

РАЗНОВИДНОСТИ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ ЮЖНОГО САХАЛИНА И ОСОБЕННОСТИ ИХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2024 г. О. В. Мартиросян^{1, *}, М. А. Богдасаров^{2, **}

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

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

* e-mail: mov@ginras.ru

** e-mail: bahdasarau@gmail.com

Поступила в редакцию: 23.12.2023

После доработки: 22.01.2024

Принята к публикации: 14.02.2024

Статья содержит первый современный обзор истории находок ископаемых смол в пределах территории южной части о. Сахалин. На основе малоизвестных фактов и случайных упоминаний, разбросанных в геологической литературе, проведена ревизия и описаны основные местонахождения янтареподобных ископаемых смол. Изучены особенности их молекулярного состава, в том числе, впервые с о. Монерон. Аналитически подтверждено предположение С. С. Савкевича о минералогической не идентичности смол с побережья Охотского моря и бассейна р. Найба. Показано, что смолы представлены не только вязкой разновидностью — румэнитом, но и хрупкими — геданитом и ретинитом, которые не могут быть использованы в промышленности в качестве ювелирного сырья.

Ключевые слова: ископаемые смолы, румэнит, геданит, ретинит, молекулярная структура, инфракрасная спектроскопия, Сахалин

DOI: 10.31857/S0869605524030061, **EDN:** PLIWYS

ВВЕДЕНИЕ

Ископаемые смолы относятся к ценным природным биогенным образованиям, формирующим скопления россыпного класса. Южная часть Сахалина является одним из перспективных смолоносных районов России, где ископаемые смолы связаны преимущественно с палеогеновыми угленосными отложениями. Однако сведения об ископаемых смолах данной территории немногочисленны, приводятся, как правило, в работах палеоботаников и энтомологов (Жерихин, 1978, Длусский, 1988, Rasnitsyn, Quicke, 2002, Szadziwski, Sontag, 2013, Dietrich, Perkovsky, 2019). Специальных работ посвященных изучению химической структуры ископаемых смол Сахалина очень мало, в основном в них представлены спектроскопические данные для смол найденных в окрестностях с. Стародубское (Савкевич 1973, Kosmowska-Ceranowicz, 1999, Kononov et. al., 2016, Макарова и др., 2017, Naglik et.al., 2020) и единичные — в аллювии р. Найба (Kosmowska-Ceranowicz, 1999). Редко приводятся хроматографические (Bechtel et.al., 2016), термические и микроскопические данные (Богдасаров и др., 2008, Golubev, Martirosyan, 2012).

В настоящее время известно, что даже в одном местонахождении могут встречаться несколько разновидностей ископаемых смол и подобное положение вещей уместно ожидать и для местонахождений юга Сахалина. Диагностирование различных видов ископаемых смол с целью выяснения их утилитарного потенциала, является важной задачей, поскольку многие ископаемые смолы могут уступать как по качеству, так и по стоимости такому хорошо известному ювелирно-поделочному камню как янтарь (минералогическое название — сукцинит). Именно поэтому ревизия всех известных находок ископаемых смол на Южном Сахалине, имеет вполне определенное не только научное, но и практическое значение.

Целью работы является изучение молекулярного состава ископаемых смол Сахалина методом инфракрасной спектроскопии как наиболее востребованного при исследовании тонких деталей молекулярного строения смол для их точной диагностики. Также это может позволить вплотную приблизиться к пониманию процессов фоссилизации и последующего метаморфизма смолистого вещества в различных геологических обстановках.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ В РЕГИОНЕ

Об ископаемых смолах древние жители Сахалина знали со времен позднего неолита, используя их для изготовления бусин, подвесок, а также для торговли с японцами о. Хоккайдо (Василевский и др., 2013). Первые письменные сведения об ископаемых смолах на о. Сахалин были получены немецким путешественником Г. А. Эрманом в 1829 г. во время кругосветного путешествия по Северной Азии, Тихому и Атлантическому океану, где на побережье залива Мордвинова по дороге от селения Очехпоко (ныне с. Лесное Корсаковского района) к селению Тунайча в пласте угля им был замечены «частицы янтаря» (Erman, 1848, s. 154).

Во время Амурской экспедиции 1849—1855 гг., под командованием Г. И. Невельского, в 1852 г. группа Н. К. Бошняка (1830—1899) получила сведения от туземцев, что «много вольно изрядного янтаря <...> находится в изобилии около восточного берега Сахалина» (Невельский, 1878, с. 154). 28 сентября 1853 г. другой участник этой экспедиции морской офицер Д. И. Орлов (1806—1859) сообщил, что «около селения Оттоксам (сейчас Фирсово), по берегу, разбросано много угля (по туземному — анаса) и янтаря (кюю-реко)» (Невельский, 1878, с. 272).

В 1859—1862 гг. участник Сибирской экспедиции ИРГО геолог П. П. Глен первым сообщил о находках ископаемой смолы в угле на р. Ай. «Пласты угля по р. Ай тем особенно замечательны, что они по всей вероятности означают собою место нахождения янтаря, который мы так часто находим на самом берегу в маленьких кусках (Шмидт, Глен, 1866, с. 118—119). В 1868 г. военный врач и этнограф М. М. Добротворский подтвердил, что из пластов угля «по реке Аю дождями вымывается янтарь, часто встречаемый на берегу близ Найбучи (ныне р. Найба)» (Добротворский, 1870, с. 22). Про «янтарь на реке Ай» упомянул позже М. Венюков (Венюков, 1873, с. 51). В настоящее время в устье р. Ай находится с. Советское.

Вместе с П. П. Гленом в 1860 г. этнографическими изысканиями Южного Сахалина занимался член отдела ИРГО А. Д. Брылкин. Он упомянул, что «получил два куска янтаря, его выбрасывает несколько ниже Мануэ (ныне Арсентьевка) на берег и айны делают из него пуговицы. Этот янтарь дурного качества и попадает только в небольших кусках» (Брылкин, 1864, с. 25).

В 1867 г. И. А. Лопатин изложил результаты изысканий полезных ископаемых на Сахалине за 1867—1869 гг. и сообщил, что на р. Оненай встречается уголь, который «содержит очевидно частицы какой-то горной смолы вроде янтаря» (Лопатин,

1870, с. 58). Река Онемай сливаясь с р. Такой образует р. Найбучи, впадающую в Охотское море. Кроме того, он указал на наличие ископаемой смолы близ селения Сирароко (сейчас Взморье), написав, что «вместе с этими валунами угля находят на морском побережье здесь наиболее янтаря, чем где-либо на Сахалине» (Лопатин, 1870, с. 60). Он дополнил свои наблюдения первым кратким описанием: «янтарь здешний имеет цвет отличный от употребляемого в Европе на поделки, а именно от темно-желто-малинового до желтоватого и всегда более или менее прозрачен» (Лопатин, 1870, с. 64).

В руководстве по навигации для мореплавателей, включающем навигационные маршруты для восточного побережья Сибири и о. Сахалина, Гидрографическим управлением США указано, что «янтарь может встречаться в больших количествах вдоль залива Терпения» (*Asiatic Pilot*, 1918, p. 148).

В 1927 г. Ивасаки Чозо (*Iwasaki Chôzô*), изучая угли Японии, сравнил ископаемую смолу, найденную в угольных пластах Кудзи (о. Хонсю) с ископаемой смолой, обнаруженную в угле п. Каваками (ныне Синегорск) Южного Сахалина (в то время принадлежавшего Японии по Портсмутскому мирному договору 1905 г. и носившего название Карафуто). По внешнему виду они были очень схожи, но различались по химическим свойствам (последние слаборастворимы в различных растворителях, в отличие от первых — практически нерастворимых). Он предположил, что «в угле Каваками содержится 4 вида ископаемой смолы». Они различаются между собой цветом и прозрачностью (*Iwasaki*, 1927, p. 20). Все эти ранние записи были довольно кратки и содержали мало информации о самой ископаемой смоле. В течение долгого времени россыпи ископаемых смол юга Сахалина специально не изучались. В 1916 г. было положено начало сбора ископаемой смолы у берегов Охотского моря (Мерцалов, 1916).

