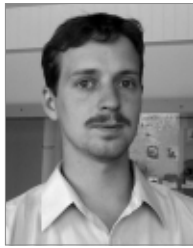




Академик
Н. П. Юшкин
yushkin@geo.komisc.ru



К. г.-м. н.
Д. А. Бушнев
bushnev@geo.komisc.ru



К. г.-м. н.
С. Н. Шанина
shanina@geo.komisc.ru

ИСКОПАЕМЫЕ СМОЛЫ СЕВЕРНОЙ ЕВРАЗИИ

Янтарь известен человечеству уже несколько тысячелетий. Однако о его структуре и составе мы знаем гораздо меньше, чем о других органических минералоидах. Обычно термин «янтарь» объединяет все ископаемые смолы вне зависимости от их происхождения, состава, строения и свойств. Янтарь представляет собой продукт жизнедеятельности древних сосен. Процесс его образования можно разделить на несколько этапов. Первый этап — это выделение живицы из янтарьпроизводящей растительности и фоссилизация на дневной поверхности (при высокой температуре, свободном доступе кислорода и азота и воздействии света), вызывавшая ее потемнение, затвердевание, увеличение плотности. После отмирания смола попадала в почву, где шли процессы ее фоссилизации (второй этап). Находясь в почве, смола претерпевала изменения, связанные с процессами почвообразования. Совокупность молекулярных превращений привела к изменению ее физико-химических свойств: увеличению твердости, повышению температуры плавления. На третьем этапе происходил размыв, перенос янтаря и его концентрирование в продуктах размыва с образованием различных генетических типов россыпей. При этом процессе заметных изменений состава и свойств янтаря не происходило, за исключением случаев, когда захоронение янтаря проходило в морских россыпях, содержащих глауконит (при участии кислородсодержащих, обогащенных калием щелочных иловых вод). Последние, взаимодействуя со смолой, способствуют дальнейшему протеканию в ней ряда превращений.

Янтареподобные ископаемые смолы в прикладном аспекте разделяются на две группы: а) вязкие — янтарь (сукцинит), румэнит, симетит; б) хрупкие — подавляющее большинство прочих видов ископаемых смол, для которых существует собирательный термин «ретиниты».

До настоящего времени не существует общепризнанной классификации янтареподобных смол. Трудности выделения генетических типов янтаря и ископаемых смол заключаются в том, что до сих пор не установлено, какие различия имеются между смолами различных родов и видов растительности, в чем они заключаются и как ведут себя в процессе фоссилизации. Используемые традиционные характеристики янтаря, такие, как цвет, твердость, хрупкость, данные ИК-спектров, дифференциального термического анализа и т. д., не позволяют четко разграничить генетические типы янтаря. Такой специфический анализ, как определение содержания янтарной кислоты в смоле, позволяет однозначно диагностировать только сукцинит. Для диагностики остальных минеральных видов ископаемых смол, не содержащих ее, он не пригоден. Поэтому назрела необходимость применения новых методов исследования ископаемых смол. Последние исследования [1] позволяют надеяться, что такие новые методы анализа, как пиролитическая хроматография, хромато-масс-спектрометрия и аминокислотный анализ внесут значительный вклад в решение этой проблемы.

В настоящей работе приводятся результаты исследований янтареподобных смол материковой части Югорского п-ва, предположительно мелового возраста, а также сравнение полученных данных с данными исследований янтаря Прибалтики, Украины и Белоруссии палеоген-неогенового возраста. Все изученные образцы относятся к сильноэпигенезированным янтарям I и II стадий фоссилизации из морских лагунно-дельтовых россыпей.

Арктическая провинция янтаря является наименее изученной из известных на территории Северной Евразии. С запада провинция ограничена побережьем Мезенского залива Белого моря, а на востоке обрезается восточным бортом Предверхооянского краевого проги-

ба. Находки янтареподобных смол отмечаются в современных морских отложениях как европейской части провинции (Мезенский залив, побережья Белого и Баренцева морей от п-ва Канин до р. Печоры), так и в сибирской части провинции (от Карской губы до Хатангского залива). Одними из наиболее информативных работ по янтарю европейской части Арктических областей являются публикации Н. П. Юшкина и М. А. Мелитицкого [3, 6].

Для исследований мы использовали зерна янтаря из районов р. Песчаной (взяты из коллекции Н. П. Юшкина) и оз. Войты Югорского п-ва (собраны в ходе полевых исследований 2006 г.). Янтарь (сукцинит) Прибалтики, Белоруссии и Украины был любезно предоставлен нам М. А. Богдасаровым. Им же был предоставлен образец ретинита из первичного месторождения ископаемых смол, приуроченного к угленосным отложениям (Малый Хинган, Дальний Восток).

