

===== ОРГАНИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ И БИОМИНЕРАЛОГИЯ =====

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ КАРСКО-ХАТАНГСКОЙ
СМОЛОНОСНОЙ СУБПРОВИНЦИИ**

© 2025 О. В. Мартироян^{1, *}, М. А. Богдасаров^{2, **}

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

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

* e-mail: mov@ginras.ru

** e-mail: bahdasarau@gmail.com

Поступила в редакцию: 22.05.2025

После доработки: 11.07.2025

Принята к публикации: 08.08.2025

Впервые осуществлено сравнение молекулярного состава (по данным инфракрасной спектроскопии) и термических свойств ископаемых смол Югорского и Таймырского полуостровов, что является важным для понимания процессов их образования. На примере ископаемых смол Таймырского полуострова показано, что их молекулярный состав со временем (с сантона по альб) меняется, но незначительно, что подчеркивает устойчивость смол в условиях диагенеза. При этом механизмы этих изменений различны для геданитов и ретинитов. Обнаружена относительная зависимость между некоторыми термическими параметрами, данными ИКС и степенью зрелости смол. Подтверждено высказанное ранее Н. П. Юшкиным предположение о раннемеловом возрасте ископаемых смол Югорского полуострова. Анализ информации по хвойным растительным остаткам, произраставшим в пределах полуостровов Таймыр и Югорский позволил подтвердить, что пыльца семейств *Pinaceae* и *Cupressaceae* действительно может являться основным ботаническим источником образования таких ископаемых смол как ретинит и геданит соответственно.

Ключевые слова: ископаемые смолы, ретинит, геданит, полуостров Таймыр, Югорский полуостров

DOI: 10.7868/S2658435225050063

ВВЕДЕНИЕ

Обширная территория Российской Арктики богата проявлениями ископаемых смол (ИС). Одной из таких территорий является Карско-Хатангская смолоносная субпровинция Сибирской провинции (Богдасаров, 2006), расположенная в пределах центрального сектора Российской Арктики, где ископаемые смолы встречаются в западной ее части на Югорском полуострове и в восточной — на Таймырском полуострове, самых перспективных площадях с ископаемыми смолами. Известно, что современные россыпи ИС на этих территориях встречаются в качестве вторичных, наибольшие их концентрации наблюдаются в приустьевых частях рек. На полуострове Таймыр ИС встречаются в меловых отложениях Усть-Енисейской впадины в бассейне рек Енисей и Пясины (Западный Таймыр) и Хатангской впадины — рек Хатанги и Хеты (Восточный Таймыр). Наиболее значимые проявления на Югорском

полуострове находятся в его северной части и имеют предположительно меловой возраст.

Меловые отложения полуострова Таймыр исследованы более детально по сравнению с таковыми Югорского полуострова (Сакс и др., 1957, 1959; Решения 3-го... 1981; Государственная... 2009; Липенков и др., 2018). ИС полуострова Таймыр распределены в отложениях начиная от альба и почти по всей стратиграфической шкале позднего мела, исключая лишь последние его века (кампан и маастрихт). В то же время информация о меловых отложениях Югорского полуострова достаточно ограничена. Ранее считалось, что мел-палеогеновые образования на полуострове не сохранились, за исключением Карской впадины (Юдин, Лодкина, 1992).

Заметим, что изучение меловых пород северо-восточной части Югорского полуострова началось именно с рассмотрения вопросов накопления ИС во вторичных коллекторах, когда Н. П. Юшкиным было высказано предположение об их меловом возрасте (Юшкин, 1973). Проблеме наличия меловых отложений на Югорском полуострове в последнее время вновь стали уделять внимание. Собранные доказательства автохтонности меловых пород позволили прийти к выводу о том, что восточнее от осевой части Пай-Хоя обнажаются позднемеловые породы, а в пределах коренных выходов докембрийских пород Амдерминского блока обнажаются раннемеловые породы (Романов и др., 2018).

В нашей работе впервые приведены результаты сравнения химического состава (по данным инфракрасной спектроскопии, ИКС) и термических свойств (по данным дифференциально-термического анализа, ДТА) ИС Таймырского и Югорского полуостровов с целью выявления общих закономерностей образования или региональных различий, сравнения степени зрелости ИС обоих регионов. Поскольку ИС на территории полуострова Таймыр встречаются в широком временном интервале (начиная с альба по сантон), то их можно использовать в качестве косвенных референсных образцов для стратиграфических сопоставлений.

Ископаемые смолы формируются в специфических условиях, связанных с определенными типами растительности и климата. Если смолы из меловых отложений Таймыра имеют схожие характеристики по составу и термическому поведению со смолами Югорского полуострова, то это может помочь в корреляции меловых отложений между этими регионами. Данное исследование ископаемых смол актуально также тем, что к настоящему времени многие известные находки ИС обоих регионов изучены крайне слабо и нуждаются в доизучении, либо не изучены совсем. Следовательно, большое значение приобретает их надежная диагностика.

ИЗУЧЕННОСТЬ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ КАРСКО-ХАТАНГСКОЙ СУБПРОВИНЦИИ

История изучения. *Таймырский полуостров.* Руководитель научной экспедиции в Сибирь (1719—1726) Д. Г. Мессершмидт стал автором первого письменного указания в истории документальных свидетельств о «янтаре» не только на территории Карско-Хатангской смолоносной субпровинции, но и на всей арктической территории России. Упоминание об ИС на р. Хатанге содержится в его рукописном дневнике и датировано 16 июня 1723 г. (Messerschmidt, 1964). Чуть позже Х. П. Лаптев упомянул о «морском ладане» на р. Хатанге, а А. Ф. Миддендорф — на р. Хете. Первые отрывочные сведения о находках зерен ИС в устье Енисея встречаются в работах конца XVIII в. таких ученых, как П.-С. Паллас, В. М. Севергин, И. А. Лопатин (Мартиросян, 2020). Систематическое геологическое изучение бассейнов Хатанги, Хеты и Енисея началось в 1930—1950 гг. и было связано в основном с нефтепоисковыми работами. ИС находили попутно, специальных поисков не проводилось. Найденные

Т. М. Емельянцевым в 1935—1936 гг. ИС в нижнемеловых угленосных отложениях р. Хеты без аналитического обоснования были отнесены к группе копалов (Емельянец, 1939; Николаев, 1939). Высокую хрупкость этих образований исследователи относили к особенностям полярного выветривания.

Долгое время диагностика многих ИС этого района не проводилась. Как правило, в отчетах ИС назывались «янтарем», что внесло путаницу в определение их минерального вида. В начале 1970-х гг. Палеонтологический институт АН СССР (ныне — ПИН РАН) организовал экспедиционные работы в бассейне р. Хатанги (Восточный Таймыр) и в 1973 г. в районе р. Нижней Агапы (Западный Таймыр) для поиска и сбора инклюзов в ИС. Были открыты местонахождения ископаемых смол (Кресты, Жданиха, Соколовский, Губина гора, Янтардах, Хатангская губа, Исаевский).

Во время полевых работ 1971 г. сотрудниками Геологического института АН СССР под руководством Л. Д. Сулержицкого ИС были обнаружены на р. Романихе (Жерихин, Сукачева, 1973). Обширная коллекция ИС данного района хранится в настоящее время в ПИН РАН, ее изучение продолжается и по сей день. Проведенные экспедиции показали перспективность последующих сборов ИС. В. В. Жерихин и И. Д. Сукачева считали, что все ИС Хатангской впадины «принадлежат к нескольким еще не описанным видам группы ретинитов без более точного обозначения» (Жерихин, Сукачева, 1973. С. 4).

Югорский полуостров. Первые сведения о находках ИС на берегу Карского моря появились в литературе после известных путешествий П.-С. Палласа, когда в 1771—1772 гг. его спутник студент В. Ф. Зуев был отправлен к берегам Карского моря и сообщил, что “по Югорскому берегу <...> местами попадались небольшие янтаря кусочки, которые тамошние Русаки морским ладаном называют” (Pallas, 1776. Bd 3. S. 30).

Первые научные исследования о ИС Югорского п-ова появились спустя 200 лет. В ходе полевых исследований 1972 г. сотрудниками Вайгачского отряда Коми филиала АН СССР Н. В. Калашниковым и В. А. Петровским впервые были обнаружены ИС на берегах р. Песчаной, образцы которых в дальнейшем были описаны Н. П. Юшкиным (Юшкин, 1973). Позже ИС Югорского полуострова неоднократно описывали в литературе (Юшкин и др., 2006; Цыбульская, Крылов, 2011; Крылов, Юферова, 2013; Крылов, Калугин, 2019).

Вещественный состав. Методом ИКС ископаемые смолы из долганской (р. Нижняя Агапа), огневской (залив Байкура-Неру), хетской (Янтардах, Уголяк, Романиха) свит были изучены С. С. Савкевичем и Т. Н. Соколовой (Савкевич, Попкова, 1973; Соколова, 1987), Б. Космовской-Церанович (Kosmowska-Ceranowicz, 1999) и авторами данной статьи (Мартиросян, 2012; Богдасаров, 2017) и отнесены к классу хрупких смол — ретинитов. В хетской (рр. Уголяк и Романиха, ур. Янтардах) и долганской свитах (р. Нижняя Агапа) наряду с ретинитами встречается другая разновидность хрупких смол — геданит. Последний сходен по внешнему виду и свойствам с геданитом с побережья Балтийского моря: имеет характерный геданитовый блеск. Есть единичные труды по исследованию ископаемых смол полуострова Таймыр с помощью ДТА (Соколова, 1987). Однако эти работы до сих пор являются единственными по ИС рассматриваемого района. Кроме того, исследование методом ИКС и ДТА ископаемых смол насоновской (р. Янгода), ледяной (р. Булун) и бегичевской (сс. Кресты, Жданиха) свит до сих пор не осуществлялось. Проявления ИС Югорского полуострова в устьях рр. Песчаной, Сопчаю, Черной, Амдермы, мысов Ярославле и Шпиндлер, озер Войты и Хардто, в Хайпудырской и Карской губах представлены в основном ретинитами.

