

УДК 549.892.2

М.А. Богдасаров, А.В. Шульга

ЭЛЕМЕНТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЯНТАРЕЙ И ЯНТАРЕПОДОБНЫХ СМОЛ ЕВРАЗИИ

В работе изложены сравнительные результаты изучения элементного химического состава янтарей и янтареподобных ископаемых смол различных проявлений Евразии. В рамках одного исследования изучен химический состав ископаемых смол разных провинций Северной Евразии. Применение методов анализа к познанию конституции аморфных органических минералов полимерного строения позволяет рекомендовать для этих целей элементный химический анализ, определение содержания элементов-примесей, янтарной кислоты.

Методика. Для исследований были отобраны пробы вязких и хрупких смол из важнейших проявлений преимущественно северной части Евразии (территории севернее 40° с.ш.). Исследования методом микроанализа осуществлялись в навеске от 2,0 до 10,0 мг, что позволяло исследовать отдельные зерна, а не усредненную пробу. Для каждого образца независимо анализировалось по две навески. К отрицательным чертам метода можно отнести недостаточную чувствительность к азоту и сере. Из-за малой величины навески и точности микровесов ошибка анализа для этих элементов составляет $\pm 0,5\%$, т.е. в ряде случаев лежит в пределах их содержания. Количество кислорода, как правило, устанавливалось по разности химических элементов (в том случае, когда азот не определялся, это число является суммой кислорода и азота).

Результаты. По результатам предварительных исследований нами было установлено, что 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) смол.

Мезозойские смолы Евразии, представленные почти исключительно хрупкими разновидностями, характеризуются довольно заметными колебаниями состава основных элементов (углерод, водород, кислород). Содержание их в смолах Закавказья составляет соответственно для проявления Айтаг (Горчу) 66,61, 10,56, 22,83% и для проявления Ани (Агджакенд) 76,24, 10,31, 13,45% (рисунок 1) [1]. Такие значения указывают на сильную степень окисления образцов, подвергшихся исследованию.

Ископаемые смолы **Хатангской впадины** характеризуются иными значениями содержания основных элементов: углерод – 80,83–81,76% (среднее – 81,29%), водород – 11,09–11,60% (среднее – 11,34%); отношение углерода к водороду колеблется в пределах 7,04–7,28 (в среднем – 7,16); сера фиксируется не во всех образцах, значимые количества не превышают 0,52%; кислород – 6,66–7,04% (среднее – 6,85%) (рисунок 2) [2; 3]. Процентное содержание углерода по отдельным образцам для смол **Амдермы (Песчаное)** составляет 79,47–82,38%, при среднем его содержании 80,60%. Количество водорода колеблется от 10,10 до 11,77% (в среднем 10,98%). Величина отношения углерода к водороду колеблется от 6,80 до 8,03, составляя в среднем 7,32. Сера присутствует не во всех изученных образцах, а значимые ее содержания могут достигать лишь 0,05%. Содержание кислорода, имеющее большое значение для диагностики смол, – в пределах 5,57–8,92% (в среднем 7,62%) (рисунок 3).