Физические и химические свойства янтареподобной смолы залежи р. Песчаной детально описаны в работах Н. П. Юшкина и М. А. Богдасарова [3—5]. Залежь находится на левом берегу р. Песчаной, впадающей в Карское море, в 17,5 км выше ее устья и в 25 км к ЮВ от пос. Амдерма. Янтареносная залежь сформировалась в результате вторичной концентрации янтаря, переотложенного из бурогоугольных залежей. Аналитические исследования показали, что данные янтари не принадлежат к классу ювелирных смол типа сукцинита, бирмита и румэнита, а относятся к классу янтареподобных смол — ретинитам. На зернах янтаря постоянно встречается довольно толстая корочка окисления. Степень разрушенности янтаря в процессе его переноса и отложения определена как средняя. На оз. Войты янтареносная россыпь формируется в волноприбойной зоне на восточном берегу. Зерна янтареподобных смол вместе с мелкими обломками уг-



лефицированной древесины встречаются на поверхности прибрежного пляжа, куда они выносятся вместе с водорослями во время штормов, и в невысоком береговом валу. В кайнозойских песчаных отложениях, обнажающихся по берегам озера, янтарь не обнаружен. Вероятно, размываемая залежь находится под водой. Морфология и размер изученных образцов оз. Войты очень схожи с янтарем из залежи р. Песчаной. Цветовая гамма довольно разнообразна: от лимонно-желтого до серо-коричневого, часто с корочкой окисления. Форма зерен также имеет широкий диапазон: каплевидная, овальная, конусовидная, цилиндрическая, округлая, клиновидная и т. д. Размер зерен до 2 см.

Для выявления состава углеводородных компонентов янтаря была проведена его экстракция *n*-гексаном. Отделение углеводородных составляющих экстракта от его полярных частей было достигнуто путём хроматографирования на силикагеле (элюент *n*-гексан). Оценка содержания индивидуальных компонентов, входящих в состав экстракта янтаря, производилась путём сравнения пиков анализируемых компонентов с пиком внутреннего стандарта при анализе методом хромато-масс-спектрометрии. Проведенными исследованиями в составе янтареносных смол не было идентифицировано углеводородов нефтяного ряда.

Качественный состав экстрактов янтаря р. Песчаной и оз. Войты однороден. Сравнительный анализ состава экстрактов зерен янтаря р. Песчаной, отличающихся по цвету (желтый, красный, красно-бурый), показал присутствие более высоких концентраций экстрактивных соединений в желтой фракции и их минимальное содержание в красно-бурой (рис. 1). Аналогичная картина зависимости выхода экстрактивных соединений от цвета фракции янтаря наблюдается для образцов с оз. Войты. Изучение прибалтийского янтаря не позволило установить в его составе значимых концентраций экстрактивных соединений. Это позволяет нам провести резкую границу между исследованными образцами янтаря.

Метод экстракции янтаря *n*-гексаном позволяет изучить только небольшую часть его компонентов, представляющих собой всего 2 % от массы навески. Нерастворимое в органических растворителях вещество янтаря может быть изучено методом пиролитической газовой хроматографии или хромато-масс-спектральным анализом продуктов пиролиза янтаря. Для выполнения анализа методом пиролитической газовой хроматографии нами использовался газовый хроматограф «Кристалл-2000М», оснащенный пиролитической приставкой. Анализ были подвергнуты образцы из всех районов (рис. 2). Поскольку идентификация пиков, присутствующих на данных хроматограммах затруднена, нами были предприняты дополнительные эксперименты по хромато-масс-спектральному анализу продуктов пиролиза двух репрезентативных образцов из каждой выборки. Это позволило выполнить относительно достоверную идентификацию ряда соединений. В состав продуктов пиролиза янтаря входят α -пинен, камфен, камфара, борнеол, 1, 4, 6-триметилнафталин, изомеры октагидротриметилнафталина, C_{14} бициклические монопредельные терпаны, 1, 2, 3, 4, 4а, 7, 8, 8а-октагидро-1, 4а, 5, 6-тетраметилнафталин и его C_1 эпимер, октагидропентаметилнафталины, ионен (или 1, 1, 6-триметилтетралин), C_{15} терпаны, 1, 1, 5, 6-тетраметилтетралин. Это вполне обычные для продуктов пиролиза янтаря соединения [2]. Интересно отметить, что состав продуктов пиролиза янтаря известен не полностью, для ряда компонентов встречаются характеристики типа «масс-спектр опуб-

ликован в 1984/85, вещество неизвестно» [2].