Только в 1972 г. ископаемые смолы с восточного побережья, собранные у сел Стародубское и Фирсово, были впервые изучены сотрудниками ВНИГРИ (С. С. Савкевичем) и ПИН АН СССР (В. В. Жерихиным и И. Д. Сукачевой). В этом же году экспедицией ПИН АН СССР ископаемые смолы были собраны в углях Быковского угольного месторождения в береговых обнажениях на р. Красноярке (правый приток р. Найба) у пос. Загорского (Жерихин, 1978). В 1973—1974 гг. были приведены поисково-оценочные работы на ископаемые смолы в районе с. Стародубское, где с 1977 г. осуществляется в небольших масштабах добыча ископаемых смол.

Кроме того, кусочки ископаемой смолы красновато-бурой окраски размером до 5 см встречаются в пластах угля р. Казачка, впадающая в Татарский пролив (Захарова, 1973).

На данный момент на Сахалине проявления ископаемых смол известны преимущественно в центральной и южной части острова. Ископаемые смолы в пляжевых россыпях наблюдаются вдоль юго-восточного побережья (Взморьевская, Фирсовская, Айская, Найбинская, Стародубская, Пасечная, Вязовская, Остромысовская, Луза-Лиственичная) и по юго-западному побережью от Шебунино до мыса Крильон. Включения ископаемых смол в буром и каменном угле встречаются в Онорском, Вахрушевском, Тихоновическом, Макаровском, Угледарском, Лопатинском и Чистоводнинском проявлениях (рис. 1). Из россыпей практическое значение имеют Взморьевская, Найбинская, Стародубская и Фирсовская (Жижин, 1977; Недра Сахалинской области, 2013; Аленичева и др., 2021). На рис. 1 представлена схема размещения находок ископаемых смол в южной части о. Сахалин.

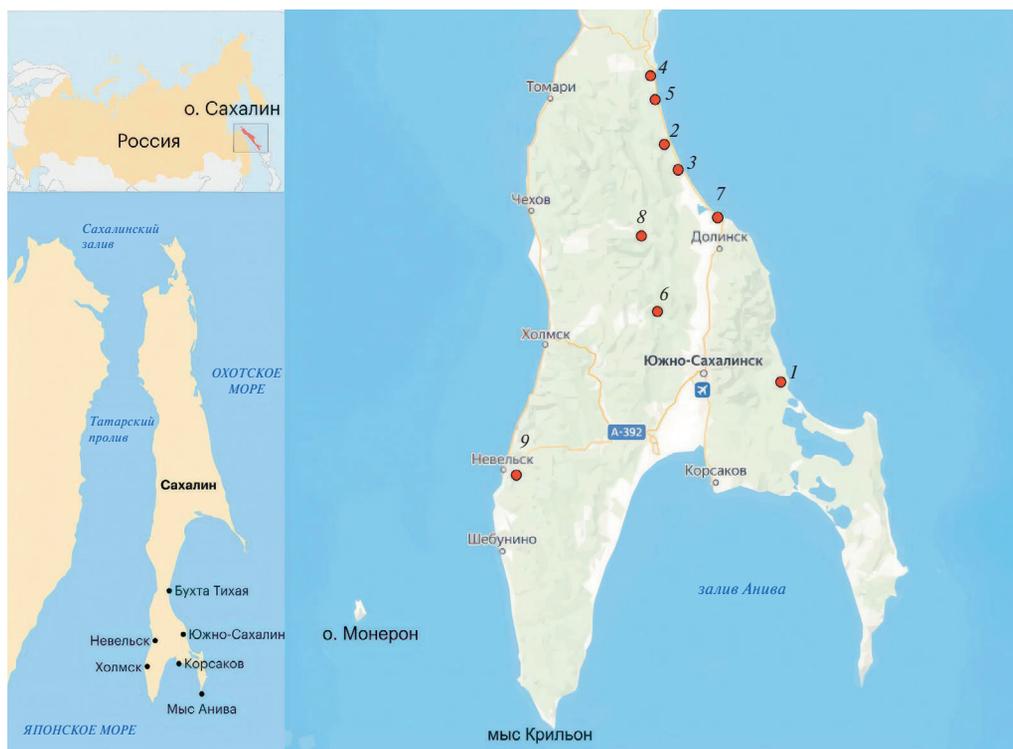


Рис. 1. Места находок ископаемых смол южной части о. Сахалин. 1. Лесное. 2. Фирсово. 3. Арсентьевка. 4. Советское. 5. Взморье. 6. Синегорск. 7. Стародубское. 8. Быковское угольное месторождение. 9. Качачка. 10. Онорское. 11. Вахрушевское. 12. Макаровское. 13. Угледарское. 14. Тихоновичское. 15. Лопатинское. 16. Чистоводнинское. 17. Остромысовское.

Fig. 1. Places of finds of fossil resins in the southern part of the Sakhalin Island. 1. Lesnoye. 2. Firsovo. 3. Arsen'tyevka. 4. Sovetskoye. 5. Vzmorye. 6. Sinegorsk. 7. Starodubskoye. 8. Bykovskoye coal deposit. 9. Kazachka river. 10. Onorskoye. 11. Vakhrushevskoye. 12. Makarovskoye. 13. Ugledarskoye. 14. Tikhonovichkoe. 15. Lopatinskoye. 16. Chistovodninskoye. 17. Ostromysovskoye.

ИЗУЧЕННОСТЬ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ САХАЛИНА

Вопрос **возраста ископаемых смол Сахалина** долгое время оставался спорным. В. В. Жерихин (1978) на основании косвенных данных определял его в широких пределах — от палеоцена (даней, 59—56 млн лет) до среднего эоцена (47—42 млн лет). Г. М. Длусский (1988) условно принял возраст этого янтаря как палеоценовый, этот же возраст был принят и К. Ю. Еськовым (Rasnitsyn, Quicke, 2002). Однако Т. М. Кодрул (1999), основываясь на геологических и палеоботанических данных, убедительно обосновала среднеэоценовый возраст найбутинской свиты, в которой ископаемая смола была найдена *in situ* в тонкополосчатых матовых и блестящих углях на р. Найба. Позднее данный возраст по составу фауны двукрылых был подтвержден другими исследователями (Vaganov et al., 2014). Найбутинская свита выделена Е. М. Смеховым (1947) в бассейне р. Найба и фактически является синонимом свиты Найбучи, выделенной в этом же районе японским геологом Каваски в 1934 г.