Ископаемые смолы представляют собой сложную смесь терпенов и их производных, образовавшихся в ходе диагенетических процессов (Langenheim, 1969). В составе ИС преобладают дитерпеноиды (C₂₀) — основные компоненты смол и бальзамов

(Kong et al., 2022). При этом ИС обычно группируют на основе химического строения основных строительных блоков (мономерных соединений) и делят на пять классов. Геданит относят к классу Ib, который состоит, главным образом, из полимеров и сополимеров дитерпеновых карбоновых кислот лабданового типа, янтарную кислоту не содержит, что и придает ему свойство хрупкости. Ретинит относится к классу V и не имеет полимерной структуры (Streibl et al., 1976), обладая трициклическим углеродным скелетом дитерпеновых карбоновых кислот, таких как абиетиновая, изопимаровая и пимаровая. Янтарную кислоту также не содержит (Anderson, Creling, 1995; Langenheim, 2003).

Ботанические особенности. Источником ИС данного региона являлась растительность соответствующих эпох (в основном голосеменные подкласса хвойных), обладающая способностью к смолообразованию. Считается, что в северном полушарии эту роль могли выполнять представители трех семейств: *Araucariaceae*, *Cupressaceae* и *Pinaceae* (Langenheim, 1969). Смолистые выделения представляют собой органический материал, часто очень устойчивый к выветриванию и поэтому способный сохраняться в отложениях.

По данным газовой хромато-масс-спектрометрии, возможным ботаническим источником смол класса Ib (геданиты) являются хвойные семейства *Cupressaceae* или *Araucariaceae*. Считается, что смолы класса V (ретиниты) образуются из деревьев семейства *Pinaceae* (Seyfullah et al., 2018). На основе проведенных ранее исследований ИС (Seyfullah et al., 2018) можно высказать предположение о некотором сходстве состава живиц рода *Pinus*, подрода *Strobus* (*Haploxyylon*) со смолами группы ретинита. Заметим, что пыльца этой разновидности хвойных деревьев часто встречается при описании хвойных растительных остатков меловых отложений полуострова Таймыр.

СТРАТИГРАФИЯ НАХОДОК КАРСКО-ХАТАНГСКОГО СМОЛОНОСНОГО РАЙОНА

Таймырский полуостров. Общая характеристика разреза меловых отложений Западного и Восточного Таймыра приведена согласно работам В. Н. Сакса с соавторами (1957, 1959), а также в соответствии с корреляционной стратиграфической схемой по мезозою и кайнозою Средней Сибири (Решения 3-го... 1981; Государственная... 2009; Липенков и др., 2018). Датировка ИС обычно основывается на возрасте смолоносных отложений. Основные местонахождения ИС Таймырского полуострова показаны на рис. 1. В табл. 1 представлены литологические и ботанические характеристики вмещающих ИС отложений полуострова Таймыр.

В восточной его части (Хатангская впадина) ИС встречаются в обнажениях по берегам залива Байкура-Неру (западная часть оз. Таймыр) в огневской (K_{1og} , альб) свите (Марков, 1954); вдоль р. Хатанги, сс. Жданиха, Кресты (р. Котуй), р. Бедией и пос. Хатанга; на правом берегу Хатангской губы у пос. Сындаско в бегицевской (K_{1-bg} , альб—сеноман) свите; в бассейне р. Хеты и ее притоках (Булун, Ледяная, Малая Сабыда) в ледяной (K_{2ld} , турон—коньяк) свите, а также совместно с бурым углем в отложениях бассейна Хеты, в обнажениях на обоих берегах и в нижнем течении ее крупных притоков (Боганида, Боярка, Романиха, Котуй, Уголяк); в пос. Хатанга (Губина гора), Исаевский (р. Хета), урочище Янтардах (устье р. Маймечи), пос. Соколовский (р. Хета) в хетской (K_{2ht} , сантон) свите (Жерихин, Сукачева, 1973; Жерихин, 1978; Расницын, 1975; Головнева, 2012; Rasnitsyn et al., 2016; Липенков и др., 2018).

В западной части полуострова Таймыр (Усть-Енисейская впадина) ископаемые смолы встречаются в верхней части долганской свиты (K_{1-2dl} , поздний сеноман) в среднем течении р. Нижней Агапы (бассейн р. Пясины) (Сакс, Ронкина, 1957, Булынная и др., 1970; Савкевич, Попкова, 1973; Жерихин, 1978, Rasnitsyn et al,

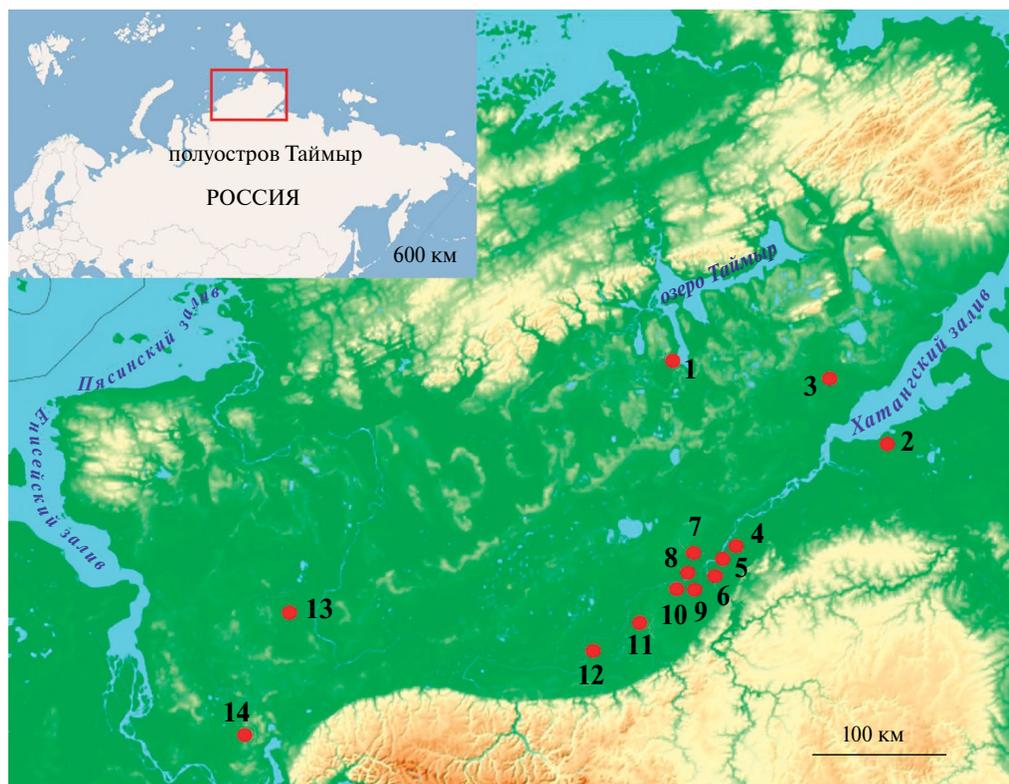


Рис. 1. Места находок ископаемых смол Хатангской и Усть-Енисейской впадин.

1. Залив Байкура-Неру (оз. Таймыр). 2. Хатангская губа. 3. Бедией. 4. Жданиха. 5. Губина гора. 6. Кресты. 7. Соколовский. 8. Уголяк. 9. Исаевский. 10. Булун. 11. Янтардах. 12. Романиха. 13. Янгода. 14. Нижняя Агапа.

Fig. 1. Locations of findings of fossil resins in Khatanga and Ust-Yenisei depressions.

2016), а также в угленосных отложениях насоновской свиты по р. Янгоде (К_{ms}, поздний турон — коньяк) (Александров, 1939; Булынникова и др., 1970; Решения 3-го... 1981).

Югорский полуостров. Наиболее значимые проявления ИС на полуострове встречаются в районе рр. Песчаной, Черной, Сопчаю, в районе мыса Ярославле. Мелкие пункты расположены в районе рр. Амдермы, Коротаихи, Кары, Хейяхи, Эбет, Черной, мыса Шпиндлер, оз. Войты (рис. 2). Многие из этих находок описаны в работах геологов АО «Поляргео» (Цыбульская, Крылов, 2011; Крылов, Юферова, 2013). Ископаемые смолы на Югорском полуострове концентрируются в глыбах меловых (?) песчаников и в виде рассыпных скоплений в рыхлых отложениях кайнозоя (Крылов, Юферова, 2013).

Для нашего исследования мы использовали ИС, найденные в районе пос. Амдерма (берег Карского моря) (из коллекции М. А. Богдасарова) и р. Песчаной, оз. Войты (из коллекции Н. П. Юшкина). В районе проявления Песчаное смолоносными являются серые разнородные пески с многочисленными тонкими линзами торфоподобного растительного материала (корни трав, стебли мха, семена растений, мелкие обломки древесины). По данным спорово-пыльцевого анализа, смолоносные и вмещающие их отложения характеризуются очень сложным смешанным составом

Таблица 1. Литологические и ботанические характеристики вмещающих ископаемые смолы отложений полуострова Таймыр
 Table 1. Lithological and botanical features of host sediments for fossil resins. Taymyr peninsula

Отдел	Ярус	Усть-Енисейская впадина		Хатангская впадина		
		Свита	Литология	Свита	Литология	Характерные семейства и роды хвойных остатков*
Верхний	Сантон	Насоновская	Ритмичное чередование алевроитов, глин, песков и глауконитовых песчаников	Хетская	Пески и алевроиты, прослой глины, угля, обилие растительного детрита, глауконит, сидерит	Pinaceae (<i>Pinus</i> sp. <i>Harporoxylon</i> , <i>Pinus Diploxylon</i> , <i>Cedrus</i> , <i>Picea</i> , <i>Abies</i> , <i>Larix</i>), Cupressaceae (<i>Taxodium</i>)
	Коньяк					
	Турон		—	Ледяная	Алевриты, глины, пески, песчаники, обилие растительного детрита, пласты углей, глауконит	Pinaceae (<i>Protoripicea</i> , <i>Pinus</i> sp. <i>Harporoxylon</i> , <i>Pinus</i> sect. <i>Paracembra</i>), Cupressaceae (<i>Taxodium</i> , <i>Sequoia</i>)
Сеноман	Долганская		Пески и песчаники глауконитовые с редкими прослоями алевролитов и глин, с маломощными линзами бурых углей	Бегичевская	Пески с прослоями и линзами песчаников и алевролитов, уголь, окаменевшая древесина, сидерит, пирит	Pinaceae (<i>Pinus</i> sp. <i>Harporoxylon</i> , <i>Podocarpoxylon gothani</i> Slop., <i>Podocarpoxylon</i> sp., <i>Coniferus</i> sp., <i>Protoripicea</i> , <i>Cedrus media</i> Sauer, <i>Sciadopitys</i>), Cupressaceae (<i>Taxodium</i> , <i>Cupressinoxylon</i> sp.)
						Pinaceae [<i>Cedrus</i> , <i>Pinus</i> sp. <i>Harporoxylon</i> , <i>Desmiorophyllum magnum</i> (Samyl.)], Cupressaceae (<i>Sequoia</i> sp.)
Нижний	Альб		—	Огневская	Пески, чередующиеся с глинами и алевроитами, прослой угля, обилие растительного детрита	

Примечание. Система — меловая. * — по данным: Сакс, Ронкина, 1959; Бондаренко, 1967; Булыничкова и др., 1970; Решения 3-го... 1981; Государственная... 2009; Головнева, 2012; Rasmitsyn et al., 2016.