Сопоставление состава продуктов пиролиза фракций янтареподобных смол р. Песчаная и оз. Войты, отличающихся по цвету, позволило установить определённую закономерность. Продукты пиролиза янтаря более тёмных оттенков содержат более высокие относительные концентрации кислородсодержащих соединений, таких, как фениловый спирт, камфара и борнеол, что свидетельствует о более высокой степени окисленности данных образцов при их несомненном генетическом единстве.

Сравнительный анализ полученных пирохроматограмм показал наличие четких отличий между арктической и западной выборками янтаря (рис. 2). Если пики, присутствующие в начальной части хроматограммы, одинаковы для всех образцов, то пики высокомолекулярной, сохранившей черты генетической принадлежности части хроматограммы, различаются в западных и арктических смолах. Кроме того, для западных янтарей оказалось характерным присутствие кислородсодержащих соединений типа камфары и борнеола, зафиксированное и для темноцветных разностей арктических янтареподобных смол.

В ряде смол был изучен состав аминокислот, выделяющихся в процессе гидролиза образцов в 6 М HCl. Анализ выполнялся на газовом хроматографе GC-17A [7]. Результаты исследований представлены в таблице. Интерес к исследованию аминокислот в ископаемых смолах объясняется еще и тем, что в работах 70-х гг. прошлого века (Дегенс, 1967; Дроздова, 1977) нередко высказы-

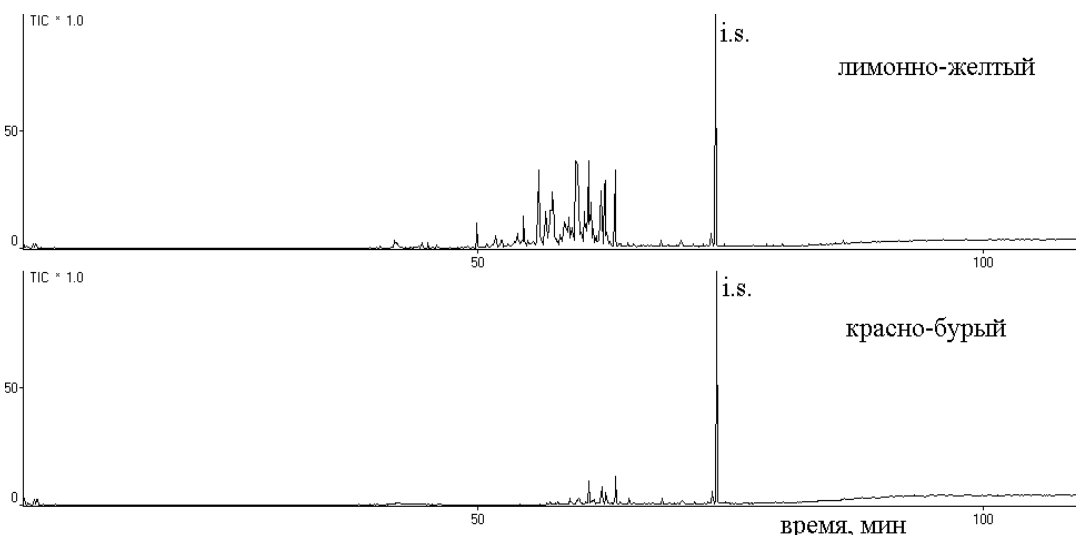


Рис. 1. Масс-хроматограммы *n*-гексановых экстрактов янтаря с р. Песчаной. i. s. — внутренний стандарт

