [и др.]. – Сыктывкар, 1993. – С. 5–7.

22. Безверхий В.Д. Рентгеновское исследование буроугольного янтаря / В.Д. Безверхий, К.Т. Ткаченко // Изв. Днепропетр. горн. ин-та. – 1958. – Т. 35. – С. 136–142.

23. Рождественский В.А. Переработка янтаря литьем под давлением / В.А. Рождественский, Г.К. Серганова // Тр. Всерос. науч.-исслед. хим. ин-та пром. местн. подчинения. – 1958. – Вып. 7. – С. 48–60.

24. Савкевич, С.С. Янтарь / С.С. Савкевич. – Л. : Недра, 1970. – 190 с.

25. Катинас, В.И. Янтарь и янтареносные отложения Южной Прибалтики / В.И. Катинас // Сб. науч. тр. / ЛитНИГРИ. – Вильнюс, 1971. – Вып. 20 : Янтарь и янтареносные отложения Южной Прибалтики. – 150 с.

26. Жерихин, В.В. О меловых насекомоносных «янтарях» (ретинитах) севера Сибири / В.В. Жерихин, И.Д. Сукачева // Вопросы палеонтологии насекомых : докл. на XXIV ежегодном чтении памяти Н.А. Холодковского, Ленинград, 1–2 апр. 1971 г. / Всесоюз. энтомолог. о-во ; под ред. Э.П. Нарчук – Л. , 1973. – С. 3–48.

27. Юшкин, Н.П. Янтарь арктических областей / Н.П. Юшкин. – Сыктывкар, 1973. – 45 с. (Препринт / Коми филиал АН СССР ; Вып. 7).

28. Трофимов, В.С. Янтарь / В.С. Трофимов. – М. : Недра, 1974. – 183 с.

29. Сребродольский, Б.И. Геологическое строение и закономерности размещения месторождений янтаря СССР / Б.И. Сребродольский. – Киев : Наукова думка, 1984. – 166 с.

30. Майданович, И.А. Геология и генезис янтареносных отложений Украинского Полесья / И.А. Майданович, Д.Е. Макаренко. – Киев : Наукова думка, 1988. – 84 с.

31. Мацуй, В.М. Янтарь Украины (состояние проблемы) / В.М. Мацуй, В.А. Нестеровский. – Киев : Терра, 1995. – 56 с.

32. Bernstein – Tränen der Götter / J. Abraham [et al.]; Dt. Bergbau-Museum; Hrsg. M. Ganzelwski, R. Slotta. – Bochum, 1996. – 585 p.

33. Goepfert, H.K. Die Flora des Bernsteins / H.K. Goepfert, A. Menge. – Danzig, 1883. – 128 p.

34. Conwentz, H. Monographie der baltischen Bernsteinbäume / H. Conwentz. – Danzig, 1890. – 151 p.

35. Schubert, K. Neue Untersuchungen über Bau und Leben der Bernsteinkiefern / K. Schubert // Beihefte zum Geologischen Jahrbuch. – 1961. – Vol. 45. – 149 p.

36. Larsson, S.G. Baltic Amber – A Palaeobotanical Study, Entomograph No. 1 / S.G. Larsson. – Klampenborg : Scandinavian Science Press, 1978. – 123 p.

37. Rottländer, R.C.A. On the formation of amber from Pinus resin / R.C.A. Rottländer // Archaeometry. – 1970. – Vol. 12. – P. 31–46.

38. Schmid, L. Chemische Untersuchung des Bernsteins / L. Schmid, A. Erdös // Annalen der Chemie. – 1933. – Vol. 503. – P. 269–276.

39. Schmid, L. Über Bernstein / L. Schmid, H. Vogl // Monatshefte für Chemie. – 1940. – Vol. 73. – P. 115–126.

40. Gough, L.J. The composition of succinite (Baltic amber) / L.J. Gough, J.S. Mills // Nature. – 1972. – Vol. 239. – P. 527–528.