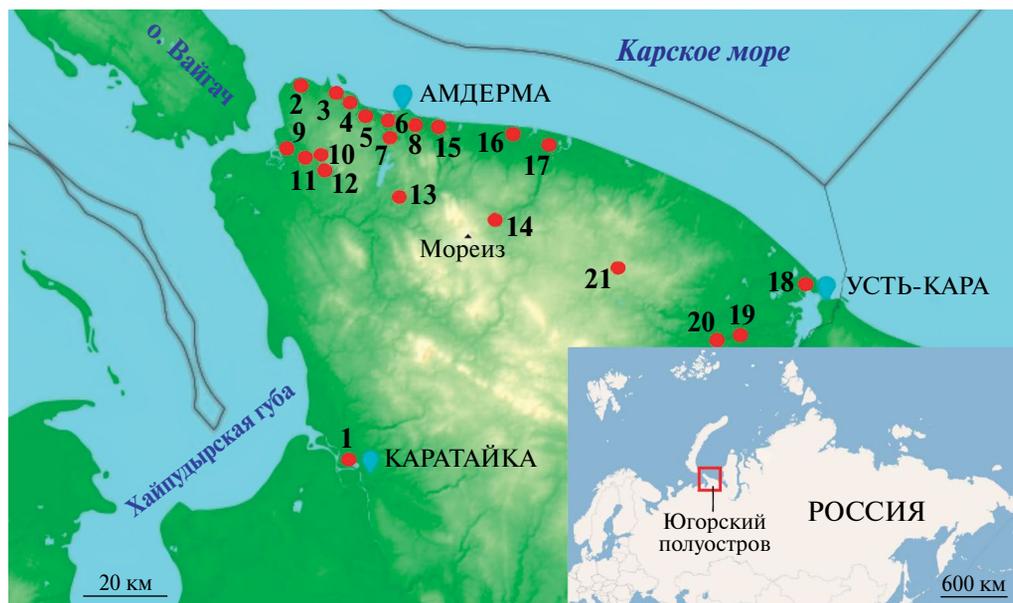


Рис. 2. Места находок ископаемых смол Югорского полуострова.

1. Устье р. Кортаахи. 2. Мыс Ярасала. 3. Пролив Морозова. 4. Мыс Скалистый. 5. Устье р. Юдесдьахи. 6. Карьеры у пос. Амдерма и оз. Войты. 7. Озеро Тоинто. 8. Река Песчаная. 9. Устье р. Черной. 10. Река Тарепатьяха. 11. Водораздел рр. Тарепатьяха и Б. Ою. 12. Озеро Хардто. 13. Гора Пеумтир. 14. Река Эбета. 15. Мыс Нгарка-Пэсяля. 16. Мыс Шпиндлер. 17. Река Лиуряха. 18. Устье р. Кары. 19. Нижнее течение р. Сопчаю. 20. Среднее течение р. Сопчаю, р. Хэйяха.

Fig. 2. Locations of findings of fossil resins in Yugorsky peninsula.

спор и пыльцы при сравнительно невысоком их общем содержании. Они представляют смесь юрских, меловых и кайнозойских форм, среди которых резко преобладают меловые. Это подтверждает предположение о меловом возрасте углей, с которыми генетически связаны ИС. В мезозойских формах мелового облика из хвойных встречаются пыльца *Picea*, *Cedrus* cf. *paclyderma* Sauer, *Pinus aequalis* (Naumova) Bolch, *Pagiophyllum* (?) (табл. 2) (Юшкин, 1973). На р. Сопчаю в песчанике, содержащем ИС, были встречены также споры и пыльца семейства *Pinaceae* и *Cupressaceae* (Цыбульская, Крылов, 2011). На оз. Войты россыпь ИС формируется в волноприбойной зоне на восточном и юго-западном берегу. Зерна вместе с обломками углефицированной древесины встречаются на поверхности прибрежного пляжа, куда они выносятся вместе с водорослями во время штормов, и в невысоком береговом валу. В кайнозойских песчаных отложениях ИС не были обнаружены. Вероятно, размываемая залежь находится под водой (Юшкин и др., 2006).

Таблица 2. Литологическая и ботаническая характеристика содержащих ископаемые смолы отложений Югорского полуострова

Table 2. Lithological and botanical features of host sediments for fossil resins. Yugorsky peninsula

Литология	Характерные семейства и роды хвойных остатков
Пески, глина, алевроиты, глауконит, обилие растительного детрита, прослой бурого угля	Pinaceae: <i>Picea</i> , <i>Cedrus</i> cf. <i>paclyderma</i> Sauer, <i>Pinus aequalis</i> (Naumova) Bolch., <i>Pagiophyllum</i> (?) Cupressaceae: <i>Taxodium</i>

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Инфракрасная спектроскопия. Объектами исследования являются ископаемые смолы полуостровов Таймыр и Югорский (табл. 3). Они обычно имеют размер от 5 до 15 мм и слегка округлые, уплощенные и удлинённые, иногда каплевидные формы. Многие из них имеют окисленную корку. Частично они совершенно прозрачные, частично — непрозрачные. Цвет от желтого до красного (рис. 3). ИС являются сложными рентгеноаморфными органическими веществами, в силу чего существуют значительные трудности при характеристике их структуры.

Таблица 3. Ископаемые смолы Карско-Хатангской субпровинции

Table 3. Fossil resins of Kara-Khatanga subprovince

Образец	Местонахождение	Внешний вид	Возраст	Разновидность по ИКС
<i>Югорский полуостров</i>				
АБ-045	Карьер у пос. Амдерма	Оранжево-желтый, прозрачный	?	Ретиниты
АБ-046		Лимонно-желтый		
АБ-047		Желтый		
АБ-048		Костяной		
АБ-049		Темно-бурый		
НПЮ-1*	Река Песчаная (17.5 км выше устья р. Песчаной и в 25 км к ЮВ от пос. Амдерма)	Соломенно-желтый		Геданиты
НПЮ-2*	Озеро Войты	Желтый		
<i>Таймырский полуостров</i>				
МБ-021	Урочище Янтардах (3 км выше устья р. Маймечи, притока р. Хеты)	Желтый	Коньяк–сантон, K_2ht	Геданиты
МБ-010	Река Нижняя Агапа		Сеноман, $K_{1-2}dl$	
МБ-007	Село Жданиха (р. Хатанга)		Альб–сеноман $K_{1-2}bg$	
МБ-004	Залив Байкура-Неру (юж. берег оз. Таймыр)		Альб, K_{1og}	Ретиниты
МБ-013	Река Романиха (правый приток р. Хеты)		Коньяк–сантон, K_2ht	
МБ-019	Река Уголяк		Коньяк–сантон, K_2ht	
РМ-1**	Река Янгода (правый приток р. Агапы)		Поздний турон, K_2ns	
МБ-005	Река Булун правый приток р. Хеты)		Турон–коньяк, K_2ld	
МБ-006	Село Кресты		Альб–сеноман, $K_{1-2}bg$	

Примечание. * Из коллекции Н. П. Юшкина; ** из коллекции М. Рогова.

Одним из методов, отражающих тонкие структурные особенности ИС (молекулярный состав и соотношение различных функциональных групп) является метод инфракрасной спектроскопии. ИК-спектр ИС представляет собой своего рода отпечаток пальца с полосами поглощения, отражающими основные химические компоненты, которые можно сравнить, чтобы показать сходство или различие этих

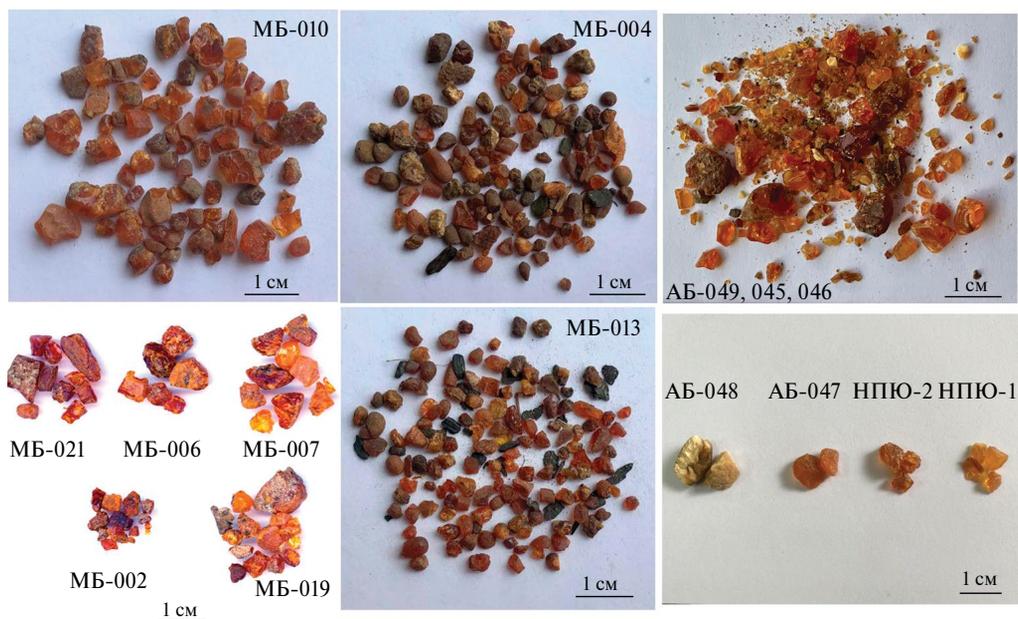


Рис. 3. Ископаемые смолы полуостровов Таймыр и Югорский.
 Fig. 3. Fossil resins from Taymyr and Yugorsky peninsulas regions.