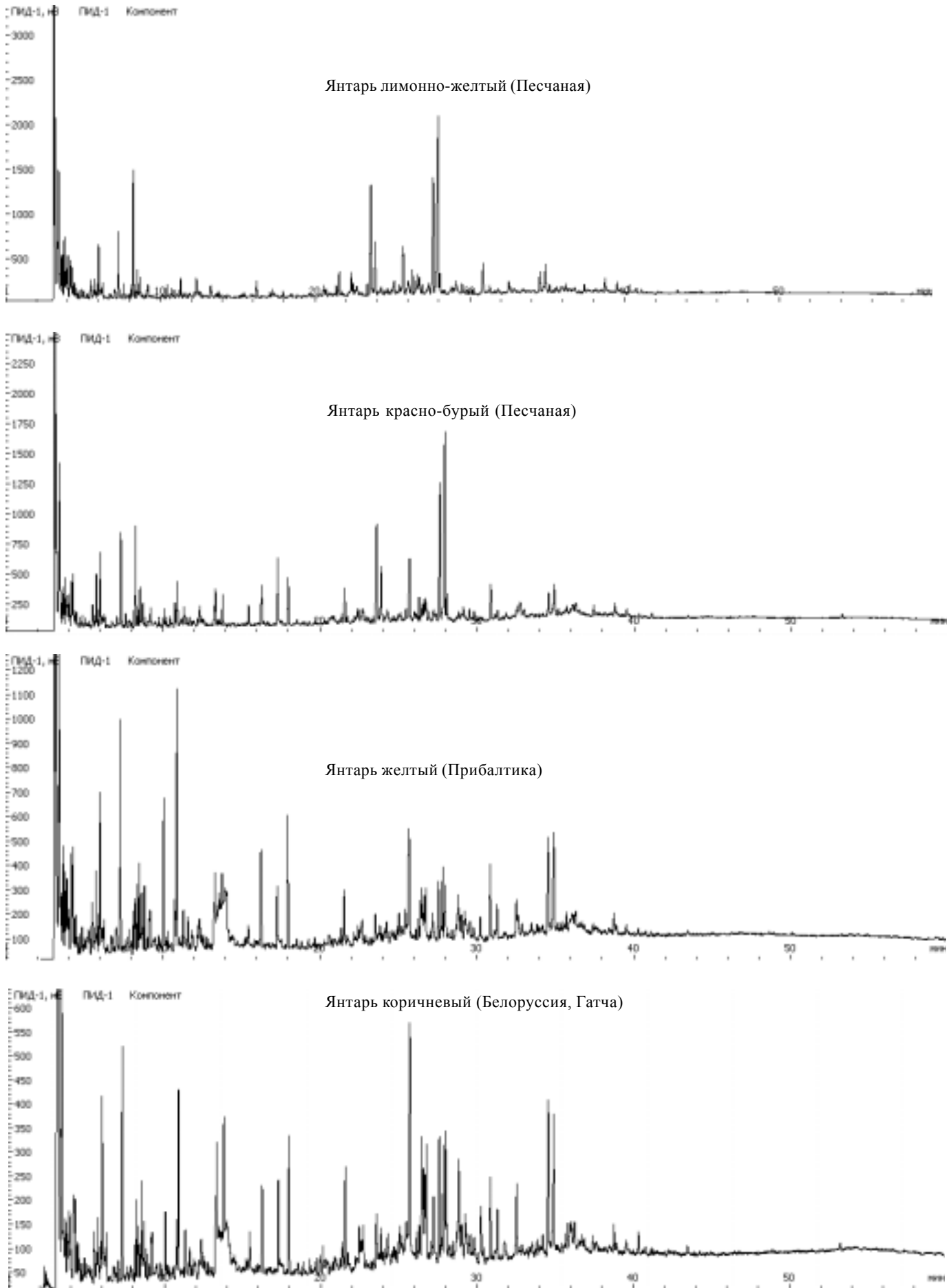


Рис. 2. Пиролитические хроматограммы янтаря



Распределение аминокислот в янтаре и янтареподобных смолах Северной Евразии

Группа	Название аминокислоты	Содержание, % от общего содержания аминокислот					Смола сосны
		М-ние «Янтарное»	Р. Песчаная	Оз. Войты		Малый Хинган	
		лимонно-желтый	красный	светло-желтый	красный	красный	
Алифатические	Глицин	18.2	23.2	12.3	14.4	19.8	10.1
	Аланин	8.4	11.8	7.4	12.2	12.5	6.4
	Валин	4.3	2.7	0.0	4.1	3.5	4.2
	Изолейцин	3.0	8.3	40.0	6.9	1.1	3.9
	Лейцин	6.8	6.2	2.1	5.8	7.4	7.8
Гидроксильные	Треонин	4.9	2.8	12.7	2.6	5.2	4.9
	Серин	18.1	25.2	7.0	19.4	28.0	6.0
Кислые	Аспарагиновая	9.8	1.9	1.9	4.8	5.7	14.5
	Глутаминовая	11.5	4.0	3.3	5.7	4.6	17.7
Основные	Лизин	3.8	3.7	3.2	5.6	0	5.6
Ароматические	Фенилаланин	5.2	4.5	3.0	5.6	3.4	7.5
	Тирозин	1.2	1.0	2.5	1.3	7.3	3.3
Гетероциклические	Пролин	4.8	4.6	4.6	11.7	0.8	8.00
Общее содержание, мг/ г образца		0.229	0.060	0.046	0.105	0.399	0.374

вались предположения о том, что аминокислоты в фоссилизированном органическом веществе могут сохраняться только в составе высокомолекулярных и высококонденсированных органических структур.