41. Mills, J.S. The chemical composition of Baltic amber / J.S. Mills, R. White, L.J. Gough // Chemical Geology. – 1984. – Vol. 47. – P. 15–39.

42. Страхов, Н.М. Основы теории литогенеза / Н.М. Страхов. – М. : АН СССР, 1962. – 369 с.

43. Andrée, K. Der Bernstein / K. Andrée. – Königsberg, 1937. – 219 p.

44. Бордон, В.Е. Окаменевшие слезы, или Сказание о янтаре Полесья / В.Е. Бордон, Л.И. Матрунчик. – Минск : Наука и техника, 1989. – 111 с.

45. Zaddach, E.G. Über die Bernstein und Braunkohlenlager des Samlandes / E.G. Zaddach // Schr. Physik.-Ökonom. Ges. Königsberg. – 1860. – Jg. 1.

46. Краснов, С.Г. Геология и янтареносность палеогена Калининградской области : автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 04.00.01 / С.Г. Краснов ; Ленингр. горн. ин-т. – Л. , 1977. – 24 с.

47. Оценка перспектив Томской области на янтарь и ископаемые смолы : отчет о НИР / Томск. литол. ассоц. ; рук. С.И. Коноваленко. – Томск, 1999. – 132 с. – № ГР 3595-21/1.

48. Ксенофонтов, И.В. Липовецкое месторождение / И.В. Ксенофонтов // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР : в 10 т. / редкол.: М.В. Голицын [и др.]. – М. : Наука, 1973. – Т. 9 : Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока / И.В. Ксенофонтов [и др.] ; под ред. Г.Д. Петровского. – С. 473–484.

49. Харин, Г.С. Условия образования и корреляция янтареносной прусской свиты (верхний эоцен, Калининградская область) / Г.С. Харин, Н.П. Лукашина // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2002. – Т. 10, № 2. – С. 93–99.

50. Богдасаров, М.А. Ресурсный потенциал ископаемых смол Беларуси / М.А. Богдасаров, Н.П. Петров // Природные ресурсы. – 2007. – № 3. – С. 45–55.

51. Нестеровський, В.А. Геологія і гемологічна оцінка самоцвітної сировини осадових комплексів України : автореф. дис. ... докт. геол. наук : 04.00.21 / В.А. Нестеровський. – Київ : Ін-т геол. наук, 2006. – 41 с.

52. Богдасаров, М.А. Янтареподобные ископаемые смолы Приаралья: физико-химические особенности и сравнительный анализ / М.А. Богдасаров // *Geologiya va mineral resurslar.* – 2007. – № 1. – С. 33–38.

53. Полезные ископаемые Сахалинской области / Р.И. Гордина [и др.]. – Южно-Сахалинск : Сахалин-Пресс, 2002. – С. 118.

54. Kosmowska-Ceranowicz, B. Succinite and some other fossil resins in Poland and Europe (deposits, finds, features and differences in IRS) / B. Kosmowska-Ceranowicz // *Estudios del Museo de ciencias naturales de Alava.* – 1999. – Vol. 14, № 2. – P. 73–117.

55. Проблемы янтареносности Беларуси / Л.Ф. Ажгиревич [и др.] ; РУП «БЕЛГЕО» ; под ред. В.А. Москвича. – Минск, 2000. – 144 с.

56. Poinar, G.O. Life in amber / G.O. Poinar. – Stanford : Stanford University Press, 1992. – 350 p.

57. Пентегова, В.А. Терпеноиды хвойных растений / В.А. Пентегова [и др.]. – Новосибирск : Наука, 1987. – 97 с.

58. Иванов, Л.А. Биологические основы добывания терпентина в СССР / Л.А. Иванов. – М. ; Л. : Гослесбумиздат, 1961. – 234 с.

59. Каптаренко-Черноусова, О.К. Киевский ярус и элементы его палеогеографии / О.К. Каптаренко-Черноусова. – Киев : АН УССР, 1951. – 98 с.

60. Баранов, В.И. Этапы развития флоры и растительности СССР в третичном периоде / В.И. Баранов. – М., 1959. – 135 с.