Переходя к характеристике терригенно-вулканогенных формаций палеогена, вероятнее всего являющихся продуцирующими смолоносными отложениями для россыпей смол, необходимо отметить их значительную фациальную изменчивость, что создает трудности при корреляции разрезов. Типичный разрез отложений этого временного

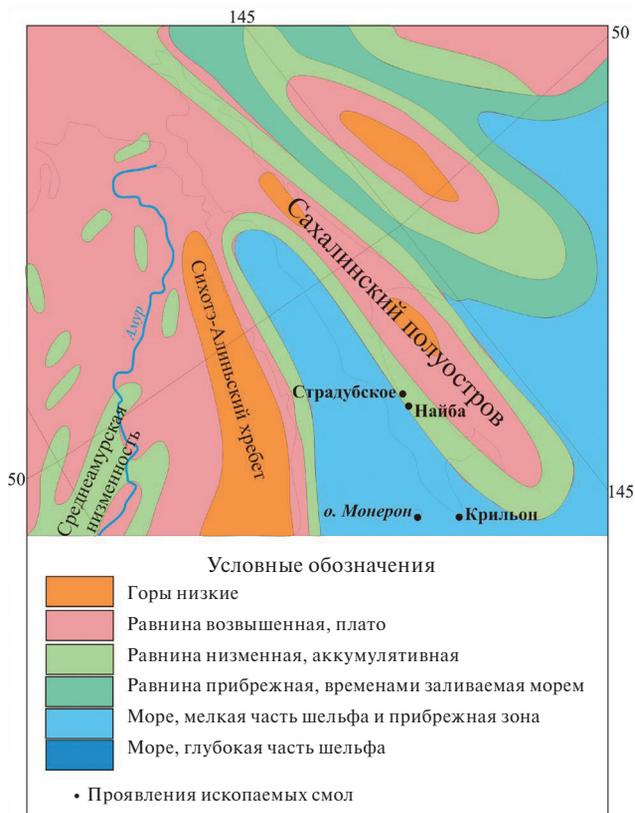


Рис. 2. Палеогеографическая карта побережья и окрестностей о. Сахалин (эоцен), по данным (Геологические и биотические... 1996) с дополнениями М. А. Богдасарова.

Fig. 2. Paleogeographical map of the coast and surrounding area Sakhalin Islands (Eocene), according to data (Geological and biotic... 1996) with additions by M. A. Bogdasarov.

интервала (эоцен-олигоцен) расположен по р. Китосия (Чкаловка) на п-ове Крильон (рис. 2). В этом разрезе вскрыты отложения краснопольевской, такарадайской и аракайской свит.

Краснопольевская свита (средний эоцен) начинается пудлинговыми глауконитовыми песчаниками мощностью 0.25 м, которые вверх по разрезу сменяются песчаниками алевролитами с конкрециями известкового алевролита. Видимая мощность 30 м.

Такарадайская свита (средний — верхний эоцен) состоит из чередования темно-серых песчаников и алевролитов с примесью обуглившегося растительного детрита. Среди них — тонкие прослои плотных известковистых и глауконитовых песчаников. В верхней части доминируют более тонкозернистые темно-серые породы с обильным обуглившимся детритом и известковистыми конкрециями. На контакте с аракайской свитой алевролиты обогащены туфогенным материалом. Мощность 390 м.

Аракайская свита (верхи верхнего эоцена — олигоцен) представлена вулканогенно-осадочными породами: туфами, туффитами, аргиллитами, песчаниками и туфоконгломератами. Преобладают вулканомиктовые песчаники. Нижняя граница свиты проводится по подошве вулканомиктового гравелита мощностью 0.4 м, залегающего на алевролитах такарадайской свиты. Мощность свиты 615 м. В средней части (нижний

олигоцен) развиты более тонкообломочные породы — вулканогенные алевролиты и песчаники с меньшим содержанием вулканогенного материала. В алевролитах — прослой и линзы гравийного и песчаного материала и редкие раковины моллюсков. Верхняя часть (верхний олигоцен) сложена грубозернистыми вулканомиктовыми породами зеленовато-серого цвета с глауконитом, подчиненными прослоями опоковидных аргиллитов и алевролитов.

Особенности нахождения ископаемой смолы. Ископаемые смолы тяготеют к песчано-гравийно-галечным образованиям, содержащим примеси водорослей, обломков раковин, моллюсков, панцирей ежей и крабов, а также обломки угля. Можно предполагать, что вынос ископаемых смол на морское побережье (район с. Стародубское), возможно, осуществляется также по р. Найбе и ее притокам, берущими начало в пределах Лопатинского угольного месторождения. Это предположение основывается на находках единичных мелких зерен (1—2 мм) смол в аллювии р. Найбы. Петрографический анализ углей из Стародубского также подтвердил их идентичность с нижнедуйскими углями Лопатинского месторождения (Жижин, 1977, Жерихин, 1978). Сама Найбинская россыпь является погребной аллювиально-морской.

Вмещающие породы представлены песчано-глинистыми разностями с линзами гравелитов и примесью угольной крошки. Поверхность зерен неровная, часто в угольной оболочке (Жижин, 1977). Разнос ископаемых смол от устьев рек зависит от направления морских течений и может достигать первых десятков километров. По мере удаления от устьев рек происходит фракционирование зерен от крупных до мелких. На морских пляжах наиболее обогащенные смолами слои располагаются в верхней части разреза отложений (Гордина и др., 2002). Ископаемые смолы в россыпях имеют различные цвета — от желтого до коричневого и даже черного.

До сих пор нет единого мнения о **растительном источнике** ископаемых смол Сахалина. Это могли быть как вымершие деревья *Metasequoia sp. (Cupressaceae)* (Bechtel et al., 2016, Pa'nczak et al., 2023) или представители семейства таксодиевых *Taxodiaceae* (Богдасаров, 2017, Stach et al., 2019), так и *Pinaceae* (Kosmowska-Ceranowicz, Pielinska, 2018). Палеоботанические данные показали, что они все доминировали среди хвойных растений найбутинской свиты (Кодрул, 1999). На основании сочетания палеоботанических и энтомологических данных были даны предположения о климате в районе скопления ископаемых смол. Видовой состав растений и насекомых однозначно указывает на обширную заболоченную среду хвойного «янтарного леса» (Babanov et al., 2014). В южной части Сахалина найбутинская флора занимала обширные участки аллювиальных низменностей вдоль побережья, с густой сетью рек и обширными территориями с преобладанием небольших озер и болот (Кодрул, 1999).

Молекулярное и надмолекулярное строение. Ископаемые смолы являются сложными органическими минералоидами, в силу чего существуют значительные трудности при характеристике их структуры. Для понимания того, какие химические группы участвуют в их строении чаще всего применяют ИК-спектроскопию (ИКС). Спектральный анализ в инфракрасном диапазоне является одним из универсальных методов диагностики ископаемых смол.

Ранее с помощью ИКС было показано, что эти смолы Сахалина янтарем (сукцинитом) не являются, а представлены, по мнению многих исследователей, вязкой разновидностью — румэнитом, обладающим высоким утилитарным потенциалом (Савкевич, 1973, 1980, Жерихин, 1978). Однако было замечено (С. С. Савкевич — личное сообщение В. В. Жерихину), что смолы бассейна р. Найба минералогически не идентичны смолам побережья Охотского моря, но до сих пор это не было сопровождено аналитическим обоснованием.

Известно, что ископаемые смолы представляют собой природные полимеры, для которых типичны надмолекулярные структуры (Wang, 1989). Эти структуры определяют

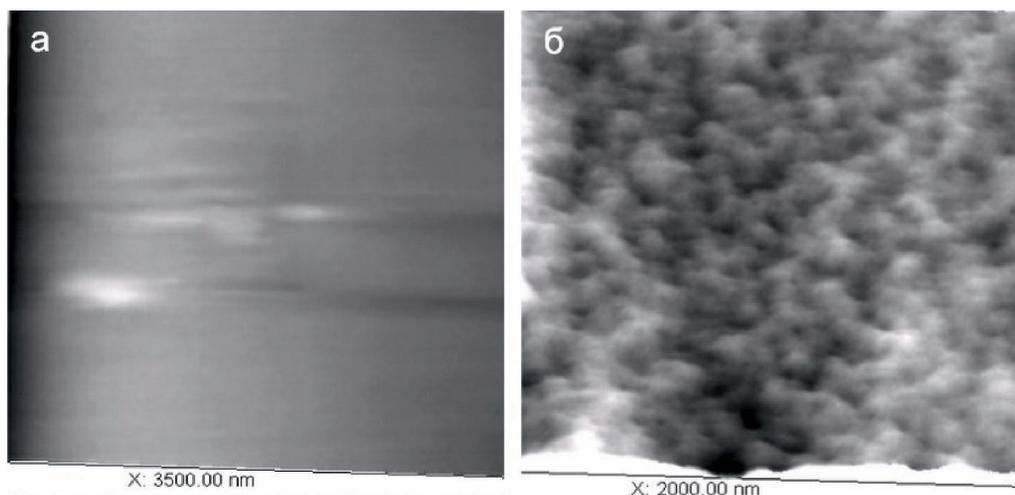


Рис. 3. АСМ-изображения надмолекулярной структуры ископаемых смол юга Сахалина. *a* — ретинит (р. Найба,). Скан $3.5 \times 3.5 \text{ мкм}^2$; *b* — румэнит (р. Найба). Скан $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ (Голубев и др., 2008; Golubev, Martirosyan, 2012).