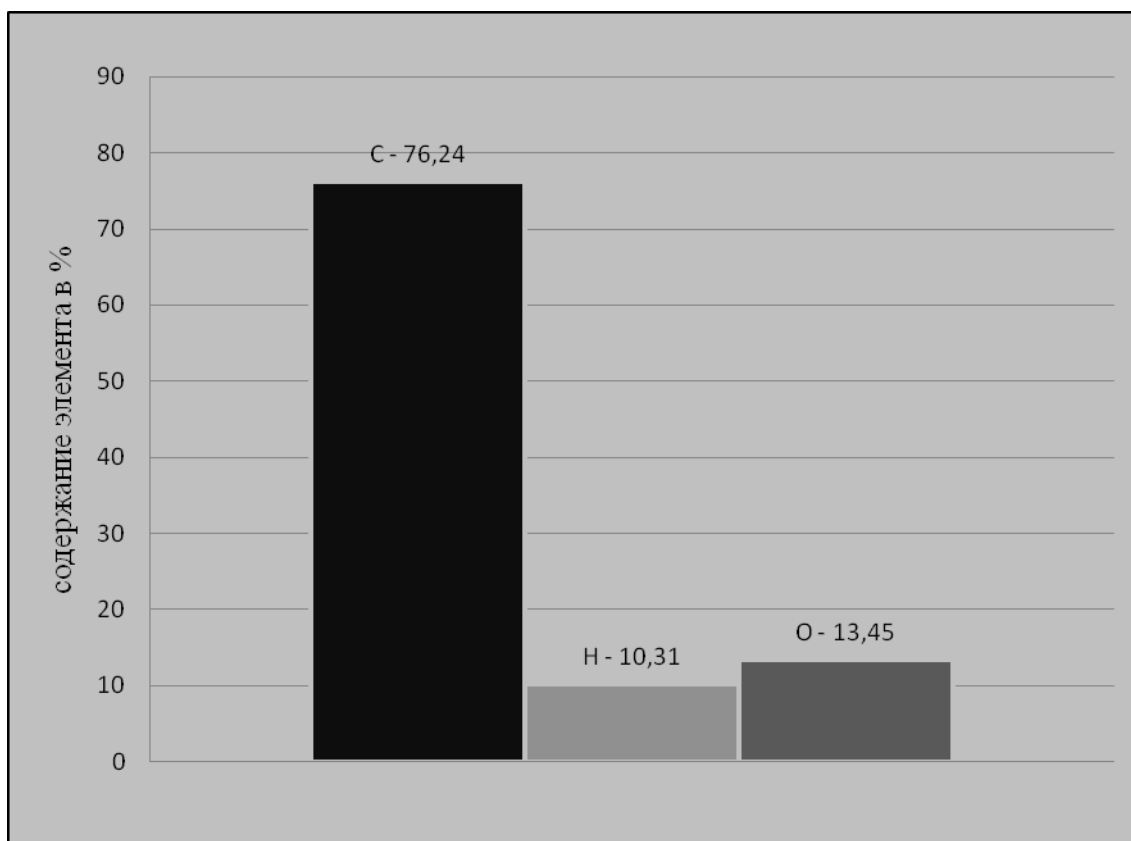


Рисунок 1 – Элементный химический состав валховита проявления Ани (Агджакенд)