компонентов между смолами. Химический «отпечаток» смол может дать представление о путях их окаменения, на которые влияют первичные условия окружающей среды (биodeградация, температура, гидрорежим) и старение (низкомолекулярные компоненты со временем разлагаются, а высокомолекулярные соединения подвергаются трансформации).

Было доказано, что в процессе созревания основными превращениями, влияющими на химическую структуру смолы, являются полимеризация и потеря летучих компонентов (Nissenbaum, Yaker, 1995). ИК-спектры поглощения изученных образцов смол получены в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар). Образцы предварительно перетерли с бромидом калия, с помощью пресса изготавливали таблетки, которые исследовали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-801» фирмы «Люмэкс-Сибирь» (Россия) в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} , с числом сканирований 32. Оптическую плотность полос D определяли методом базисных линий по высоте пиков. Оптическая плотность — это безразмерная величина, равная десятичному логарифму отношения потока излучения F_0 , падающего на слой вещества, к потоку прошедшего излучения F , ослабленного в результате поглощения и рассеяния: $D = \lg(F / F_0)$. Расшифровку ИК-спектров проводили, ссылаясь на результаты подобных исследований (Kosmowska-Ceranowicz, 1999; Pagacz et al., 2020; Natkaniec-Nowak et al., 2023). В табл. 4 представлена расшифровка значений характеристических частот.

Дифференциально-термический анализ. К числу свойств, структурно-чувствительных к особенностям молекулярного состава ИС относятся их теплофизические свойства. ДТА природных смол может обеспечить альтернативный подход к изучению процессов их созревания. Результаты предыдущих исследований ИС методом ДТА позволили сделать ряд интересных выводов.

Таблица 4. Характеристика полос поглощения различных функциональных групп**Table 4.** Features of absorption bands for different functional groups

Частота, см ⁻¹	Характеристика полос поглощения
3644—3200	Валентные колебания связанной ОН в фенольных, спиртовых и карбоксильных группах
2940—2960	Валентные симметричные колебания групп CH ₃
2850 и 2930	Валентные симметричные колебания групп CH ₂
1722—1736	Валентные колебания С=О в эфирах, >C=C-OOR
1700—1710	Валентные колебания С=О карбоновых кислот
1640—1645	Валентные колебания ненасыщенных связей С=C типа R ₁ HC=CHR ₂ в терпеноидах
1500—1600	Валентные колебания ароматических С=C связей
1460—1465	Симметричные деформационные колебания CH ₂ групп
1452—1458	Антисимметричные деформационные колебания групп CH ₃
1377—1385	Симметричные деформационные колебания групп -C-(CH ₃) ₂ абиетиновой кислоты
1250—1230	Валентные колебания С-О карбоновых кислот
1160—1180	Валентные колебания С-О в сложных эфирах и деформационные колебания ОН в карбоксильных кислотах
1085—1087	Симметричные валентные колебания С-О-С связей циклических эфиров
1026—1030	Может объясняться несколькими перекрывающимися полосами колебаний связей С-О в фенольных гидроксилах и S=O в сульфоксидных группах
977—955	Деформационные ассиметричные колебания групп R ₁ HC=CHR ₂ с трансконфигурацией относительно двойной связи
888	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н в экзоциклической ненасыщенной связи >C=CH ₂ в терпеноидах
792	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н в соединениях типа R ₁ R ₂ C=CHR ₃ сесквитерпенов

Было высказано предположение, что термический анализ может помочь в определении возраста смолы, описывая изменения в структуре и составе смол как функцию их «зрелости» в зависимости от возраста и термической истории (Ragazzi et al., 2003). Другие авторы (Jablonski et al., 1999; Pagacz et al., 2020; Garcia-Valles et al., 2023) показали, что возраст и степень зрелости смолы могут коррелировать с экзотермическими эффектами и теплофизическими свойствами (температурой размягчения и стеклования). В нашей работе термическое поведение порошковых материалов ИС анализировали на дериватографе Q-1500. Образцы массой около 25—30 мг нагревали в платиновых тиглях от 25 до 1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Измерения повторяли дважды для каждого образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Инфракрасная спектроскопия. Из теоретических основ ИКС известно, что интенсивность полос в ИК-спектре зависит от содержания соответствующей функциональной группы. Таким образом, оценка относительной интенсивности полос поглощения (или оптической плотности) каждой группы позволяет судить об их соотношении. Основные изменения в составе функциональных групп были рассчитаны методом базисных линий по оптической плотности полос *D* (табл. 5). Сравнение инфракрасных спектров изученных ископаемых смол показывает, что они дают очень схожие ИК-спектры (рис. 4). Это сходство отражает их общее хвойное происхождение.

Таблица 5. Содержание химических групп в молекулярном составе ископаемых смол полуостровов Югорский и Таймыр**Table 5.** Contents of chemical groups in the molecular composition of fossil resins from Yugorsky and Taymyr peninsula regions

Содержание химических групп, волновое число, см ⁻¹										
Образец	Возраст	ОН-3490	Алифатические группы*	C=O κ/ C=O ε 1700/1730	C=C аром 1600	C-O κ/ C-O ε 1250/1160	C-O 1085	S-O 1035	>C=CH ₂ 888	R ₁ R ₂ C=CHR ₃ 792
<i>Полуостров Таймыр</i>										
Геданиты										
МБ-021	Коньяк-сантон	0.60	6.48	1.54/1.15	0.53	0.82/0.78	0.44	0.60	0.20	0.20
МБ-010	Сеноман	0.61	6.90	1.88/0.75	0.26	1.09/1.04	0.50	0.97	0.23	0.20
МБ-007	Альб-сеноман	0.70	7.10	1.26/0.73	0.26	0.80/0.73	0.51	0.60	0.23	0.17
МБ-004	Альб	0.60	5.40	1.13/0.82	0.14	0.55/0.52	0.58	0.39	0.24	0.11
Ретиниты										
МБ-013	Коньяк-сантон	0.47	4.60	0.75/0.67	0.17	0.34/0.32	-	0.28	0.09	0.05
МБ-019	Коньяк-сантон	0.47	4.90	0.79/0.57	0.15	0.38/0.35		0.31	0.13	0.06
РМ-1	Поздний турон	0.46	4.84	0.81/0.55	0.14	0.40/0.37		0.32	0.12	0.07
МБ-005	Турон-коньяк	0.48	4.78	1.00/0.47	0.13	0.42/0.40		0.30	0.10	0.06
МБ-006	Альб-сеноман	0.38	5.19	0.94/0.42	0.11	0.51/0.47		0.37	0.14	0.08
<i>Югорский полуостров</i>										
Геданиты										
НПЮ-1	-	0.23	5.40	0.50/0.49	0.14	0.49/0.45	0.25	0.30	0.20	0.10
НПЮ-2		0.35	5.72	0.49/0.47		0.51/0.46	0.40	0.61	0.26	0.11
Ретиниты										
АБ-045	-	0.23	3.70	0.42/0.35	0.10	0.20/0.20	-	0.20	0.15	0.07
АБ-046		0.32	4.44	0.47/0.42		0.26/0.25		0.22	0.14	0.09
АБ-047		0.21	4.07	0.45/0.36	0.11	0.20/0.20		0.16	0.15	0.08
АБ-048		0.29	4.40	0.47/0.38	0.13	0.21/0.20		0.16	0.14	
АБ-049		0.21	4.50	0.48/0.42	0.11	0.20/0.21		0.22		0.09

Тем не менее в спектрах существуют различия в положении и интенсивности специфических полос поглощения, которые могут быть использованы для диагностики и установления видов смол. Эти тонкие спектроскопические различия отражают прежде всего вариации в строении терпеноидных структур. Спектры обособляются на две группы, отличающиеся интенсивностью некоторых полос. Первая группа (МБ-021, 010, 007, НПЮ-1, НПЮ-2) по спектральным признакам близка к геданиту, вторая (МБ-013, 019, 005, 006, 004, РМ-1, АБ-045, АБ-046, АБ-047, АБ-048, АБ-049) — к ретиниту.