Fig. 3. AFM images of the supramolecular structure of fossil resins from the south of Sakhalin. *a* — retinitis (Naiba river). Scan $3.5 \times 3.5 \text{ }\mu\text{m}^2$; *b* — rumenite (Naiba river). Scan $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$ (Golubev et al., 2008; Golubev, Martirosyan, 2012).

ряд физико-химических свойств полимеров. Ранее нами были получены данные по надмолекулярной структуре ископаемых смол с различных местонахождений, в том числе и с р. Найба и близ с. Стародубское при помощи атомно-силовой микроскопии (Богдасаров и др., 2008; Golubev, Martirosyan, 2012). Было показано, что у части ископаемых смол (хрупкие разновидности) признаки надмолекулярного строения выявить не удалось, соответствующие картины получались смазанными, рельеф поверхности не просматривался. При этом у другой части (вязкие разновидности) АСМ-изображения показали наличие скоплений плотно агрегированных округлых частиц диаметром около 80 нм в волокна длиной 300—400 нм (рис. 3). Было сделано предположение, что некоторые диагностические физические свойства ископаемых смол, такие, как вязкость и хрупкость, могут объясняться влиянием надмолекулярного строения. Известно, что из-за сохранения подвижности структурных элементов полимерной молекулы полимеры с рыхлой упаковкой, и особенно с надмолекулярной структурой, обладают способностью пластично деформироваться и имеют относительно малую хрупкость.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются ископаемые смолы из современных пляжных отложений Охотского побережья возле с. Стародубское, Долинский район, недалеко от устья р. Найба, а также из аллювия р. Найба. Впервые изучена ископаемая смола с о. Монерон (рис. 1), находящегося в 43 км от юго-западного побережья Сахалина и входящего в состав Невельского городского округа Сахалинской области России (табл. 1).

Ископаемые смолы обычно имеют размер от 5 до 30 мм, слегка округлые, уплощенные и удлинённые, иногда каплевидные. Многие из них имеют окисленную корку. Прозрачность от совершенной до непрозрачной. Цвет от вишнёвого до светло-желтого (рис. 4). Многие особенности морфологии кусков ископаемой смолы (газовые пузырьки со следами растяжения в каком-либо одном направлении, сплюснутая форма, темный цвет) говорят о воздействии значительных температур и давления, видимо связанных

Таблица 1. Ископаемые смолы южной части о. Сахалин
Table 1. Fossil resins of southern part of the Sakhalin Island

| Образец | Местонахождение | Цвет | Возраст | Число хрупкости | Химические составляющие | Разновидность |
|---------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---|---------------|
| МБ-12 | р. Найба | Темно-бурый | Pg ₁ | — | Лабдановый скелет, не содержит янтарную кислоту | Геданит |
| МБ-61 | р. Найба | Темно-желтый, бастард | Pg ₂ | — | | |
| МБ-64 | Стародубское | Медово-желтый, дымчатый | Pg ₂ | — | | |
| МБ-60 | р. Найба | Светло-желтый, прозрачный | Pg ₂ | 50 | Абиетиновый или пимаровый скелет | Ретинит |
| МБ-22 | Стародубское | Темно-бурый | Pg ₂ | 50 | | |
| МБ-16 | Стародубское | Темно-бурый | Pg ₂ | — | Лабдановый скелет, содержит янтарную кислоту | Румэнит |
| МБ-23 | р. Найба | Темно-бурый | Pg ₁ | >200 | | |
| МБ-62 | Стародубское | Буро-красный, темный, бастард | Pg ₂ | 240 | | |
| МБ-63 | Стародубское | Светло-красный, прозрачный | Pg ₂ | 240 | | |
| ЮБ-25 | о. Монерон | Желто-бурый, дымчатый | Pg ₂ | 250 | | |

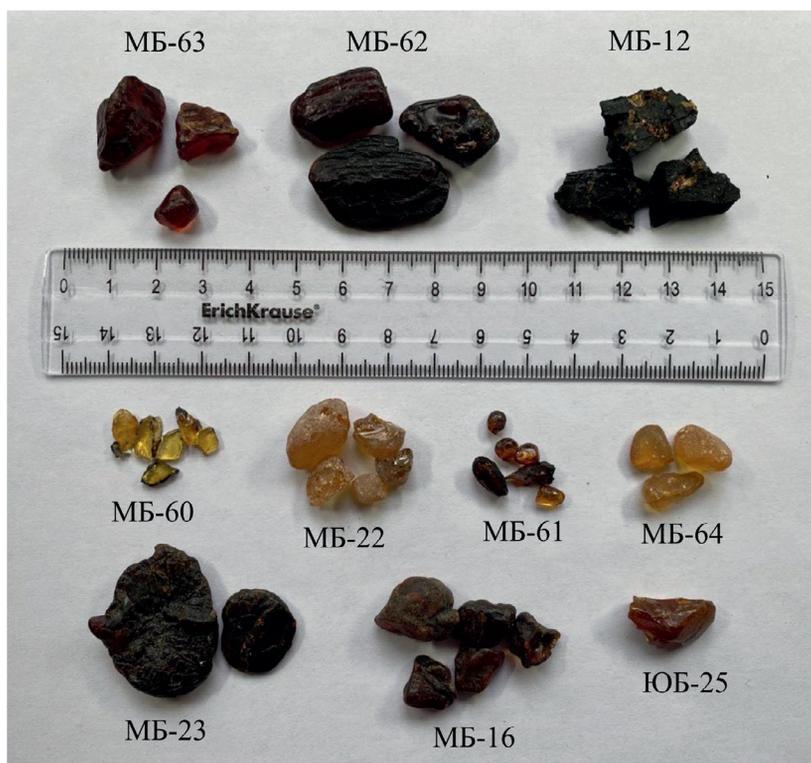


Рис. 4. Образцы ископаемых смол южной части о. Сахалин.
Fig. 4. Samples of fossil resins from southern part of the Sakhalin Island.

с горообразованием на Сахалине (Жерихин, 1978, Савкевич, 1980). Кроме того, инклюзы насекомых в ископаемой смоле Сахалина часто деформированы, сдавлены или скручены (Жерихин, 1978, Длусский, 1988, Rasnitsyn, Quicke, 2002).