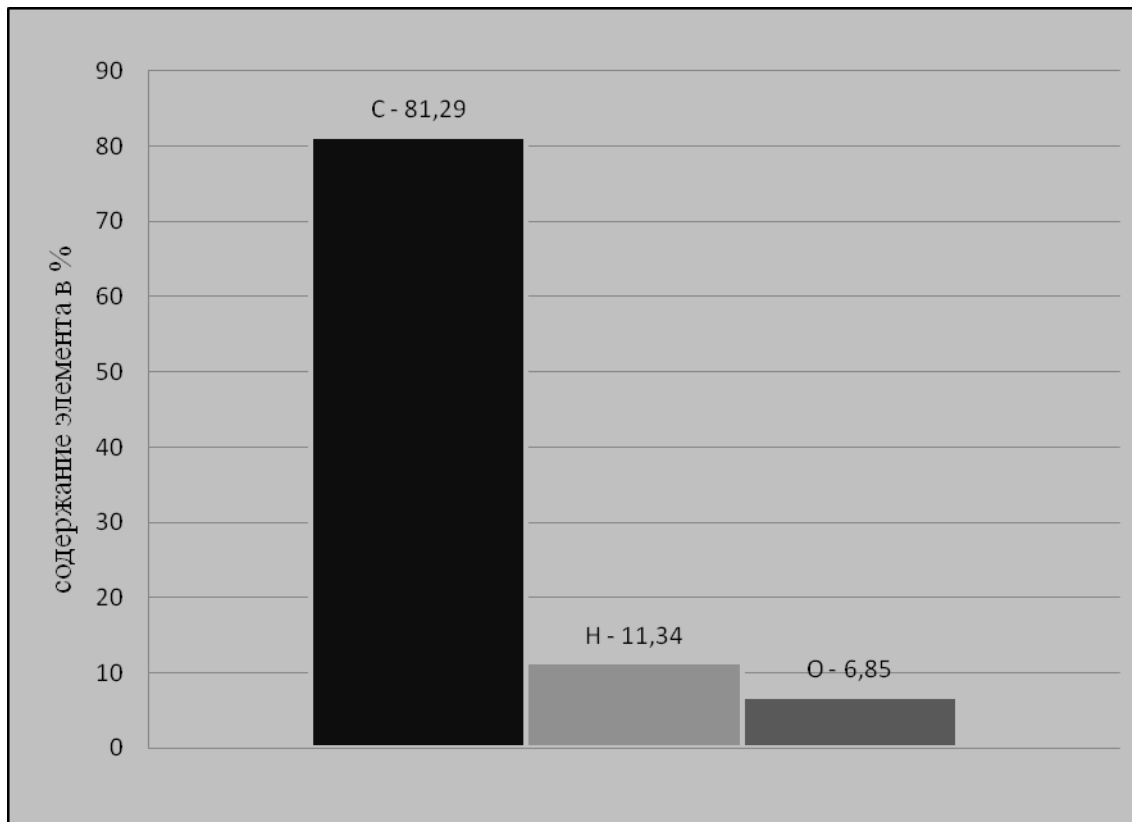


Рисунок 2 – Элементный химический состав геданита проявлений Хатангской впадины

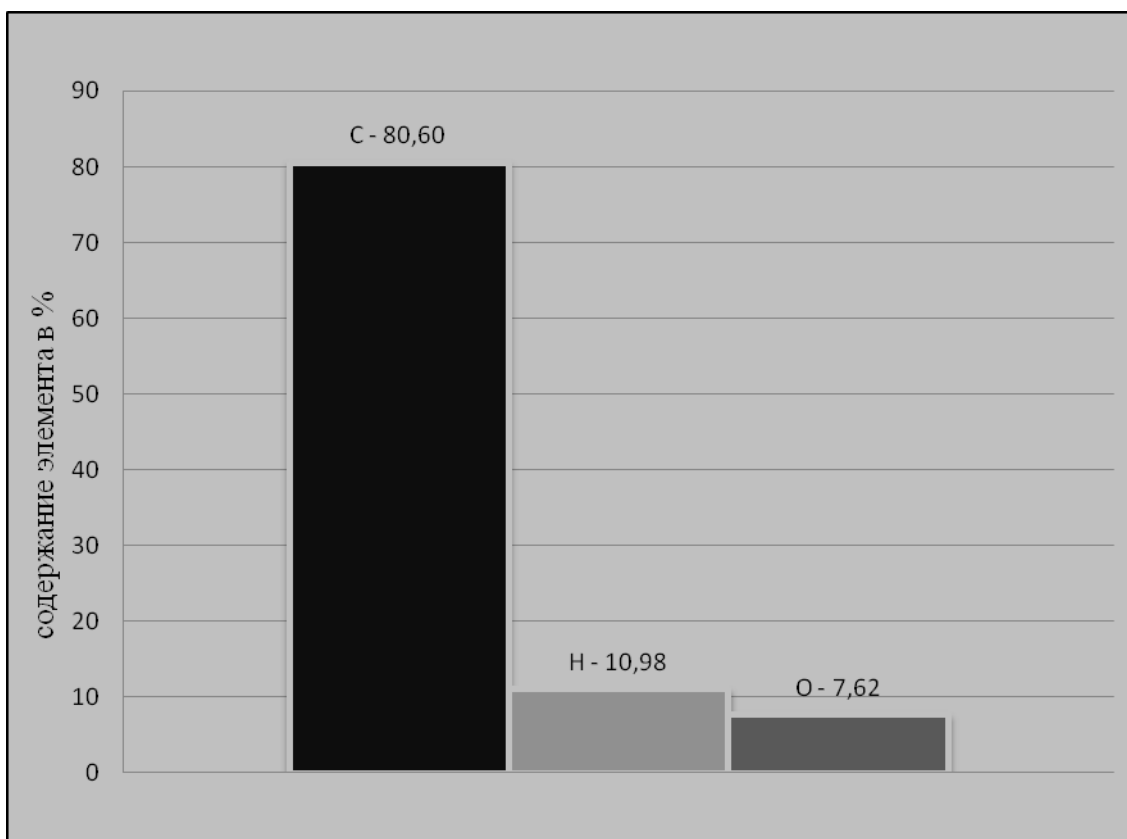


Рисунок 3 – Элементный химический состав ретинита проявления Амдерма (Песчаное)

Существенное значение для характеристики химического состава смол имеет содержание янтарной кислоты – $C_4H_6O_4$. В продуктах сухой перегонки образцов ископаемых смол как Закавказья, так и Сибири янтарная кислота нами обнаружена не была. Зольность ископаемых смол связана с включениями в них различных минеральных образований, для изученных образцов она в среднем составляет 0,35%.

Кайнозойские смолы Евразии, представленные, в отличие от мезозойских смол, как вязкими, так и хрупкими разновидностями, также характеризуются значительными колебаниями элементного состава.

Анализируя полученные результаты, можно отметить некоторые отличия в составе ископаемых смол различных регионов северной части Евразии. Сравнение элементного состава смол **Прибалтики, Беларуси и Украины** показало их схожесть по основным элементам (C, H, O) (рисунок 4). Ранее отмечавшиеся резкие различия между сукцинитом Прибалтики и Беларуси, с одной стороны, и сукцинитом Украины – с другой, по содержанию серы [4] и соотношению углерода и водорода не подтверждаются авторскими анализами.

На содержание янтарной кислоты нами специально исследовались прозрачные (13 зерен), непрозрачные (17 зерен), костяные (4 зерна), а также слабо окисленные (8 зерен) и сильно окисленные (11 зерен) образцы ископаемых смол Беларуси. Полученные результаты оказались сравнимы с имеющимися данными по содержанию янтарной кислоты в образцах Прибалтики и Украины [4; 5; 6]. Содержание свободной янтарной кислоты в прозрачных разновидностях в целом колеблется от 3,20 до 4,50% (в белорусских образцах – 3,47–3,95%). Оно увеличивается до 3,90–5,87% у полупрозрачных и до 5,34–7,81% у непрозрачных образцов, а максимальных значений – 8,22–9,44% – достигает у окисленных разновидностей вне зависимости от степени их прозрачности (но, как правило, непрозрачных).