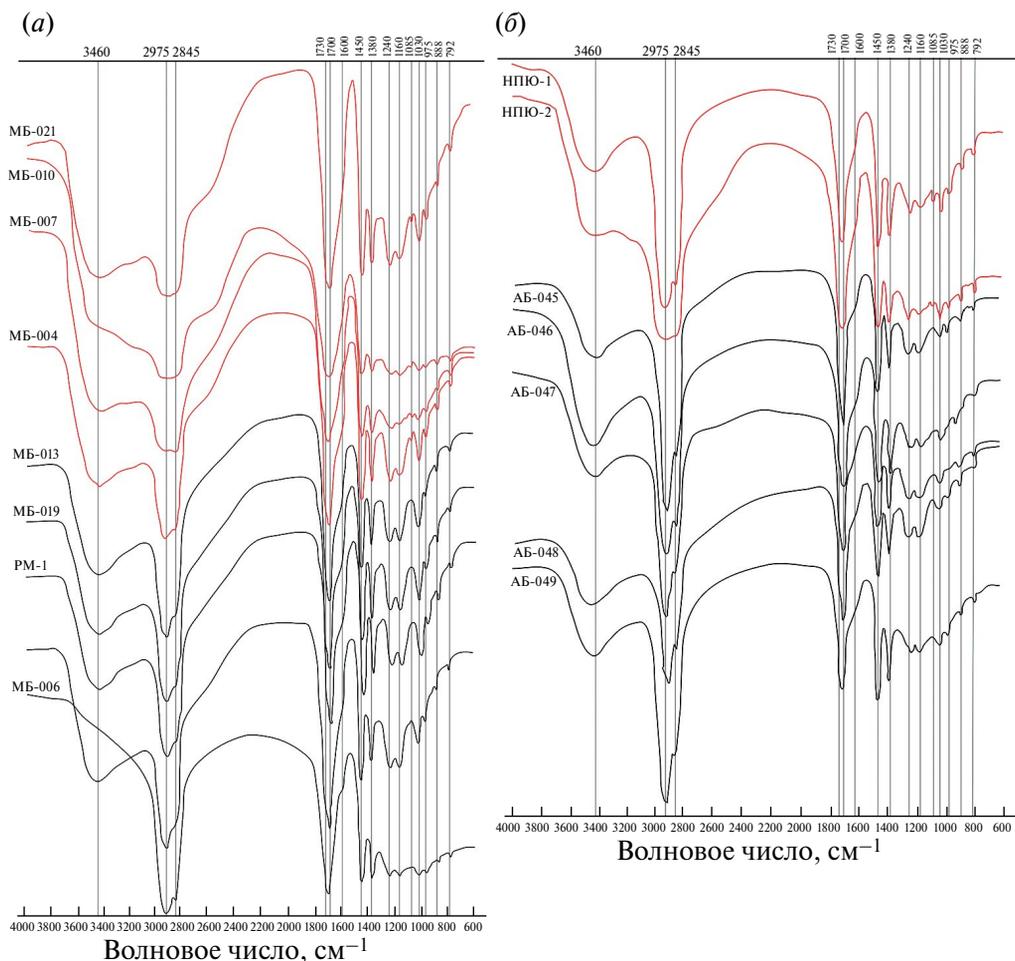


Рис. 4. ИК-спектры ископаемых смол: *a* — полуострова Таймыр, *б* — Югорского полуострова. Красные линии — спектры геданитов, черные линии — спектры ретинитов.

Fig. 4. IR spectra for fossil resins: *a* — Taymyr peninsula, *б* — Yugorsky peninsula. Gedanite spectra mark red, retinite spectra mark black.

Геданиты и ретиниты имеют различия в химическом составе и структуре, что отражается на спектрах поглощения. ИК-спектры образцов геданита отличаются большей интенсивностью полос поглощения алифатических, гетеросодержащих и ароматических групп. Большее содержание алифатических групп в геданитах может указывать на наличие более длинных или разветвленных алифатических цепей в их структуре (Lin, Ritz, 1993). Для ретинитов наблюдается одинаковая интенсивность полос 1250 и 1160 cm^{-1} , в то время как для геданитов отмечается их разное отношение, с максимумом у полосы 1250 cm^{-1} (Мартиросян, 2012). Отсутствие полосы поглощения 1085 cm^{-1} в ретинитах и наличие таковой в геданитах, также свидетельствует о различиях в их химическом составе.

Заметим, что полосы 1730 и 1700 cm^{-1} , 1250 и 1160 cm^{-1} , связанные с карбонильными и карбоксильными растяжениями в сложных эфирах и карбоновых кислотах, могут использоваться для оценки степени окисления, но не могут быть использованы

в качестве индикатора зрелости, поскольку соотношение карбонильных групп связано не только с процессом созревания, но и с ботаническим происхождением смол и процессами предзахороненного окисления, вызванными, например, воздействием солнечного света или процессами изменения в мелководных лагунных водах. По соотношению данных групп в эфирах и карбоновых кислотах геданиты являются более окисленными по сравнению с ретинитами.

На примере ископаемых смол Таймырского полуострова показано, что их молекулярный состав со временем (с сантона по альб) меняется, но незначительно, что подчеркивает устойчивость смол в условиях диагенеза. Сочетание литологических и локальных гидродинамических условий осадочных пород, где встречаются ископаемые смолы, является фактором, оказывающим непосредственное влияние на окислительно-восстановительные условия захоронения ископаемых смол. Вмещающие породы (глины, песчаные отложения) и застойные воды с низким содержанием растворенного кислорода, играют важную роль в сохранении ископаемых смол и оказывают влияние на их химическую характеристику. Низкое содержание кислорода создает условия для минимальной окислительной деградации смол, что способствует их сохранности на протяжении длительного периода времени.

Наблюдаются различия в механизмах химической трансформации для геданитов и ретинитов с течением времени (табл. 5).

Для ретинитов (образованных из дитерпенов абитанового и пимаранового ряда и не имеющих полимерной структуры) структурные изменения заметны по незначительному увеличению интенсивности поглощения полос насыщенных (алифатических) и ненасыщенных углеводородов ($R_1R_2C=CHR_3$, $>C=CH_2$), а также кислородсодержащих групп. Ненасыщенные углеводороды, в том числе экзометиленовые связи, образуются при дегидрировании терпенов.

Анаэробные условия захоронения ископаемых смол защищают нестабильные экзометиленовые связи от быстрого окисления, позволяя им накапливаться. Насыщенные углеводороды за счет реакций изомеризации образуют, видимо, разветвленные изомеры, которые более термодинамически стабильны. Хотя в анаэробных условиях захоронения ископаемой смолы окисление подавлено, незначительное увеличение кислородсодержащих групп можно объяснить внутримолекулярными перегруппировками (изомеризацией), где некоторые из этих изомеров стабилизируются именно кислородными группами. Кроме того, в присутствии воды (отложения, где встречаются изученные смолы имеют лагунно-морское происхождение) сложнэфирные связи могут медленно гидролизироваться, образуя карбоновые кислоты и спирты. Таким образом, накопление указанных групп отражает специфическую стадию «созревания» ископаемой смолы (ретинита) в течение длительных промежутков времени.

В то же время для геданитов (образованных из дитерпенов лабданового ряда и имеющих полимерный каркас) можно наблюдать обратную динамику изменения содержания этих функциональных групп. Кислородсодержащие группы теряются за счет реакций декарбокислирования и дегидратации. Насыщенные алифатические и ненасыщенные связи (например, $R_1R_2C=CHR_3$) также незначительно уменьшаются за счет образования новых циклических структур полимерной матрицы. При этом для геданитов содержание экзометиленовых групп $>C=CH_2$ практически одинаково вне зависимости от возраста.

Общим для ретинитов и геданитов является уменьшение ароматической составляющей от более молодых к более зрелым ИС. С течением времени так или иначе ароматические соединения подвергаются медленному окислению с образованием преимущественно карбонильных соединений ($-COOH$). Это мы можем наблюдать

в случае ретинитов, у которых содержание данных групп понемногу увеличивается. У геданитов, имеющих в своем строении полимерный лабдановый скелет, образующиеся карбоксильные группы в результате разрушения ароматических групп трансформируются, активно участвуя в создании полимерного каркаса через реакции этерификации с формированием эфирных связей $C-O-C$ (1085 см^{-1}), содержание которой постепенно увеличивается (табл. 5). Образующиеся связи, вероятно, являются ключевыми «сшивками» в полимерной цепи.

Тем не менее, несмотря на разное поведение при созревании ископаемых смол, химическое воздействие среды на живицу разных семейств хвойных, приводящее к их фоссилизации, проходило при одинаковых условиях, а именно в анаэробной среде заболоченных почв и торфяников, что подтверждается видовым составом растений и насекомых (Жерихин, 1978; Головнева, 2012; Юшкин, 1973), указывающих на обширную заболоченную среду хвойного леса того времени на полуостровах Таймыр и Югорский. В результате образовались ископаемые смолы с похожими свойствами (хрупкость, плотность, твердость по Моосу), но разной химической составляющей.

Сравнительный анализ ИК-спектров ископаемых смол с полуостровов Югорского и Таймырского имеет несколько аспектов. Во-первых, он позволяет провести их предварительное стратиграфическое сопоставление. Геданиты Югорского полуострова очень схожи с таковыми Таймыра из огневской свиты (альб), а ретиниты — с ретинитами из бегичевской свиты (альб—сеноман). Это может свидетельствовать о сходстве их исходного растительного материала. Во-вторых, меньшая окисленность геданитов и ретинитов с Югорского полуострова (карбонильные и карбоксильные группы 1730 и 1700 см^{-1} , 1250 и 1160 см^{-1}) может указывать на разные условия диagenеза, при которых формировались эти смолы. В частности, это может свидетельствовать о слабом окислительном режиме. Различия в степени окисления могут также подразумевать отличие в палеоклиматических условиях.

Дифференциально-термический анализ. Кривые ДТА изученных ископаемых смол демонстрируют явления, отражающие лишь общие черты их термических характеристик (например, эндотермичность для процессов испарения и экзотермические сигналы для реакций разложения). Такое поведение не так уж нетипично для такого многокомпонентного природного продукта, как ИС. Однако кривые ДТА позволяют выявить некоторые различия (табл. 6). Деградация ИС в окислительной атмосфере представляет собой многоступенчатый процесс (рис. 5).

Разложение ИС проходит в основном в четыре этапа. Первый — экзотермическое явление слабое и широкое, оно наблюдается для геданитов между 20 и $140\text{—}170\text{ °C}$ и для ретинитов между 20 и $120\text{—}140\text{ °C}$ и объясняется процессами испарения воды, летучих компонентов и низкомолекулярных соединений (Feist et al., 2007).

Второй этап, отвечающий плавлению ИС, начинается у геданитов при $140\text{—}170\text{ °C}$, заканчивается при температуре $280\text{—}260\text{ °C}$, а у ретинитов — при $120\text{—}140\text{ °C}$ и заканчивается при $190\text{—}300\text{ °C}$; ему соответствует прямой участок на кривой ДТА. Низкая температура начала второго эффекта у ретинитов по сравнению с геданитами объясняется гораздо меньшей степенью полимеризации их структуры. На кривой нагревания ретинитов выше 180 °C наблюдается небольшой экзотермический подъем, обусловленный процессом дальнейшего окисления смоляных кислот типа абиетана с образованием сложных эфиров и их выгорания. Попутно, вероятно, происходят структурные перестройки, приводящие к изменению химического состава смоляных кислот с увеличением доли абиетиновой кислоты, которая при нагревании диспропорционирует с необратимым образованием дегидро- и дигидроабиетиновых кислот (Полежаева, Тарасова, 2008).