61. Богдасаров, М.А. Проблема образования янтаря и других ископаемых смол / М.А. Богдасаров // *Геол.-мінерал. вісн. Криворіз. техн. ун-ту.* – 2006. – № 2 (16). – С. 18–26.

62. Bachofen-Echt, A. Der Bernstein und seine Einschlüsse / A. Bachofen-Echt // *Verhandl d. Zool.-Bot. Ges.* – 1949. – Bd. 80. – 123 p.

63. Синицын, В.М. Древние климаты Евразии. Палеоген и неоген. / В.М. Синицын. – Л. , 1965. – 345 с.

64. Трофимов, В.С. Янтарь и классификация ископаемых смол / В.С. Трофимов // Литолог. и полез. ископ.. – 1973. – № 1. – С. 100–106.

65. Трофимов, В.С. Янтарь или ископаемые смолы? / В.С. Трофимов // Литолог. и полез. ископаемые. – 1980. – № 2. – С. 124–132.

66. Schluter, T. The East African copal, its geologic, stratigraphic, palaeontologic significance and comparison with other fossil resins of similar age / T. Schluter, F. von Gnielinski // National Museum of Tanzania. – 1987. – Occasional paper № 8. – 32 p.

67. Tschirch, A. Die Harze / A. Tschirch, E. Stock. – Berlin, 1933.

68. Краснов, С.Г. Стратиграфия, литология и условия образования янтареносных отложений палеогена Калининградской области / С.Г. Краснов, А.А. Каплан // Бюл. Моск. о-ва испытат. прир. Отд-ние геол. – 1976. – № 2. – С. 145–146.

69. Савкевич, С.С. К вопросу об условиях образования янтаря / С.С. Савкевич // Докл. АН СССР. – 1966. – Т. 168, № 5. – С. 162–165.

70. Савкевич, С.С. Янтарь и янтареподобные ископаемые смолы Украины / С.С. Савкевич // Тезисы докл. I Укр. литол. совещ., Киев, 23–25 окт. 1973 г. / Ин-т геол. наук АН УССР ; редкол.: В.Я. Дидковский [и др.]. – Киев, 1973. – С. 116–117.

71. Савкевич, С.С. Новое в минералогическом изучении янтаря и некоторых других ископаемых смол / С.С. Савкевич // Самоцветы : материалы XI съезда Междунар. минерал. ассоц., Новосибирск, 4–10 сент. 1978 г. / Междунар. минерал. ассоц., Всесоюз. минерал. о-во ; редкол.: В.В. Буканов [и др.]. – Л., 1980. – С. 17–28.

72. Трофимов, В.С. Основные этапы образования янтаря и принципы его классификации / В.С. Трофимов // Изв. Акад. наук СССР. Сер. геол. – 1978. – № 2. – С. 128–138.

73. Киевленко, Е.Я. Геология месторождений поделочных камней / Е.Я. Киевленко, Н.Н. Сенкевич. – М. : Недра, 1976. – 280 с.

74. Богдасаров, М.А. Ископаемые смолы в мезозойских отложениях Северной Евразии / М.А. Богдасаров // Весн. Брэсц. ун-та. Сер. прыродазн. навук. – 2006. – № 3 (27). – С. 91–99.

75. Богдасаров, М.А. Ископаемые смолы в кайнозойских отложениях Северной Евразии / М.А. Богдасаров // Літасфера. – 2006. – № 2 (25). – С. 87–92.

76. Богдасаров, М.А. Перспективы обнаружения залежей ископаемых смол на территории Северной Евразии / М.А. Богдасаров // Природные ресурсы. – 2008. – № 2. – С. 5–16.

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

78. Богдасаров, М.А. Ископаемые смолы Северной Евразии : автореф. дис. ... докт. геол.-минерал. наук : 25.00.01 / М.А. Богдасаров; Белорус. науч.-исслед. геологоразведоч. ин-т. – Минск, 2009. – 46 с.