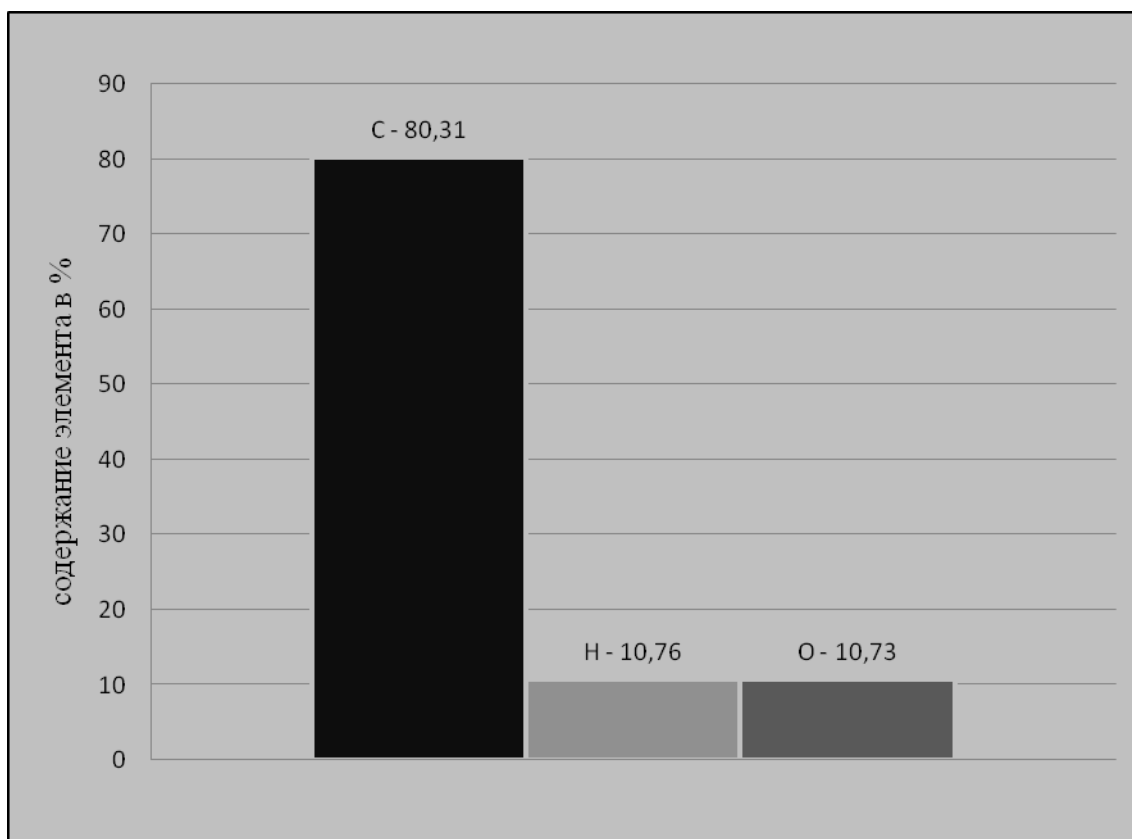


Рисунок 4 – Элементный химический состав сукцинита проявлений Беларуси

Отметим, что количество янтарной кислоты непостоянно не только в различных образцах, но и в одном и том же образце в зонах неодинакового окисления, что подтверждают также результаты химического элементного анализа отдельных штуфов смол и покрывающей их корочки. Как правило, корочка окисления от внутренней части штуфа отличается весьма ощутимым повышением содержания кислорода и понижением – углерода и водорода. Подобная картина наблюдается для ископаемых смол всех регионов. В процессе окисления в них возрастает количество кислорода, а количество остальных элементов уменьшается.

Зольность ископаемых смол связана с включениями в них различных минеральных образований. У прибалтийских, белорусских и украинских образцов в целом она низкая – в среднем 0,20–0,25%, лишь у отдельных бастардных и костяных разностей возрастает до 0,75–0,80%. Не подтверждаются аналитикой данные Б.И. Сребродольского [4] о высокой (до 8,67%) зольности ископаемых смол Украины.

Исследование золы полуколичественным спектральным анализом показало присутствие в ней довольно широкого перечня элементов-примесей (таблица), причем, например, в смолах Прибалтики их несколько меньше, чем в смолах Беларуси и Украины. В последних присутствуют барий, хром, ванадий и некоторые другие элементы, которых в смолах Прибалтики либо нет вообще, либо в количественном отношении значительно меньше.

Ископаемые смолы **Сахалина** характеризуются содержанием углерода в пределах 78,12–80,50%, при среднем значении 79,32%, водорода – 9,03–10,95% (в среднем – 10,23%), отношением углерода к водороду – 7,13–8,89 (в среднем – 7,78), серы, обнаруживаемой не во всех пробах, – до 0,10% и более высоким содержанием кислорода – 8,65–10,88% (в среднем – 9,97%) (рисунок 5). В продуктах сухой перегонки образцов смол янтарная кислота нами выявлена не была, но, по данным В.С. Трофимова [7], ее

содержание в некоторых случаях может достигать 0,66%. Зольность ископаемых смол Сахалина различная – в среднем 0,35%, иногда до 2,44%.