Таблица 6. Температурные характеристики (ДТА) ископаемых смол полуострова Таймыр**Table 6.** DTA temperature of fossil resins from Taumyr peninsula

Образец, возраст	$T_{\text{ДТА}}, ^\circ\text{C}$, этап			
	I	II	III	IV (max)
<i>Таймырский полуостров</i>				
Геданиты				
МБ-021, коньяк–сантон	20–140	140–260	338–470	470–580 (540)
МБ-010, сеноман	20–170	170–240	310–460	460–570 (520)
МБ-007, альб–сеноман	20–140	140–180	310–460	460–560 (519)
МБ-004, альб	20–140	140–190	300–455	455–540 (495)
Ретиниты				
МБ-019, коньяк–сантон	20–130	130–300	310–490	490–600 (530)
МБ-013, коньяк–сантон	20–120	120–300	310–460	460–550 (525)
МБ-005, сеноман–турон	20–140	140–260	330–470	450–550 (520)
МБ-006, альб–сеноман	20–120	120–190	290–460	460–570 (520)
Югорский полуостров				
Геданиты				
НПЮ-1	20–150	150–260	330–440	460–530 (500)
НПЮ-2	20–120	120–230	300–420	460–540 (500)
Ретиниты				
АБ-045	20–120	120–186	300–440	440–545 (520)
АБ-046	20–120	120–170	300–460	460–550 (518)
АБ-047	20–120	120–175	290–440	460–560 (520)
АБ-048	20–120	120–170	290–460	460–550 (515)
АБ-049	20–120	120–184	300–420	460–530 (510)

ДТА-кривые изучаемых ИС показывают разное термическое поведение для геданитов и ретинитов на третьем этапе разложения. Это может быть связано с различием в химическом составе изучаемых ископаемых смол. У геданитов, основанных преимущественно на полимерах лабданоидных карбоновых кислот, в диапазоне 300–470 °С наблюдается несколько экзотермических пиков, которые могут быть связаны с их диспропорционированием, а также со сложными реакциями разложения. Напротив, для ретинитов, содержащих в основном неполимерные структурные компоненты, в первую очередь абиетаны и пимараны, в данной температурной области наблюдается несколько эндотермических пиков. На данном этапе, вероятно, происходит кипение образующегося расплава и испарение выделяющихся газообразных продуктов. Известно, что при температуре 300–310 °С абиетиновая кислота образует ретен — ароматический углеводород алкилпроизводное фенантрена, который кипит при 340 °С.

Только для образцов геданита (МБ-021) и ретинитов (МБ-005, АБ-045) наблюдается обратная картина термического поведения на этом этапе. Такое поведение наблюдалось ранее и для других хрупких ископаемых смол (Мартirosян, 2012), что можно связать с химическим составом исходной живицы.

Ранее было показано, что даже смолы, полученные от одного и того же вида в одной и той же среде обитания, имеют естественные (внутривидовые) химические различия (Seyfullah et al., 2018). Заключительный (четвертый) этап, связанный с горением, наблюдается при 440–600 °С с максимумом при 495–540 °С. Он протекает в одну широкую ступень, что хорошо согласуется с некоторыми литературными данными

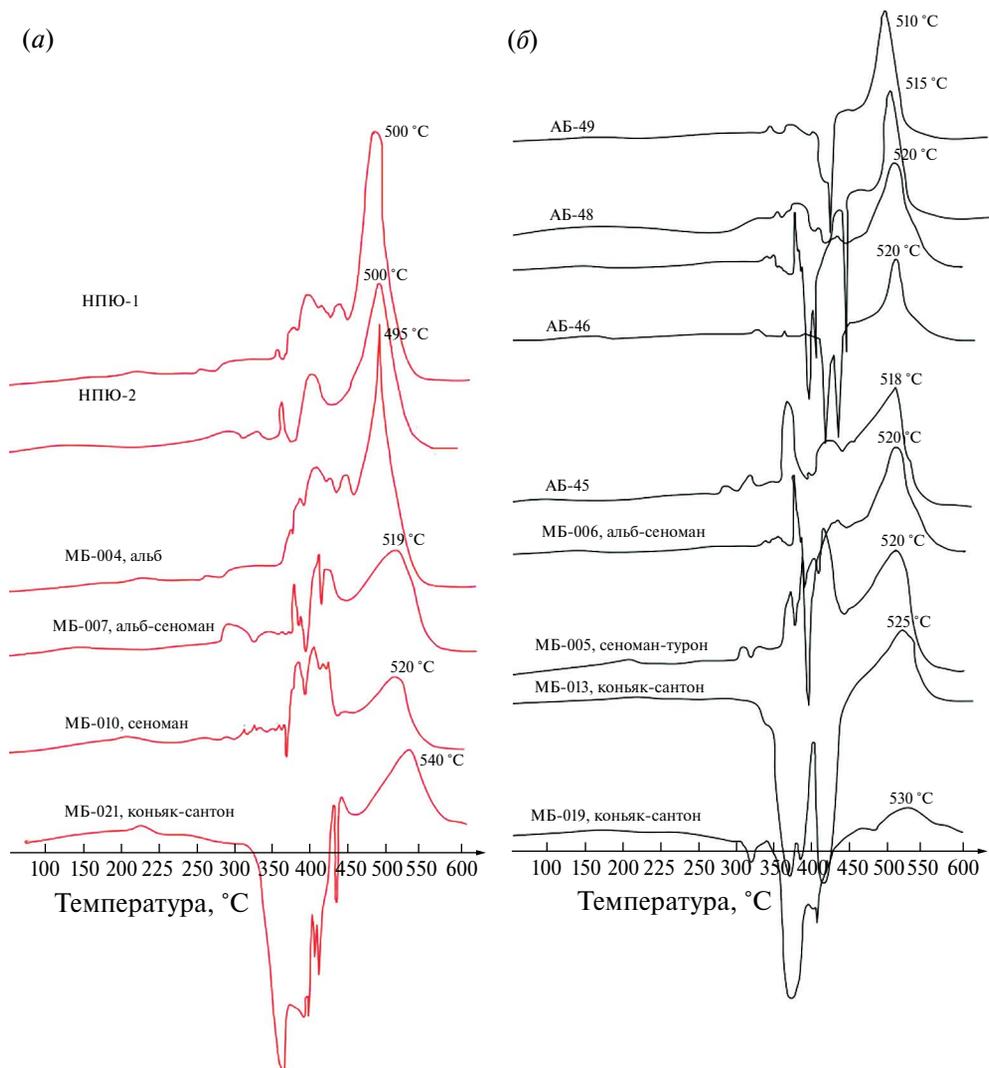


Рис. 5. ДТА-кривые ископаемых смол полуостров Таймыр и Югорский: *а* — геданиты, *б* — ретиниты.
Fig. 5. DTA spectra for fossil resins from Taymyr and Yugorsky peninsula regions: *a* — gedanite, *b* — retinite.

(Lühr, 2004). Широкий сигнал указывает на то, что процесс разложения протекает по относительно медленным реакциям.

Данные ДТА (табл. 6) ископаемых смол Таймырского полуострова показали, что нет прямой корреляции между возрастом смолы и ее термическим поведением. Однако замечено, что самый зрелый образец ископаемой смолы из огневской свиты (альб) демонстрирует наибольшую интенсивность экзотермического эффекта и меньший температурный максимум по сравнению с более молодыми смолами из хетской свиты (коньяк—сантон), имеющими низкую интенсивность экзотермического пика, но больший температурный максимум на последнем этапе разложения. Процессы созревания изученных ИС отражаются в увеличении интенсивности и смещении положения экзотермического пика ДТА на последнем этапе разложения

в сторону более низких температур. Эти данные коррелируют с данными ИКС, где ископаемая смола, содержащая больше алифатической и меньше ароматической составляющих, имеет большую интенсивность выгорания и меньший температурный максимум.

В итоге положение пика ДТА четвертого этапа разложения можно использовать для оценки степени зрелости смолы. Это позволяет предположить, что ИС с Югорского полуострова, имея высокую интенсивность и низкое значение последнего температурного максимума, характеризуется более высокой степенью зрелости. Геданиты схожи с таковыми из огневской свиты (альб), а ретиниты — из бегичевской свиты (альб–сеноман).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено сравнительное исследование преобразования молекулярного состава (по данным инфракрасной спектроскопии) и термических свойств ИС Таймырского и Югорского полуостровов, что является важными для понимания процессов их образования и изменения. Обсуждены ИК-спектроскопические, термические и ботанические данные меловых (?) ИС, встречающихся в угленосных отложениях огневской (альб), бегичевской (альб–сеноман), ледяной (турон–коньяк) и хетской (коньяк–сантон) свит. Среди последних исследование ИС ледяной (р. Булун) и бегичевской (сс. Кресты, Жданиха) свит проведено впервые.

Результаты работ, проведенных с помощью ИКС, показали, что ИС представлены в основном хрупкими смолами — ретинитами. При этом совместно с ними также может встречаться геданит. Установлено, что помимо ранее известных находок геданита в хетской (Янтардах) свите, он встречается также в огневской (оз. Байкура-Неру) и бегичевской (с. Жданиха, р. Хатанга) свитах. Кроме того, геданит встречается и на Югорском полуострове. Это обстоятельство интересно тем, что на севере Евразии геданит до сих пор был известен в основном лишь в палеогеновых отложениях Балтики, где он встречается в небольшом количестве совместно с сукцинитом. Это обстоятельство указывает на его значительно более широкое распространение, чем считалось ранее.

На основании полученных ИК-спектроскопических данных ИС обоих полуостровов сделаны выводы об особенностях молекулярного состава геданитов и ретинитов. Геданиты по сравнению с ретинитами содержат в своем составе больше кислородсодержащих соединений (карбоновых кислот, спиртов и эфиров) и алифатических и ароматических углеводородов. Это можно объяснить разным ботаническим происхождением (т. е. изначально живица могла содержать больше таких компонентов), особенностями их химической структуры, различным воздействием на ИС геохимической обстановки. У смол на основе лабдана (геданиты) из-за диагенетических процессов часть терпенов подвергается процессам перекрестного сшивания, образуя полимерно-решетчатую структуру, которая очень устойчива к разрушению. В то же время смолы со скелетными структурами пимарана и абиетана (ретиниты) не обладают функциональными группами, необходимыми для образования стабильных полимеров, поэтому они склонны к разрушению и потере различных структурных компонентов.