Инфракрасную спектроскопию применяли для получения информации об особенностях молекулярного строения смол. Образцы предварительно перетирали с бромидом калия, при помощи пресса изготавливали таблетки, которые исследовали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-801» фирмы «Люмэкс-Сибирь» (Россия) в диапазоне $4000-500\text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} , 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: $D = \lg F / F_0$. Интерпретация полученных ИК-спектров проводилась с использованием справочного материала (Kosmowska-Ceranowicz, 2015) и исследований других авторов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные изменения в составе функциональных групп были рассчитаны методом базисных линий по оптической плотности полос (D) и представлены в табл. 2. Проведенное исследование показало, что ИК-спектры изученных ископаемых смол имеют тенденцию быть очень похожими в общем виде, отражая терпеноидный состав всех образцов. Они сходны по набору полос в области $3500-1800\text{ см}^{-1}$ (рис. 5). Полосы поглощения в области $3500-3400\text{ см}^{-1}$ являются валентными колебаниями свободной группы — ОН карбоксила и группы —ОН димеров карбоновых кислот, валентные колебания ($2750, 2650\text{ см}^{-1}$) связанной группы ОН карбоксила. Полосы при $2935, 2866, 2840\text{ см}^{-1}$ характерны для валентных ассиметричных, симметричных колебаний алифатических $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ групп. Полоса при 1458 см^{-1} характерна для полосы деформационных колебаний групп $=\text{CH}_2$ находящихся рядом с карбонильной группой, а при 1370 см^{-1} полоса возникает в результате колебаний группы CH_3 . Соотношения алифатических групп меняется в зависимости от степени окисленности образца.

Таблица 2. Содержание химических групп в структуре ископаемых смол о. Сахалина
Table 2. Content of chemical groups in molecular composition of fossil resins from Sakhalin Island

| Образец | Содержание химических групп в структуре ископаемых смол, волновое число, см^{-1} | | | | | | | | |
|---------|---|----------------------|------------------------|---------------|------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|--|
| | ОН-группы 3490 | Алифатические группы | C=O к/ C=O э 1700/1730 | C=C аром 1600 | C-O к/ C-O э 1250/1160 | C-O в спиртах 1085 | >C= =CH ₂ 888 | >C=CH в цикле 814 | R ₁ R ₂ C= =CHR ₃ 792 |
| Румэнит | | | | | | | | | |
| МБ-16 | 0.20 | 6.04 | 0.98/1.68 | — | 0.90/1.46 | — | 0.24 | 0.20 | — |
| МБ-23 | 0.19 | 3.11 | 0.80/0.88 | — | 0.62/0.84 | — | 0.26 | 0.19 | — |
| МБ-62 | 0.10 | 5.38 | 0.78/0.88 | — | 0.50/0.55 | — | 0.13 | 0.10 | — |
| МБ-63 | 0.10 | 4.69 | 0.57/0.66 | — | 0.37/0.42 | — | 0.10 | 0.10 | — |
| ЮБ-25 | 0.10 | 4.80 | 0.52/0.66 | — | 0.29/0.32 | — | 0.10 | 0.07 | — |
| Геданит | | | | | | | | | |
| МБ-61 | 0.18 | 4.99 | 1.01/0.86 | 0.84 | 0.46/0.50 | 0.26 | 0.16 | — | 0.11 |
| МБ-64 | 0.24 | 4.91 | 0.94/0.75 | 0.54 | 0.43/0.43 | 0.26 | 0.14 | — | 0.12 |
| МБ-12 | 0.35 | 5.60 | 1.21/1.12 | 0.33 | 0.58/0.60 | 0.30 | 0.22 | — | 0.14 |
| Ретинит | | | | | | | | | |
| МБ-60 | 0.19 | 4.36 | 0.47/0.43 | 0.13 | 0.25/0.25 | — | 0.09 | — | 0.02 |
| МБ-22 | 0.34 | 6.69 | 1.23/0.90 | 0.23 | 0.70/0.69 | — | 0.07 | — | 0.03 |

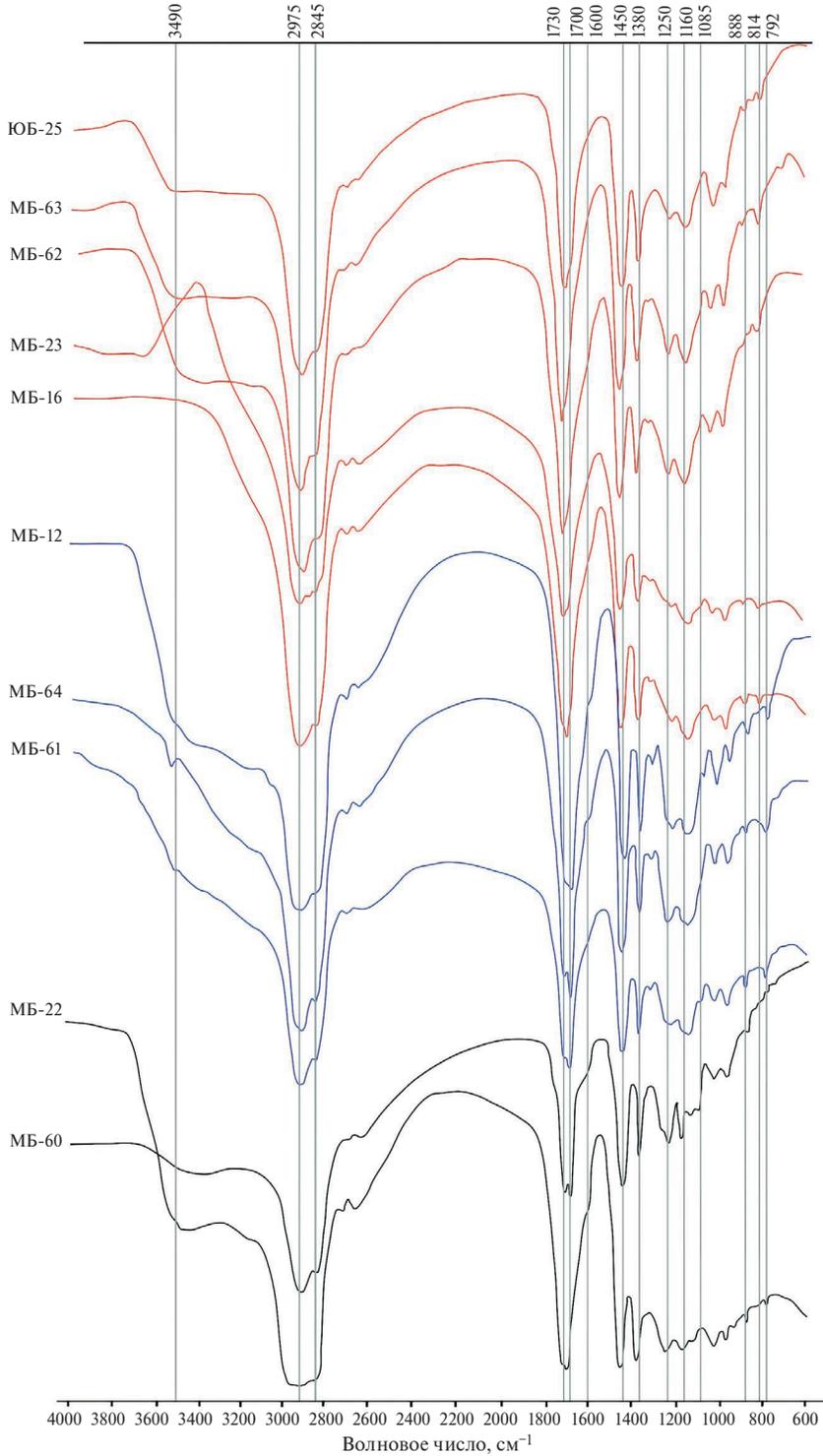


Рис. 5. ИК-спектры ископаемых смол Южного Сахалина.
Fig. 5. IR spectra of fossil resins of Southern Sakhalin.