Таблица – Содержание элементов-примесей в ископаемых смолах Прибалтики, Беларуси, Украины, %, данные автора

Элементы	Регионы		
	Прибалтика	Беларусь	Украина
Al	0,0003–0,003	0,0003–0,009	0,0003–0,003
Ba	–	0,0001	0,0001
Ca	0,1–0,3	0,01–0,05	0,05–0,5
Co	0,0003	0,0001	–
Cr	–	0,0005	0,0007
Cu	0,0003–0,001	0,0001	0,0003–0,001
Fe	0,01	0,005	0,003–0,1
Mg	0,003–0,01	0,0001	0,001–0,1
Mn	0,001	0,0002	0,003–0,005
Mo	–	0,0001	–
Na	0,001–0,003	0,0001	–
Pb	–	–	0,001–0,005
Si	0,003–0,03	0,001–0,1	0,003–0,1
Ti	0,001–0,01	0,005	0,001–0,002
V	–	0,0001–0,0005	0,0001–0,0005
Y	–	–	0,0005
Zn	–	–	0,001–0,003
Zr	–	–	0,003

В ископаемых смолах **Средней Азии** содержание углерода, водорода и азота в лимонно-желтых разновидностях соответственно составляет (в процентах) 76,91, 9,89, 14,11, а в оранжево-желтых – 77,67, 10,48, 5,94 [8]. Поскольку содержание кислорода в работе [8] не указано, то, очевидно, данные по азоту представляют собой неправильно вычисленную по разности сумму содержания в образцах азота и кислорода (13,20% – для лимонно-желтых, 10,85% – для оранжево-желтых) (рисунок 6).

Впервые были проанализированы средние содержания основных элементов для выделенных нами разновидностей ископаемых смол северной части Евразии (рисунки 7–10). Сравнительный анализ элементного состава ископаемых смол свидетельствует о значительном колебании содержания основных элементов, а также элементов-примесей, янтарной кислоты и зольности, что позволяет сделать вывод о зависимости минерального состава смол от условий их образования и накопления.

В настоящее время следует определять утилитарную ценность ископаемых смол в первую очередь как химического сырья, технологическая обработка которого даст возможность получать комплекс продуктов, среди которых особый интерес представляет именно янтарная кислота, широко применяющаяся в промышленности и сельском хозяйстве, а в последнее время, в связи с установленным ее действием как биогенного стимулятора, и в медицине.