Ископаемые смолы полуострова Таймыр являются уникальными находками, поскольку встречаются на данной территории с альба по сантон. Это позволяет проследить изменения состава их функциональных групп, который сохраняется на протяжении миллионов лет (меняется только интенсивность поглощения различных функциональных групп, что несомненно указывает на преобразование терпеноидных структур, составляющих химическую основу ископаемых смол). Однако

в масштабах такого широкого временного интервала эти изменения можно считать незначительными, что подтверждает предположение о том, что смолы могут противостоять химическим изменениям в геологических временных масштабах.

Установлены различия в динамике изменений содержания функциональных групп ретинитов и геданитов Таймыра в течение геологического времени. Структурные изменения для ретинитов (от сантона до альба) заметны по увеличению интенсивности поглощения полос насыщенных (алифатических) и ненасыщенных углеводородов, а также кислородсодержащих групп. В то же время у геданитов можно наблюдать обратную динамику изменения содержания этих функциональных групп. Общим для них является незначительная потеря ароматических групп.

Не обнаружена прямая корреляция между возрастом ископаемой смолы и ее термической стабильностью. Тем не менее положение пика ДТА четвертого этапа разложения смол может быть использовано в качестве косвенного показателя степени их зрелости/созревания. Степень зрелости ископаемых смол (ретинитов и геданитов) можно оценивать как по данным термического анализа (положение последнего пика ДТА), так и по изменениям в содержании ароматических и алифатических функциональных групп, выявляемых методом ИК-спектроскопии. Так, образцы ископаемой смолы, содержащие больше алифатической и меньше ароматической составляющих, имеют большую интенсивность выгорания и меньший температурный максимум.

На основе полученных данных можно сделать предположение, что геданиты Югорского полуострова очень схожи с таковыми Таймырского полуострова из огневской свиты (альб), а ретиниты — с ретинитами из бегичевской свиты (альб—сеноман). Полученные результаты подтверждают данные о том, что в пределах коренных выходов докембрийских пород Амдерминского блока обнажаются раннемеловые породы. Это также может свидетельствовать о схожести их исходного растительного материала. Таким образом, ИС Таймырского полуострова могут быть использованы в качестве косвенных референсных образцов для стратиграфических сопоставлений.

Анализ информации по хвойным растительным остаткам в пределах полуострова Таймыр (см. табл. 1), а также на Югорском полуострове (см. табл. 2) позволил подтвердить, что пыльца семейств *Pinaceae* и *Cupressaceae* действительно может являться основным ботаническим источником образования таких ИС как ретинит и геданит соответственно. Причем частая встречаемость пыльцы из семейства *Pinaceae* рода *Pinus* sp. подрода *Haploxylon* во всех изученных свитах в определенной степени указывает на то, что на полуострове Таймыр она могла являться источником живицы, превращения которой привели к образованию ретинита, как наиболее часто встречаемой разновидности ископаемой смолы на данной территории.

Таким образом, ретинит и геданит — разновидности ископаемых смол, имеющие различный ботанический источник, что сказывается на их химическом составе. Заметим, что остатки пыльцы представителей семейства *Araucariaceae* не были найдены в приведенных выше отложениях, поэтому предположения, что данное семейство могло быть источником таких ископаемых смол как геданиты, до конца не обоснованы. Для однозначного определения ботанического источника данных ископаемых смол необходимы дальнейшие исследования.

Молекулярная характеристика ископаемых смол будет оставаться основным направлением их исследований в обозримом будущем, поскольку изучение молекулярного состава и свойств ИС может помочь более глубоко понять их устойчивость и изменчивость в различных геологических условиях, что в свою очередь принесет новые знания о процессах, происходящих в земной коре на протяжении миллионов лет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Александров Д. К. Мезозой низовьев реки Енисей // Труды Арктического института. **1939**. Т. 121. С. 43—46.

Богдасаров М. А. Стратиграфия находок ископаемых смол Сибири и Дальнего Востока // Известия вузов. Геология и разведка. **2006**. № 5. С. 34—37.

Богдасаров М. А. Янтарь и другие ископаемые смолы Евразии. Брест: БрГУ, **2017**. С. 50—86.

Бондаренко Н. М. Споры и пыльца верхнемеловых отложений Хатангской впадины // Ученые записки НИИГА. Палеонтология и биостратиграфия. **1967**. Вып. 19. С. 81—98.

Булъникова А. А., Байбародских Н. И., Вахитов Ф. Ф., Колокольцева Е. П. К стратиграфии верхнемеловых отложений северо-восточной части Западно-Сибирской низменности // Геология и геофизика. **1970**. № 7. С. 25—32.

Головнева Л. Б. Позднемеловая флора хатангской впадины (Северная Сибирь) // Палеоботаника. **2012**. Т. 3. С. 32—61.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Таймырско Североземельская. Лист S48 — оз. Таймыр (восточная часть). Объяснительная записка. СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ, **2009**. 253 с.

Емельянцева Т. М. Геологические исследования в районе рек Хеты, Хатанги и Таймырского полуострова в 1935—1936 гг. / Геологические исследования Нордвик-Хатангского района и Таймырского полуострова по работам 1933—1936 годов. М.: Главсевморпути, **1939**. С. 41—74.

Жерихин В. В. Развитие и смена меловых и кайнозойских фаунистических комплексов (трайские и хелицеровые). М.: Наука, **1978**. 200 с.

Жерихин В. В., Сукачева И. Д. О меловых насекомоносных «янтарях» (ретинитах) Севера Сибири / Доклады на 24-м Ежегодном чтении памяти Н. А. Холодковского. Вопросы палеонтологии насекомых. Л.: Наука, **1973**. С. 3—48.

Крылов А. В., Калугин П. С. Югорские и Канинские хрупкие смолы (ретиниты) — новый вид ювелирного сырья из кайнозойских отложений западной части Российской Арктики // Рельеф и четвертичные образования Арктики, Субарктики и Северо-Запада России. **2019**. Вып. 6. С. 94—107.

Крылов А. В., Юферова Е. А. Югорская субпровинция янтаря / Балтийский янтарь // Наука. Культура. Экономика. **2013**. Вып. 3. С. 7—13.

Липенков Г. В., Мащак М. С., Кириченко В. Т. и др. Государственная геологическая карта РФ. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Сер. Норильская. Лист R-47 — Хета. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, **2018**. 464 с.

Марков Ф. Г. Стратиграфия палеозойских отложений Таймырского полуострова // Труды НИИ геологии Арктики. Т. 69. Л., М.: Водтрансиздат, **1954**. 346 с.

Мартиросян О. В. Ископаемые смолы Российской Арктики: к истории изучения // ЗРМО. **2020**. Т. 149. № 1. С. 131—138.

Мартиросян О. В. Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералов и минералоидов. Екатеринбург: УрО РАН, **2012**. 241 с.

Николаев И. Г. Ископаемые смолы-копалы в Советской Арктике // Проблемы Арктики. **1939**. № 10—11. С. 52—57.

Полежаева Н. И., Тарасова Л. С. Термическая деструкция канифоли // Химия и химическая технология. **2008**. Т. 51. Вып. 11. С. 37—40.

Расницын А. П. Высшие перепончатокрылые мезозоя. М.: Наука, **1975**. 134 с.

Решения 3-го Межведомственного регионального стратиграфического совещания по мезозою и кайнозою Средней Сибири (Новосибирск, 1978 г.). Новосибирск, **1981**. 90 с.

Романов А. А., Романова Е. А., Репин Ю. С. Меловые отложения Югорского полуострова: новые находки и обобщение материалов // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 2. С. 3—9.

Савкевич С. С., Попкова Т. Н. Новые данные о “янтаре” правобережья рек Хеты и Хатанги // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 2. С. 427—429.

Сакс В. Н., Ронкина З. З. Юрские и меловые отложения Усть-Енисейской впадины. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 232 с.

Сакс В. Н., Грамберг И. С., Ронкина З. З. и др. Мезозойские отложения Хатангской впадины. Л., 1959. 226 с.

Соколова Т. Н. Янтареподобные ископаемые смолы (на примере Хатангского района): автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Л.: ЛГУ, 1987. 24 с.

Цыбульская А. Е., Крылов А. В. О новых находках янтареподобных смол на Пай-Хое / Матер. конференции “Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента”. 2011. С. 190—193.

Юдин В. В., Лодкина Л. Б. Нижнемеловые отложения Карской впадины / Фанерозой Европейского севера СССР (северо-восточный Пай-Хой). Сыктывкар, 1992. С. 107—112.

Юшкин Н. П. Янтарь арктических областей. Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1973. Вып. 7. 45 с.

Юшкин Н. П., Бушнев Д. А., Шанина С. А. Ископаемые смолы Северной Евразии // Вестник Института геологии Коми УрО РАН. 2006. № 11. С. 2—5.

Molecular Composition and Thermal Properties of Fossil Resins from the Kara-Khatanga Tar-Bearing Subprovince

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

^a Geological Institute RAS, Moscow, Russia

^b Brest State A. S. Pushkin University, Brest, Belarus

* e-mail: mov@ginras.ru

** e-mail: bahdasarau@gmail.com

For the first time, a comparison of the molecular composition (based on infrared spectroscopy data) and thermal properties of fossil resins from the Yugorsky and Taimyr peninsulas has been conducted, which is important for understanding their formation processes. Using the example of fossil resins from the Taimyr peninsula, it has been demonstrated that their molecular composition and thermal behavior change over time (from the Albian to the Santonian), but insignificantly, highlighting the stability of these resins under diagenetic conditions. However, the mechanisms of these changes are different for gedanites and retinites. The processes of aromatization and the loss of exomethylene groups are key stages in the chemical degradation mechanism occurring during their fossilization. A relative correlation between some thermal parameters, infrared spectroscopy data and the degree of maturity of the resins was found. The fossil resins of the Taimyr peninsula can be used as indirect reference samples for stratigraphic correlations. The results of these correlations confirmed the earlier hypothesis proposed by N. P. Yushkin regarding the Cretaceous age of the fossil resins from the Yugorsky peninsula.