Для всех образцов наблюдается полоса при 888 см^{-1} , обусловленная колебаниями экзоциклической метиленовой связи $>\text{C}=\text{CH}_2$. Появление во многих ИК-спектрах полосы в области $1020\text{—}1030\text{ см}^{-1}$ объясняется несколькими перекрывающимися полосами колебаний связей C—O фенольных гидроксидов. Полосы при 980 и 889 см^{-1} относятся к внеполоскостным деформационным колебаниям связей $-\text{OH}$ и весьма характерны для карбоновых кислот. Несколько полос наблюдающихся в области $800\text{—}650\text{ см}^{-1}$ могут быть характерны для групп $-\text{CH}=\text{CH}-$ тритерпенов. Полоса при 1250 см^{-1} , обусловлена поглощением связей C—O карбоновых кислот в сочетании с полосой при 1160 см^{-1} , характерной для связей C—O сложных эфиров. Карбонильная полоса расщеплена на две в 1700 см^{-1} (C=O в кислотах) и 1730 см^{-1} (C=O в эфирах).

Полученные спектры обособляются на три группы, отличающиеся интенсивностью полос в области $1800\text{—}700\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5). Хорошо обозначились различия для первой группы (МБ-16, 23, 62, 63, ЮБ-25). Для нее характерно наличие групп $>\text{C}=\text{CH}$ в цикле (полоса при 814 см^{-1}). Важной особенностью, которая отличает образцы данной группы от других образцов, является отсутствие полосы при 1600 см^{-1} , относящейся к ароматическим соединениям, наблюдающаяся у других изученных смол. Это указывает на то, что при созревании этих смол идут преимущественно процессы полимеризации олефиновых цепочек вместо ароматизации. В их составе преобладающую роль играют группы сложноэфирного характера, а содержание кислотных групп минимально. Так, соотношение полос C—O кислот и эфиров, в пользу последних ($1250 < 1160\text{ см}^{-1}$). Среди карбонильных полос более интенсивной оказывается полоса валентных колебаний связи C=O в сложноэфирной группировке ($1700 < 1730\text{ см}^{-1}$). Образованию эфирных групп, видимо, предшествует окисление смоляных кислот. Сравнительно легкая окисляемость смоляных кислот и их последующая циклизация до лактонов и эфиров известна и для смоляных кислот канифоли в кислых средах (Beck et al., 1964).

Вторая (МБ-61, 64, 12) и третья (МБ-22, 60) группы четко отличаются от первой тем, что имеют полосу поглощения неопределенных связей $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$ при 792 см^{-1} , которая отсутствует у первой. Это поглощение можно отнести к характеристической частоте сопряженной двойной связи вблизи колец гидрофенантроновой системы, характерной для пимаровой кислоты (Alekseeva, Samarina, 1966). Именно наличие ароматических связей характерно для ископаемых смол из второй и третьей группы. Ароматические связи в структуре ископаемой смолы из Стародубское ранее было зафиксированы также с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (Bechtel et al., 2016). Пимаровая кислота обладает сравнительно большой стойкостью по отношению к кислороду (Орлов, Успенский, 1936). Видимо поэтому, для этих видов смол наблюдается преобладание полосы карбонильной группы C=O в кислотной группировке ($1700 > 1730\text{ см}^{-1}$).

Кроме того, для них наблюдается одинаковая интенсивность полос поглощения кислотных и сложноэфирных групп C—O ($1250 \approx 1160\text{ см}^{-1}$). Характерным для ископаемых смол из второй и третьей группы является наличие ароматических связей. Ароматические связи в структуре ископаемой смолы из Стародубское ранее было зафиксированы также с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (Bechtel et al., 2016).

Различие между второй и третьей группами образцов состоит в том, что полосы при 1600 , 792 и 888 см^{-1} более слабые для последней. Кроме того, полоса при 1085 см^{-1} (группы C—O в спиртах) наблюдается только у второй группы.

Полученные спектроскопические результаты дают основание провести видовую диагностику изученных разновидностей ископаемых смол Сахалина. Первая группа по спектральным признакам близка к румэнисту, вторая группа — к геданиту, а третья — к ретиниту.

Известно, что эти разновидности смол имеют разную химическую составляющую. Геданит состоит, главным образом, из полимеров и сополимеров дитерпеновых

карбоновых кислот лабданового типа, янтарную кислоту не содержит, что и придает ему свойство хрупкости (Anderson et al., 1992). Ретинит относится к семейству смол, которые не имеют полимерной структуры (Streibl et al., 1976) и обладает трициклическим углеродным скелетом дитерпеновых карбоновых кислот, таких как абиетиновая, изопимаровая и пимаровая. Румэнит обладает лабдановым скелетом, но в отличие от геданита содержит янтарную кислоту (Anderson et al., 1992), что делает эту смолу вязкой и поэтому представляет интерес для ювелирной промышленности.

Поскольку геданит и ретинит (хрупкие ископаемые смолы) залегают совместно с углем, можно предположить, что они образовались при фоссилизации живицы в анаэробной среде заболоченных почв и торфяников (что подтверждается видовым составом растений и насекомых, которые указывают на обширную заболоченную среду хвойного леса того времени на Сахалине), претерпев преобразования, обусловленные химизмом вмещающего угольного пласта. Наличие ароматических связей на ИК-спектрах показывает, что изменения исходной живицы хрупких образцов смол происходили в условиях отличных от таковых вязких смол. Процесс ароматизации был важной частью процесса созревания хрупких смол.

Румэнит (вязкая ископаемая смола) на начальном этапе образовывался в процессе захоронения и окисления живицы в аэробной среде, о чем говорит преобладающая роль групп сложноэфирного характера. Присутствие янтарной кислоты в структуре румэнита, также следует приписать окислительным процессам. Как было показано нами ранее в эксперименте по нагреванию сукцинита (Мартирисян, Богдасаров, 2014), с целью подтверждения гипотезы С. С. Савкевича (1980) и других авторов (Stout et al., 2000) о том, что румэнит представляет собой продукт термической эволюции сукцинита, на ИК-спектрах нагретых образцов сукцинита, мы, действительно, наблюдали полосы характерные для ИК-спектров румэнита, в том числе появление группы $>C=CH$ в цикле, образовавшейся, возможно, за счет дегидрогенизации двойных экзоциклических связей $>C=CH_2$, поскольку интенсивность последней снижается, по сравнению с исходным образцом сукцинита. Еще П. Х. Дамс предполагал, что румэнит мог образоваться при сильном прогреве вмещающих отложений перекрывающимися их лавовыми потоками (Dahms, 1901). Следовательно, уже после фоссилизации ископаемой смолы катагенетические процессы действительно могли играть важную роль при образовании румэнита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный выше обзор находок ископаемых смол убедительно показывает достаточно широкое их распространение на Южном Сахалине. Приведенные результаты инфракрасной спектроскопии подтверждают предположение С. С. Савкевича о том, что ископаемые смолы, найденные в бассейне р. Найба и смолы морского побережья Охотского моря не идентичны. Показано, что помимо румэнита (имеющего высокий утилитарный потенциал) на данной территории встречаются хрупкие смолы, такие как ретинит и геданит. Причем все они могут встречаться как в пойме р. Найба, так и на морском побережье, куда попадают в результате вымывания с территории Лопатинского угольного месторождения.

Совместное нахождение вязких и хрупких смол служит подтверждением гипотезы о том, что их происхождение связано не столько с различиями в исходном материале живицы и/или видовой принадлежностью растений, сколько с геологической историей, а именно с особенностями процесса фоссилизации на стадиях диагенеза, катагенеза и гипергенеза.

Проведенное исследование распространения ископаемых смол позволяет определить направление поисков их промышленных скоплений помимо уже известных

Взморьевской, Найбинской, Стародубской и Фирсовской россыпей. Поскольку в данном регионе содержится несколько видов сырья, то промышленной оценке смолоносности должна предшествовать работа по диагностике сырья, которая позволит получить важную информацию о возможности их полноценного использования в различных отраслях хозяйства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аленичева А. А., Лызганов А. В., Чумаков Л. М. и др. Полезные ископаемые. Драгоценные и поделочные камни. Янтарь. // Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Сер. Дальневосточная. Лист L-(53), 54. Южно-Сахалинск. Объясн. записка. СПб: ВСЕГЕИ, **2021**. С. 297—299.