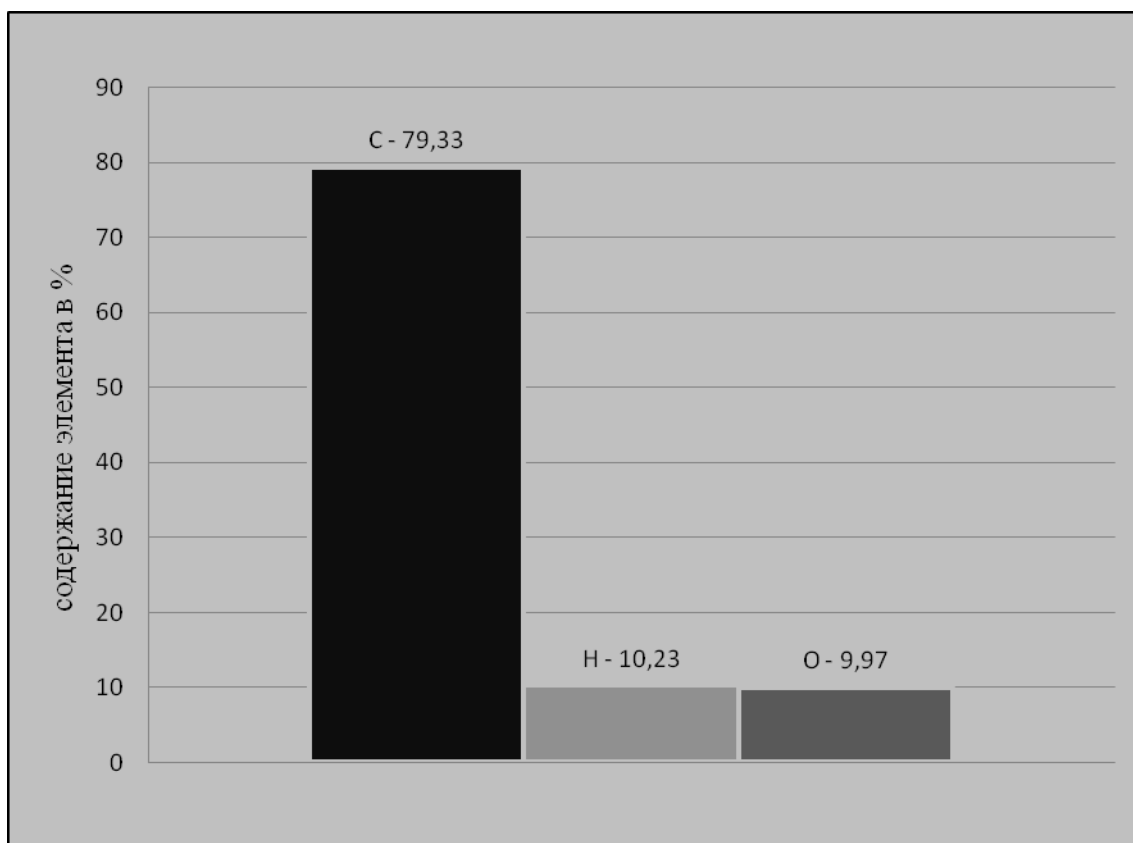


Рисунок 5 – Элементный химический состав румэнита проявлений Сахалина

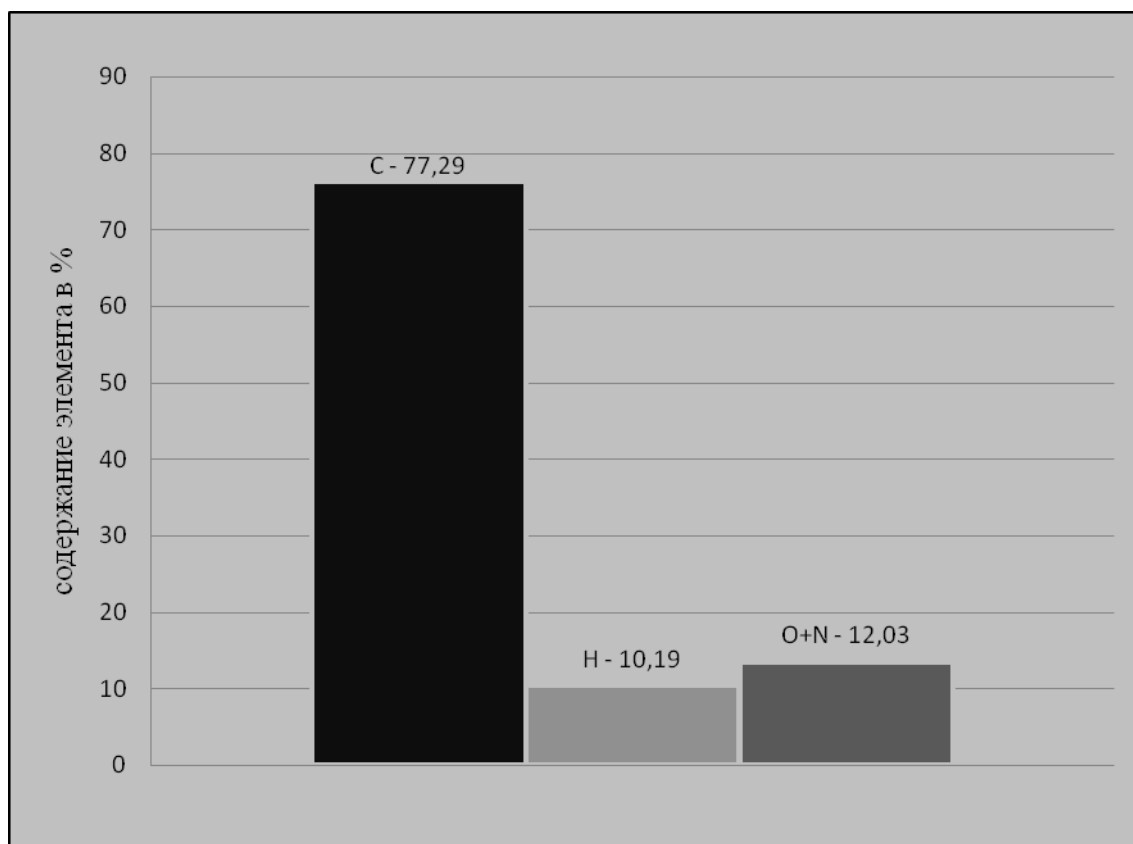


Рисунок 6 – Элементный химический состав ретинита проявлений Средней Азии

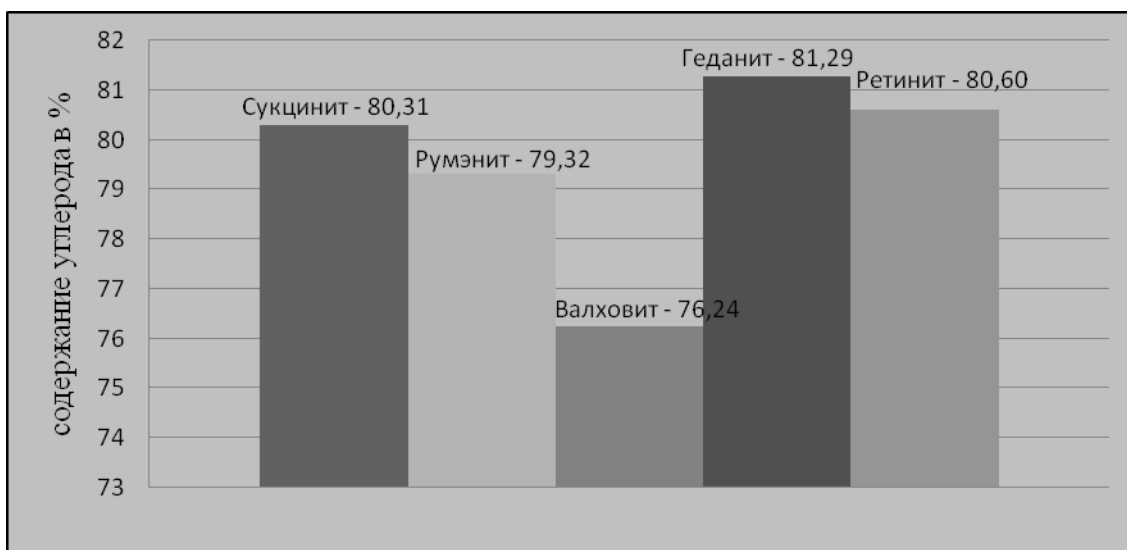


Рисунок 7 – Среднее содержание углерода в разных видах ископаемых смол

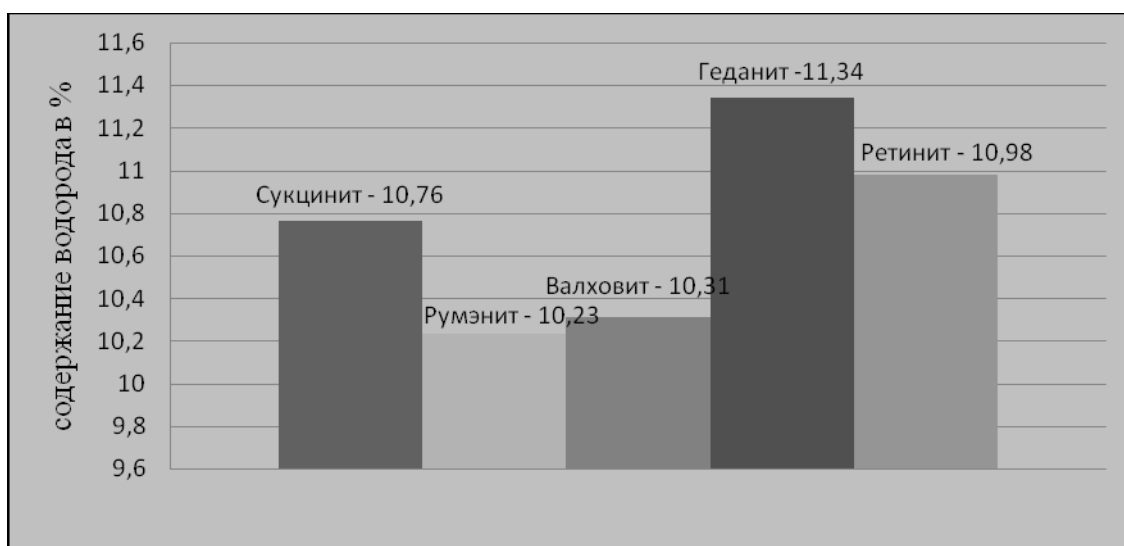


Рисунок 8 – Среднее содержание водорода в разных видах ископаемых смол

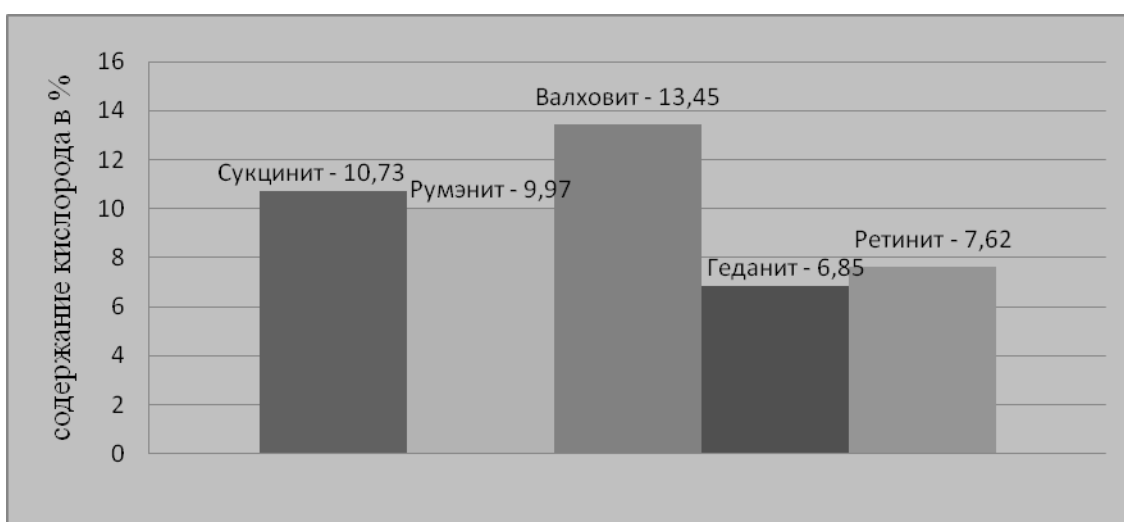


Рисунок 9 – Среднее содержание кислорода в разных видах ископаемых смол

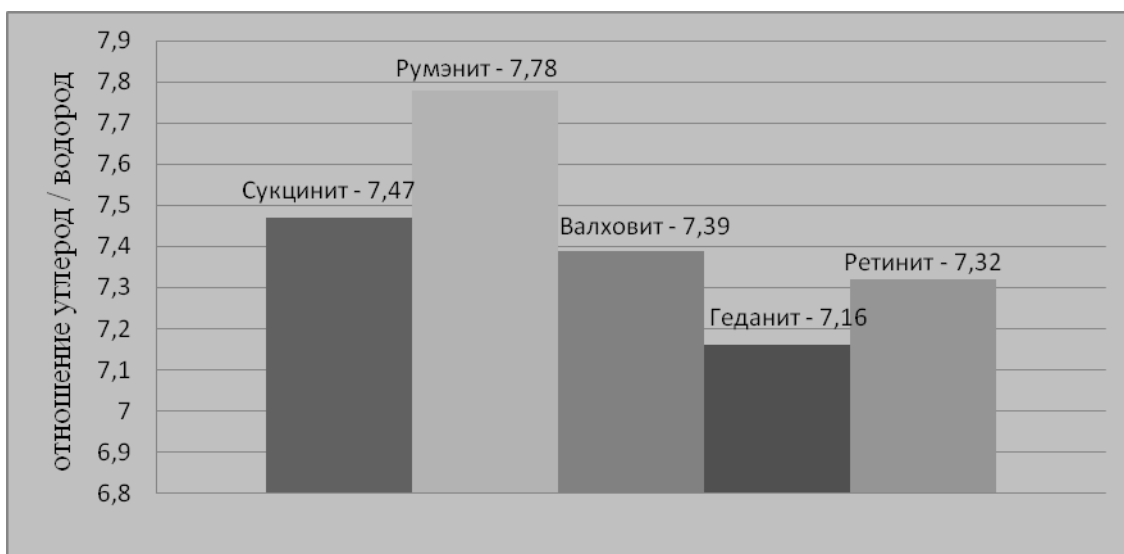


Рисунок 10 – Среднее отношение углерод / водород в разных видах ископаемых смол

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эфендиев, Г.К. Копал / Г.К. Эфендиев // Геология Азербайджана (нерудные полезные ископаемые) / Г.К. Эфендиев [и др.] ; под ред. Э.Ш. Шихалибейли. – Баку, 1957. – С. 132–146.