Общее содержание аминокислот в светло-желтом янтаре прибалтийского месторождения «Янтарное» в 3—5 раз превышает содержание аминокислот в янтаре Пай-Хоя. Самое высокое содержание аминокислот отмечается в первичной залежи ископаемой смолы Малого Хингана. От арктической и дальневосточной смол исследованный нами сукцинит Прибалтики отличается повышенным содержанием кислых аминокислот (аспарагиновой и глутаминовой). Групповой ряд аминокислот здесь выглядит следующим образом: нейтральные (40 %) > гидроксильные ≈ кислые (20 %). В янтаре Югорского п-ва и Дальнего Востока этот ряд меняется на двучленный: нейтральные (40—60 %) > гидроксильные (20—30 %). Здесь резко уменьшается содержание кислых разностей (5—10 %). В арктическом янтаре хорошо заметно изменение роли двух аминокислот: лейцина и изолейцина. Вместо обычного распределения, в котором лейцин обычно больше, чем изолейцин, здесь наблюдается совершенно противоположная картина. Особенно сильно это проявилось в образце светло-желтого янтара с оз. Войты, для которого характерно резкое увеличение содержания двух аминокислот: изолейцина (соответственно при резком понижении концентрации лейцина) и треонина (с уменьшением содержания серина). Такое распределение аминокислот может быть объяснено рядом причин. Одна из них — это различные

условия фоссилизации образцов, в результате чего в процессе окисления арктических янтареносных смол произошло образование изомера лейцина — изолейцина, имеющего другие физические свойства. Возможно, подобное соотношение аминокислот отражает особенности видового состава хвойного древнего леса.

В целом, так же как и в других изученных нами ранее образцах углей, торфов и других пород [8], среди индивидуальных аминокислот янтара Прибалтики преобладают глицин, серин, аланин и глутаминовая кислота. В арктических смолах и янтаре Малого Хингана — глицин, серин и аланин.

Полученные результаты исследования состава аминокислот ископаемых смол мы сравнили с образцом свежей смолы сосны, отобранным Л. А. Анищенко в окрестностях Сыктывкара. Здесь содержание аминокислот совершенно иное. Преобладают две группы аминокислот: алифатические (30 %) и кислые (30 %). Среди индивидуальных соединений максимальные содержания характерны для аспарагиновой, глутаминовой кислот и глицина, то есть в смоле преобладают полярные гидрофильные аминокислоты (Asp, Glu), которые в свою очередь обеспечивают эластичность химических соединений. Этот факт может служить одним из объяснений хрупкости арктических смол по сравнению с вязкими смолами Прибалтики, поскольку содержания аспарагиновой и глутаминовой кислот в них значительно ниже.

Данная работа — это лишь предварительные исследования ископаемых смол новыми методами, которые позволили провести четкую границу между

янтарем Прибалтики и смолами арктической янтареносной провинции. Необходимость проведения дальнейших исследований в этом направлении вполне очевидна.

Работа выполнялась в рамках совместного проекта БФФИ-РФФИ 06-05-81007 «Ископаемые смолы Северной Евразии (закономерности размещения, физико-химические особенности, генезис)».

ЛИТЕРАТУРА

1. Curt W. Beck The chemistry of amber // Estudios del Museo de ciencias naturales de Alava. 1999. Vol. 14, № 2. P. 33—48.
2. Stout E. C., Beck C. W., Anderson K. B. Identification of rumanite (Romanian amber) as thermally altered succinite (Baltic amber) // Phys Chem Minerals, 2000. № 27. P. 665—678.
3. Юшкин Н. П. Янтарь арктических областей. Сыктывкар, 1973. 45 с.
4. Юшкин Н. П., Сергеева Н. Д. Текстуры особенности Югорского янтара // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216, № 3. С. 637—640.
5. Богдасаров М. А. Ископаемые смолы Северной Евразии. Брест: Изд-во БрГУ, 2005. 180 с.
6. Мелитицкий А. В. Отчет по проведению тематических работ по оценке прогнозных ресурсов янтара в арктическом районе Архангельской области в 1989—1992 гг. «Архангельскгеология» Архангельск, 1992.
7. Шанина С. Н., Бушнев Д. А. Определение энантиомеров аминокислот в природных органических соединениях // Органическая минералогия: Тез. докл. конф. Петрозаводск, 2005. С. 63—64.
8. Анищенко Л. А., Шанина С. Н. Аминокислоты в седидах: проблемы распространения и генезиса // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Междунар. минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 215—216.