Богдасаров М. А. Янтарь и другие ископаемые смолы Евразии. Брест: БрГУ, **2017**. 216 с.

Богдасаров М. А., Бушнев Д. А., Голубев Е. А., Ковалева О. В., Шанина С. Н. Янтарь и янтаре-подобные ископаемые смолы Евразии: Ч. 1—2. // Изв. вузов. Геология и разведка, **2008**: Ч. 1: Инфракрасная спектрометрия, дифференциальный термический анализ. № 4. С. 23—30; Ч. 2: Пиролитическая газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, аминокислотный анализ, электронная и атомно-силовая микроскопия. № 5. С. 27—32.

Брылкин А. Д. Письма с Сахалина // Зап. Сиб. отд. ИРГО. **1864**. Кн. 7. С. 5—50.

Василевский А. А., Грищенко В. А., Пащенко П. А. и др. Раскопки памятников I тыс. до н. э. на острове Сахалин в 2013 году // Проблемы археологии, этнографии, антропологии Сибири и сопредельных территорий. Новосибирск: Изд-во Ин-та археологии и этнографии СО РАН, **2013**. С. 191—194.

Венюков М. И. Опыт военного обозрения Русских границ в Азии. СПб: Тип. В. Безобразова и К°, **1873**. 580 с.

Геологические и биотические события позднего эоцена — раннего олигоцена на территории бывшего СССР. Часть 1: Региональная геология верхнего эоцена и нижнего олигоцена. М.: ГЕОС, **1996**. 489 с.

Гордина Р. Н., Макарова Н. С., Разорителева Т. С. и др. Полезные ископаемые Сахалинской области. Южно-Сахалинск: Сахалинское книжное издательство, **2002**. 120 с.

Длусский Г. М. Муравьи сахалинского янтара (палеоцен?) // Палеонтологический журнал. **1988**. № 1. С. 50—61.

Добротворский М. М. Южная часть острова Сахалин // Изв. Сиб. отд. РГО. **1870**. Т. 1. № 2/3. С. 18—34.

Жерихин В. В. Развитие и смена меловых и кайнозойских фаунистических комплексов. М.: Наука, **1978**. 198 с.

Жижин А. Д. Современные прибрежно-морские россыпи янтара на восточном побережье Сахалина // Литология и полезные ископаемые. **1977**. № 2. С. 133—137.

Захарова М. А. Литология палеогеновых отложений Сахалина и условия их образования. Новосибирск: Наука, **1973**. 108 с.

Кодрул Т. М. Фитостратиграфия палеогена Южного Сахалина. М.: Наука, **1999**. 150 с.

Лопатин И. А. Рапорт горного инженера Лопатина к г. генерал-губернатору Восточной Сибири // Горный журнал. **1870**. № 10. С. 47—71.

Макарова Е. Ю., Маслова Е. Е., Марек Я. Исследование ископаемых смол и янтарей // Георесурсы. **2017**. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 249—255.

Мартиросян О. В., Богдасаров М. А. Ископаемые смолы: диагностика, классификация и структурные преобразования в условиях термального воздействия // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. **2014**. № 4. С. 10—15.

Мерцалов Г. В. Горная и горнорудная промышленность в 1915 г. // Известия ЦВПК. **1916**. № 46 с. 3—4.

Невельский Г. И. Подвиги русских морских офицеров на крайнем востоке России 1849—1855. Приамурский и Приуссурийский край: посмертные записки адмирала Невельского. СПб: Русская скоропечатня (Л. С. Нахимова), **1878**. 424 с.

Недра Сахалинской области. Южно-Сахалинск: ООО Изд-во «Сахалин-Приамурские ведомости», 2013. 120 с.

Савкевич С. С. Состояние изученности и перспективы янтареносности СССР // Советская геология. 1973. № 5. С. 48—55.

Савкевич С. С. Новое в минералогическом изучении янтаря и некоторых других ископаемых смол // Самоцветы. Л.: Наука, 1980. С. 17—28.

Смехов Е. М. Геологическое строение Сахалина // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1947. № 1. С. 115—122.

Шмидт Ф. Б., Глен П. П. Труды Сибирской экспедиции Императорского Русского Географического общества. 1864—1886: Исторические отчеты о физико-географических исследованиях. СПб: Тип. В. Безобразова и К^о, 1866. 119 с.

Varieties of Fossil Resins of South Sakhalin and Their Molecular Composition

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

^a Geological Institute RAS, Moscow, Russia

^b Pushkin Brest State University, Brest, Republic of Belarus

*e-mail: mov@ginras.ru

**e-mail: bahdasarau@gmail.com

This article provides the first up-to-date overview of the history of fossil resin finds in the southern part of Sakhalin Island. On the base of little-known facts and casual references scattered in geological literature, main locations of the amber-like fossil resins are reviewed and described. Peculiarities of their molecular composition were studied, and, for the first time, it has been done for resins from Moneron Island. The assumption of S. S. Savkevich about mineralogical non-identity of resins from the coast of the Sea of Okhotsk and the Naiba river basin was analytically confirmed. It is shown that the resins are represented not only by a ductile variety — rumenite, but also by brittle ones — gedanite and retinite, which can't be used as jewelry raw materials.

Keywords: fossil resins, rumenite, gedanite, retinite, infrared spectroscopy, Sakhalin Island

REFERENCES

Alekseeva I. A., Samarina L. A. The question of the chemical structure of amber. *Chemistry of Natural Compounds*. 1966. V. 2. N 6. P. 351—356.

Alenicheva A. A., Lyzganov A. V., Chumakov L. M. et al. Mineral resources. Precious and ornamental stones. Amber. In: *State geological map of the Russian Federation. Scale 1:1 000 000 (third generation). Ser. Far Eastern. Sheet L-(53), 54. Yuzhno-Sakhalinsk*. Explanatory note. Saint Petersburg: VSEGEI, 2021. P. 297—299 (in Russian).

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(6). P. 829—841 (in Russian).

Asiatic pilot: East coast of Siberia, Sakhalin Island and Chosen. Washington: Govt. Print. Off U. S., 1918. Vol. 1. 412 p. (in Russian).

Baranov V., Andersen T., Perkovsky E. E. Orthoclasts from Eocene amber from Sakhalin (Diptera: Chironomidae, Orthoclastiinae). *Insect Syst. Evol.* 2014. Vol. 46. N 4. P. 359—378.

Bechtel A., Chekryzhov I. Y., Nechaev V. P., Kononov V. V. Hydrocarbon Composition of Russian Amber from the Voznovo Lignite Deposit and Sakhalin Island. *Int. J. Coal. Geol.* 2016. Vol. 167. P. 176—183.

Beck C. W., Wilbur E., Meret S. Infrared spectra and the origin of amber. *Nature*. 1964. Vol. 201. P. 256—257.

Bogdasarov M. A. Amber and other fossil resins of Eurasia. Brest: BrSU, 2017. 216 p. (in Russian).

Bogdasarov M. A., Bushnev D. A., Golubev E. A., Kovaleva O. V., Shanina S. N. Amber and amber-like fossil resins of Eurasia: Ch. 1—2. *Proc. Higher Educat. Establ. Geol. Explor.* **2008**: Ch. 1: Infrared spectrometry, differential thermal analysis. N4. P. 23—30; Ch. 2: Pyrolytic gas chromatography, chromatography-mass spectrometry, amino acid analysis, electron and atomic force microscopy. N 5. P. 27—32 (in Russian).