2. Соколова, Т.Н. Янтареподобные ископаемые смолы (на примере Хатангского района) : автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 04.00.20 / Т.Н. Соколова ; Ленингр. гос. ун-т. – Л. , 1987. – 24 с.
3. Савкевич, С.С. Новые данные о янтаре правобережья рек Хеты и Хатанги / С.С. Савкевич, Т.Н. Попкова // Докл. Акад. наук СССР. – 1973. – Т. 208, № 2. – С. 427–429.
4. Сребродольский, Б.И. Геологическое строение и закономерности размещения месторождений янтаря СССР / Б.И. Сребродольский. – Киев : Наукова думка, 1984. – 166 с.
5. Савкевич, С.С. Янтарь / С.С. Савкевич. – Л. : Недра, 1970. – 190 с.
6. 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.
7. Трофимов, В.С. Янтарь / В.С. Трофимов. – М. : Недра, 1974. – 183 с.
8. Баскакова, М.А. Приаральский янтарь / М.А. Баскакова, Д.П. Ишниязов // Зап. Узб. отд-ния Всесоюз. минерал. о-ва. – 1983. – № 36. – С. 76–77.

M.A. Bogdasarov, A.V. Shulga. Element Chemical Compound of Ambers and Amber-Like Fossil Resins of Eurasia

In work the results of studying element chemical compound of amber and amber-like fossil resins of various displays of Eurasia are stated. The scientific idea of this work is the attempt for the first time within the framework of one investigation to study element chemical compound of fossil resins of North Eurasia. The employment of methods of analysis in studying the constitution of amorphous organic minerals of polymeric structure gives the possibility to recommend for these purposes element chemical analysis, determination of elements-impurity by the emission spectrometry, amber acid.