

Б. И. СРЕБРОДОЛЬСКИЙ

ЯНТАРЬ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ СЕРЫ

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 2 I 1975)

В последнее время подмечена одна важная особенность распространения янтаря в Предкарпатье — приуроченность его скоплений к полосе месторождений самородной серы. Янтарь в Предкарпатье, как и в остальной части Украины, изучен недостаточно.

Встречается янтарь в микроскопических зернах, пленках и крупных кусках. В зернах величиной в десятые доли миллиметра он найден в нерастворимых остатках гипс-карбонатных пород Язова, Немирова и Любень-Великого; в кристаллах серы (иногда в виде пленок на них) — в Роздоле. Крупные (до 5,3 см и весом 40,5 г) куски янтаря обнаружены в надрудных отложениях: по одной находке известно в Подорожненском и Речичанском месторождениях, две — в Роздоле, три — в Немирове, четыре — в Язове. В первых трех месторождениях янтарь найден в верхнетортонских (косовских) глинах; в Немирове и Язове янтарьсодержащими являются верхнетортонские глауконитовые песчаники.

Следует отметить, что нахождение янтаря в гипс-карбонатных породах (иногда в тесной ассоциации с самородной серой) позволяет высказать предположение о возможном участии янтарной кислоты в процессе сульфат-редукции сульфата кальция и возникновения самородной серы по реакции: $7\text{CaSO}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4 = 7\text{CaCO}_3 + 7\text{S} + 5\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Форма выделений янтаря неправильная со сглаженными краями, ленточковидная; реже угловатая, остроугольная. Поверхность многих образцов как бы оплавлена, трещиновата.

Прозрачность янтаря находится в прямой зависимости от наличия в нем микроскопических пузырьков воздуха. Роздольский янтарь содержит пустоты, выполненные белым пелитоморфным кальцитом. Распространен непрозрачный (костяной) янтарь и просвечивающий в тонких осколках (бастард).

Окраска янтарей бесцветная, серовато-белая до коричнево-желтой: в Немирове он желтовато-бурый, в Язове — коричнево-желтый до желтого, в Роздоле — желтовато-белый, в Речичанах — серовато-белый, в Подорожненском — кремоватый. Наиболее распространенная желтая окраска объясняется структурными факторами и примесью битуминозного вещества. Серый цвет зависит от наличия в янтаре пузырьков воздуха. Красноватые тона обусловлены процессами окисления. Янтарь дает белую черту.

Блеск янтаря стеклянный; непрозрачные разности матовые, что связано с большим количеством пустоток, производящих светорассеяние.

Показатель преломления наименьший (1,530) в янтаре из серных руд, наибольший (1,544) — в янтаре вскрышных пород. Коричневые разности имеют больший (1,544) показатель преломления, чем серые и бесцветные (1,537). Большинство янтарей аномально двупреломляют.

Плотность янтарей изменяется от <1 (белый с кремовым оттенком образец) до 1,20 (бурая окисленная корка). В ряде случаев увеличение плотности сопровождается ростом показателя преломления.

Твердость янтарей колеблется от 17,83 до 44,8 кг/мм². Нижний ее предел почти отвечает нижней границе твердости (17,66 кг/мм²) балтийского сукцината⁽¹⁾, а верхний — выше приведенного в литературе.

Содержание основных компонентов в четырех образцах янтаря из Немирова⁽²⁾ следующее (%): С 77,96; 77,82; 79,11; 78,45; Н 10,44; 10,13; 10,32; 10,12; N+O (по разности) 11,64; 12,05; 10,57; 11,43. Янтари Пред-

карпатья характеризуются повышенной сероносностью. С. С. Савкевич нашел в подороженском янтаре 5,7% серы, тогда как содержание ее в сукцинате, к которому наиболее близки исследованные янтари, 0,55% (¹).

Кривые ДТА янтарей Предкарпатья сходны между собой, несколько отличаясь от термограмм балтийского сукцината. Они имеют широкий, но слабый эндотермический эффект с максимумом в интервале 100—250°, обусловленный разрывом слабых связей и выделением части летучих. Экзотермический эффект с максимумом 350—450° фиксирует процесс плавления янтара. Следующие экзотермические эффекты в интервале 450—620° объясняются процессами окисления расплава. Эндотермические пики в интервале 610—690° еще не нашли своего объяснения. В связи со значительной скоростью нагрева (100°/мин) все эффекты немного сдвинуты в область высоких температур.

На дифрактограммах янтарей фиксируется широкая полоса с максимумом 6,10 Å и менее отчетливые линии 11,0 и 3,90 Å, указывающие на существование в составе ископаемой смолы молекулярной группы, которая занимает строго определенное положение.

Инфракрасные спектры поглощения семи образцов янтара обнаружили в их составе достаточное количество кислородных групп (группы C=O — алифатические насыщенные эфиры 1470 и 1140—1160 см⁻¹, ненасыщенные эфиры 1250 см⁻¹, сложные эфиры 1750 см⁻¹, группы OH 3400—3600 см⁻¹). Парафиновые цепи (CH₂)_n с n>3, как и ароматические структуры, проявляются в незначительной степени. Слабое поглощение около 1640 см⁻¹ объясняется или присутствием воды, или наличием ненасыщенных связей. В некоторых образцах им отвечает полоса поглощения, близкая 980 см⁻¹ (CHR₁=CHR₂), и только в одном образце — слабое поглощение возле 800 см⁻¹ (CR₁R₂=CHR₃), связанное с единичными группами CH₂. Количество CH₃-групп (1390 см⁻¹) значительно, а янтари Язова содержат также CH₂-группы в коротких цепях — (CH₂)_n с n=2 (750 см⁻¹). Характерная для всех янтарей интенсивная полоса поглощения 2880 см⁻¹ может быть отнесена за счет деформационных и валентных колебаний C—H в группах CH₂ и CH₃. В и.-к. спектрах язовского и подороженского янтарей отмечена полоса поглощения с частотой около 700 см⁻¹. Она объясняется взаимодействием свободной серы с реакционноспособными группировками янтара с образованием связей типа C—S (¹). Спектр исследованных янтарей отличается от такого же балтийского сукцината отсутствием заметного поглощения в области 800 см⁻¹.

Янтарь Предкарпатья — коренное образование. Это смола ископаемых хвойных деревьев, которые росли в миоцене северо-восточнее и юго-западнее полосы месторождений самородной серы. Нахождение на янтаре бурой окисленной корочки, сформировавшейся еще в почве «янтарного» леса и дошедшей до нас в почти не измененном виде, указывает на незначительный перенос янтара. По-видимому, часть янтареносных сосен росла непосредственно по берегам верхнетортосских водных бассейнов. Теплый (не меньше 18°) и влажный климат способствовал росту янтареносной флоры. В результате повышенной смолоносности (сукциноза) и дальнейшего захоронения смолы последняя подвергалась физико-химическим превращениям (главным образом поликонденсации), способствовавшим накоплению в ней янтарной кислоты и ее эфиров. В ходе этих превращений ископаемая смола и приобрела вид, близкий к современному.

Автор благодарен И. И. Алексеенку, С. Т. Зелизпой, М. В. Великопольскому и И. В. Пасеке за образцы янтарей.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило
2 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. С. Савкевич, Янтарь, «Недра», Л., 1970. ² Д. П. Бобровник, Минерал. сборн. Львовск. ун-та, № 25, в. 3 (1971).