Brylkin A. D. Letters from Sakhalin. *Zapiski Siberian Branch IRGO.* **1864**. Vol. 7. P. 5—50. (in Russian).

Dahms P. Mineralogische Untersuchungen über Bernstein. 8. Ein Beitrag zur Constitutionsfrage des Bernsteins. In: *Schriften der Naturforschenden Gesellschaft in Danzig, Neue Folge*. Bd. 10. H 2. Danzig, **1901**. S. 243—257.

Dietrich C. H., Perkovsky E. E. First record of Cicadellidae (Insecta, Hemiptera, Auchenorrhyncha) from Eocene Sakhalinian amber. *ZooKeys.* **2019**. Vol. 886. P. 127—134.

Dlussky G. M. Ants of Sakhalin amber (Paleocene?). *Paleontol. J.* **1988**. N 1. P. 50—61 (in Russian).

Dobrovorsky M. M. Southern part of Sakhalin Island. *Proc. Higher Educat. Establ. Geol. Explor.* **1870**. Vol. 1. N 2—3. P. 18—34 (in Russian).

Erman A. Reise um die Erde durch Nord-Asien und die beiden Ozeane in den Jahren 1828, 1829 und 1830. Berlin. **1848**. Bd. 3. 591 p.

Geological and Biotic Events of the Late Eocene–Early Oligocene in the Former USSR. Part 1: Regional Geology of the Upper Eocene and Lower Oligocene. Moscow: GEOS, **1996**. 489 p. (in Russian).

Golubev Y. A., Martirosyan O. V. The structure of the natural fossil resins of North Eurasia according to IR—spectroscopy and microscopic data. *Phys. Chem. Minerals.* **2012**. Vol. 39. N 3. P. 247—258.

Gordina R. N., Makarova N. S., Razoriteleva T. S. et al. Mineral resources of the Sakhalin Oblast. Yuzhno-Sakhalinsk: Sakhalin Book Publishing House, **2002**. 120 p. (in Russian).

Iwasaki Chôzô. The Coal and the Amber of Kuji. In: *Technology Reports of the Tohoku Imperial University.* **1927**. Vol. 6. N 3. P. 23—28.

Kodrul T. M. Phytostratigraphy of the Palaeogene of Southern Sakhalin. Moscow: Nauka, **1999**. 150 p. (in Russian).

Kononov V. V., Smyshlyaeva O. P., Zelenski M. E. Structural Features and Composition of Amber from Placers on the East Coast of Sakhalin Island. In: *Biogenic — Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems, Lecture Notes in Earth System Sciences*. Springer International Publishing Switzerland, **2016**. P. 97—107.

Kosmowska-Ceranowicz B. Atlas widm w podczerwieni żywic kopalnych świata, subfosylnych i niektórych imitacji bursztynu [Infrared spectra atlas of fossil resins, subfossil resins and selected imitations of amber] / In: *Widma IR żywic świata. Charakterystyka ich holotypów [ATLAS Infrared spectra of the World's resins. Holotype Characteristics]*. Warszawa: Wyd. PAN Muzeum Ziemi, **2015**. P. 5—210.

Kosmowska-Ceranowicz B., Pielnińska A. Infrared spectra of amber and other resins — results of research by Vlasdas Katinas. In: *International symposium «Amberif 2018»*. Book of abstract. **2018**. P. 124—128.

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.

Lopatin I. A. Report of Mining Engineer Lopatin to the Governor-General of Eastern Siberia. *Mining J.* **1870**. N 10. P. 47—71 (in Russian).

Makarova E. Yu., Maslova E. E., Marek Ya. Investigation of fossil resins and amber. *Georesources.* **2017**. Special issue. Pt. 2. P. 249—255 (in Russian).

Martirosyan O. V., Bogdasarov M. A. Fossil resins: diagnostics, classification and structural transformations under thermal influence. *Vestnik IG Komi SC Ural Branch of RAS.* **2014**. N 4. P. 10—15 (in Russian).

Mertsalov G. V. Mining and mining industry in 1915. *Proc. TsVPK.* **1916**. N 46. P. 3—4 (in Russian).

Naglik B., Mroczkowska-Szarsze M., Dumańska-Słowik M. et al. Fossil resins — constraints from portable and laboratory Near-infrared Raman Spectrometers. *Minerals.* **2020**. Vol. 10. Paper 104.

Nevelskiy G. I. Feats of Russian naval officers in the extreme east of Russia 1849—1855. Priamursky and Pri-Ussuriysky region: posthumous notes of Admiral Nevelsky. Saint Petersburg: Russkaya Skoroprintnya (L. S. Nakhimova), **1878**. 424 p. (in Russian).

Pańczak J., Kosakowski P., Zakrzewski A. Biomarkers in fossil resins and their palaeoecological significance. *Earth-Science Reviews.* **2023**. Vol. 242 (104455).

Rasnitsyn A. P., Quicke D. L.J. History of Insects., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **2002**. 517 p.

- Savkevich S. S.* New in mineralogical study of amber and some other fossil resins. In: *Samotsveti*. Leningrad: Nauka, **1980**. P. 17—28 (*in Russian*).
- Savkevich S. S.* State of the study and prospects of amberisation of the USSR. *Soviet Geology*. **1973**. N 5. P. 48—55 (*in Russian*).
- Schmidt F. B., Glen P. P.* Proceedings of the Siberian Expedition of the Imperial Russian Geographical Society. 1864—1886: Historical reports on physico-geographical researches. St. Petersburg: V. Bezobrazov and Co, **1866**. 119 p. (*in Russian*).
- Smekhov E. M.* Geological structure of Sakhalin. *Proc. USSR Acad. Sci. Ser. Geol.* **1947**. N 1. P. 115—122 (*in Russian*).
- Subsoil of the Sakhalin Region*. Yuzhno-Sakhalinsk: Sakhalin-Priamurskie vedomosti, **2013**. 120 p. (*in Russian*).
- Stach P., Martinkutė G., Šinkūnas P. et al.* An attempt to correlate the physical properties of fossil and subfossil resins with their age and geographic location. *J. Polymer Engin.* **2019**. Vol. 39. P. 716—728.
- Stout E. C., Beck C. W., Anderson K. B.* Identification of rumanite (Romanian amber) as thermally altered succinite (Baltic amber). *Phys. Chem. Miner.* **2000**. N 27. P. 665—678.
- Szadziewski R, Sontag E. A new species of *Forcipomyia* from Paleocene Sakhalin amber (Diptera: Ceratopogonidae). *Polish J. Entomol.* **2013**. Vol. 82. P. 59—62.
- Vasilevskiy A. A., Grishchenko V. A., Pashentsev P. A. et al.* Excavations of monuments of the I millennium BC on Sakhalin Island in 2013. In: *Problems of archaeology, ethnography, anthropology of Siberia and adjacent territories*. Novosibirsk: Inst. Archeology and Ethnography SB RAS, **2013**. P. 191—194 (*in Russian*).
- Venyukov M. I.* Experience of military review of the Russian borders in Asia. Saint Petersburg: V. Bezobrazov and Co, **1873**. 580 p. (*in Russian*).
- Wang H.A.* Mineralogical study of amber from Xixia region, Henan Province. *Acta Mineralogica Sinica*. **1989**. N 9(4). P. 338—344.
- Zakharova M. A.* Lithology of Paleogene sediments of Sakhalin and conditions of their formation. Novosibirsk: Nauka, **1973**. 108 p. (*in Russian*).
- Zherikhin V. V.* Development and change of Cretaceous and Cenozoic faunal complexes. Moscow: Nauka, **1978**. 198 p. (*in Russian*).
- Zhizhin A. D.* Modern coastal-marine placers of amber on the eastern coast of Sakhalin. *Lithol. Miner. Res.* **1977**. N 2. P. 133—137. (*in Russian*).