Keywords: fossil resins, retinite, gedanite, Taimyr peninsula, Yugorsky peninsula

REFERENCES

- Aleksandrov D. K.* The Mesozoic of the lower Yenisei river. In: *Proc. Arctic Institute*. **1939**. Vol. 121. P. 43–46 (in Russian).
- Anderson K. B., Crelling J. C.* Amber, resinite and fossil resins. Washington: American Chemical Society, **1995**. 297 p.
- Anderson K. B., Winans R. E., Botto R. E.* The nature and fate of natural resins in the geosphere II. Identification, classification and nomenclature of resinites. *Organic Geochem.* **1992**. Vol. 18. P. 829–841.
- Bogdasarov M. A.* Amber and other fossil resins of Eurasia. Brest: Brest State University, **2017**. P. 50–86 (in Russian).
- Bogdasarov M. A.* Stratigraphy of fossil resin finds in Siberia and the Far East. *Proc. High Education. Establ. Geol. Explor.* **2006**. N 5. P. 34–37 (in Russian).
- Bondarenko N. M.* Spores and pollen of Upper Cretaceous deposits in the Khatanga depression. *Sci. Notes NIIGA. Paleontol. Biostratigr.* **1967**. Vol. 19. P. 81–98 (in Russian).
- Bulyannikova A. A., Baybarodskikh N. I., Vakhitov F. F. et al.* On the stratigraphy of Upper Cretaceous deposits in the northeastern part of the West Siberian lowland. *Geol. Geophys.* **1970**. N 7. P. 25–32 (in Russian).
- Decisions of the 3rd Interdepartmental Regional Stratigraphic Meeting on the Mesozoic and Cenozoic of Central Siberia (Novosibirsk, 1978). Novosibirsk, **1981**. 90 p. (in Russian).
- Emelyantsev T. M.* Geological studies in the Kheta, Khatanga, and Taymyr peninsula regions in 1935–1936. In: *Geological Studies of the Nordvik-Khatanga Region and Taymyr Peninsula Based on 1933–1936*. Moscow: Glavsevmorput, **1939**. P. 41–74 (in Russian).
- Feist M., Lamprecht I., Müller F.* Thermal investigations of amber and copal. *Thermochim. Acta*. **2007**. Vol. 458. N 1. P. 162–170.
- Garcia-Valles I. M., Mariano A. Di., Alfonso P. et al.* Differentiation between copal and amber by their structure and thermal behaviour. *J. Thermal Analysis Calorimetry*. **2023**. Vol. 148. P. 13027–13037.
- Golovneva L. B.* Late Cretaceous flora of the Khatanga depression (Northern Siberia). *Paleobotany*. **2012**. Vol. 3. P. 32–61 (in Russian).
- Jablonski P., Golloch A., Borchard W.* DSC-measurements of amber and resin samples. *Thermochim. acta*. **1999**. Vol. 333. N 1. P. 87–93.
- Kong D. Meng Y. McKenna G. B.* Determination of the molecular weight between cross-links for different ambers: Viscoelastic measurements of the rubbery plateau. *Polymer Engineer. Sci.* **2022**. N 2. P. 1–18.
- Kosmowska-Ceranowicz B.* Succinite and some other fossil resins in Poland and Europe (deposits, finds, features and differences in IRS). *Estudios del Museo de ciencias naturales de Alava*. **1999**. Vol. 14. N 2. P. 73–117.
- Krylov A. V., Kalugin P. S.* Yugorsky and Kanin fragile resins (retinites) — A new type of jewelry material from Cenozoic deposits of the western Russian Arctic. In: *Relief and Quaternary Formations of the Arctic, Subarctic, and Northwestern Russia*. **2019**. Vol. 6. P. 94–107 (in Russian).
- Krylov A. V., Yuferova E. A.* Yugorskaya amber subprovince. In: *Baltic Amber. Science. Culture. Economy*. **2013**. Vol. 3. P. 7–13 (in Russian).
- Langenheim J. H.* Amber: a botanical inquiry. *Science*. **1969**. Vol. 163. P. 1157–1169.
- Langenheim J. H.* Plant resins: chemistry, evolution, ecology and ethnobotany. Portland, Cambridge: Timber Press, **2003**. 586 p.
- Lin R., Ritz G. P.* Studying individual macerals using IR microspectroscopy, and implications on oil versus gas/condensate proneness and “low-rank” generation. *Organic Geochem.* **1993**. Vol. 20. P. 695–706.
- Lipenkov G. V., Mashchak M. S., Kirichenko V. T. et al.* State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1:1,000,000 (Third Generation). Norilsk Series. Sheet R-47 — Kheta. Explanatory Note. St. Petersburg: VSEGEI, **2018**. 464 p. (in Russian).

- Lühr C. Charakterisierung und klassifizierung von fossilen Harzen (Characterisation and classification of fossil resins): Ph D. Duisburg: University Duisburg-Essen, **2004**. 258 p.
- Markov F. G. Stratigraphy of Paleozoic deposits of the Taymyr peninsula. In: *Proc. Arctic Research Institute*. Vol. 69. Leningrad, Moscow: Vodtransizdat, **1954**. 346 p. (in Russian).
- Martirosyan O. V. Factors and mechanisms of structural evolution of organic minerals and mineraloids. Yekaterinburg: Ural Branch RAS, **2012**. 241 p. (in Russian).
- Martirosyan O. V. Fossil resins of the Russian Arctic: Toward a history of study. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 149. N 1. P. 131–138 (in Russian).
- Messerschmidt D. G. Forschungsreise durch Sibirien 1720–1727: Tagebuchaufzeichnungen, Januar 1723 – Mai 1724. Bd. 2. Verbindung mit Zahlreichen Fachgelehrten: Hrsg, E. Winter, G. Uschmann und G. Jarosch. Berlin: Akademie-Verlag, **1964**. 272 S.
- Natkaniec-Nowak L., Drzewicz P., Stach P. et al. The overview of analytical methods for studying of fossil natural resins. *Critical Reviews in Analytical chemistry*. **2023**. Vol. 21. P. 1–23.
- Nikolaev I. G. Fossil copal resins in the Soviet Arctic. *Problems of Arctic*. **1939**. N 10-11. P. 52–57 (in Russian).
- Nissenbaum A., Yaker D. Stable isotope composition of amber. In: *Amber, resinite, and fossil resins*. Washington: ACS, **1995**. P. 32–42.
- Pagacz J., Naglik B., Stach P., Drzewicz P., Natkaniec-Nowak L. Maturation process of natural resins recorded in their thermal properties. *J. Materials Sci.* **2020**. Vol. 55. N 10. P. 4504–4523.
- Pallas P. S. Reise durch verschiedene Provinzen des Russischen Reichs in den Jahren 1768–1773. Saint Petersburg: Akad. Wis., **1771–1801**.
- Polezhaeva N. I., Tarasova L. S. Thermal destruction of resin. *Chem. Chem. Technol.* **2008**. Vol. 51. N 11. P. 37–40.
- Ragazzi E., Roghi G., Giaretta A., Gianolla P. Classification of amber based on thermal analysis. *Thermochim. Acta*. **2003**. Vol. 404. P. 43–54.
- Rasnitsyn A. P. Higher hymenoptera of the Mesozoic. Moscow: Nauka, **1975**. 134 p. (in Russian).
- Rasnitsyn A. P., Bashkuev A. S., Kopylov D. S. et al. Sequence and scale of changes in the terrestrial biota during the Cretaceous (based on materials from fossil resins). *Cretaceous Research*. **2016**. Vol. 61. 234–255.
- Romanov A. A., Romanova E. A., Repin Yu. S. Cretaceous deposits of the Yugorsky peninsula: New finds and synthesis of materials. *Vestnik IG Komi SC UB RAS*. **2018**. N 2. P. 3–9 (in Russian).
- Saks V. N., Gramberg I. S., Ronkina Z. Z. et al. Mesozoic deposits of the Khatanga depression. Leningrad, **1959**. 226 p. (in Russian).
- Saks V. N., Ronkina Z. Z. Jurassic and Cretaceous deposits of the Ust-Yenisei depression. Moscow: Gosgeoltekhizdat, **1957**. 232 p. (in Russian).
- Savkevich S. S., Popkova T. N. New data on “amber” from the right bank of the Kheta and Khatanga rivers. *Doklady Acad. Sci. USSR*. **1973**. Vol. 208. N 2. P. 427–429 (in Russian).
- Seyfullah L. J., Beimforde C., Corso J. D. et al. Production and preservation of resins — past and present. *Biological reviews*. **2018**. Vol. 93. N 3. P. 1684–1714.
- Sokolova T. N. Amber-like fossil resins (case study of the Khatanga region): In: PhD thesis syn. Leningrad: Leningrad State University, **1987**. 24 p. (in Russian).
- State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1:1,000,000 (Third Generation). Taymyr-Severozemelskaya Series. Sheet S-48 — Lake Taymyr (Eastern Part). Explanatory Note. Saint Petersburg: VSEGEI Cartographic Factory, **2009**. 253 p.
- Streibl M., Vašičková S., Herout V., Bouška V. Chemical composition of Cenomanian fossil resins from Moravia. *Collection Czechoslovakian Chemical Communications*. **1976**. N 41. P. 3138–3145.
- Tsybul'skaya A. E., Krylov A. V. On new finds of amber-like resins in Pay-Khoy. In: *Mat. Conf. “Structure, Substance, and History of the Lithosphere of the Timan-North Ural Segment”*. **2011**. P. 190–193 (in Russian).

Yudin V. V., Lodkina L. B. Lower Cretaceous deposits of the Kara depression. In: *Phanerozoic of the European North of the USSR (Northeastern Pay-Khoy)*. Syktyvkar, **1992**. P. 107—112 (*in Russian*).

Yushkin N. P. Amber of the Arctic Regions. Syktyvkar: Komi Branch Acad. Sci. USSR. **1973**. Vol. 7. 45 p. (*in Russian*).

Yushkin N. P., Bushnev D. A., Shanina S. A. Fossil resins of northern Eurasia. *Vestnik IG Komi SC UB RAS*. **2006**. N 11. P. 2—5 (*in Russian*)

Zherikhin V. V. Development and succession of Cretaceous and Cenozoic faunal complexes (Tracheata and Chelicerata). Moscow: Nauka, **1978**. 200 p. (*in Russian*).

Zherikhin V. V., Sukacheva I. D. On Cretaceous insect-bearing “Ambers” (retinites) from northern Siberia. In: *Reports 24th Ann. Mem, Lectures of N. A. Kholodkovsky. Issues in Insect Paleontology*. Leningrad: Nauka, **1973**. P. 3—48 (*in Russian*).