

УДК 542. 543. 547

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКА ПРОИСХОЖДЕНИЯ БИТУМА, НАНЕСЕННОГО НА КЕРАМИЧЕСКУЮ ПОСУДУ, НАЙДЕННУЮ В МЕНТЕШТЕПЕ – ДРЕВНЕМ ПОСЕЛЕНИИ АЗЕРБАЙДЖАНА

Д.Р. Аббасова

*(Институт радиационных проблем НАНА; e-mail: dinara\_abasova@hotmail.com)*

Проведено исследование битума, нанесенного на поверхность керамической посуды, найденной при проведении раскопок в поселении Ментештепе (Азербайджан, Товузский р-н). Проведен биомаркерный анализ, определены углеводородный и элементный состав битума с помощью высокочувствительных приборов, найден источник происхождения битума.

**Ключевые слова:** биомаркеры, анализ битума, элементный анализ, хроматографический анализ.

Почти во всех странах, где нефть или битуминозные породы выходили на поверхность, местные жители использовали их с незапамятных времен. Археологические данные свидетельствуют о том, что если и не сама нефть, то продукты ее окисления использовали на Ближнем Востоке и на Индостанском полуострове за 3000–3250 лет до н.э., в долине Ефрата у г. Хита (западнее Багдада) они были известны даже более чем за 4000 лет до н.э. [1].

Еще до VII в. н.э. апшеронская нефть составляла одно из основных богатств Азербайджана, и часть ее вывозилась в другие страны, например в Ирак и Индию. В летописи «Албания VII в.» Моисея Каганкатваци отмечается, что в бассейне Куры добывали нефть и соль.

Исторические данные свидетельствуют о том, что битум использовали для приготовления раствора при кладке стен, в качестве клея для закрепления кремней и аппликаций, для покрытия дна искусственных водоемов, а также как средство предохранения деревянных частей зданий (балок, дверных и оконных переплетов и т.д.) от гниения. За 2000–3500 лет до н.э. битум использовали при создании скульптурных произведений – украшений колонн, статуй [1].

Подтверждением вышесказанного могут служить покрытые битумом образцы керамики (рис. 1), найденные в результате археологических раскопок, проведенных учеными Азербайджана и Франции в поселении Ментештепе (Товузский р-н Азербайджана) летом 2009 г. под руководством Фархад Гулиева (Институт археологии и этнографии НАНА) и Bertille Lyonet (CNRS).

Исследования и отбор образцов проводили в Институте радиационных проблем НАНА.

### Методы исследования

Для исследования образцов использовали новейшие высокочувствительные приборы фирмы «*Varian*». Композиционный состав битума, нанесенного на внутренние стенки керамической посуды, определяли с помощью газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором «ГХ-ПИД» (7890 GC), а концентрацию металлов – атомно-адсорбционным методом (AAS800). Экстракцию образца проводили в течение 16–20 ч в аппарате «*Сокслет*» с помощью дихлорметана. Полученный экстракт подвергали фракционированию с помощью хроматографической колонки. Для проведения анализа использовали «ГХ-ПИД» (7890) фирмы «*Varian*». Полученные данные приведены в табл. 1, 2 и на рис. 2.

Радиоуглеродный анализ, проведенный в CNRS (Франция), позволяет датировать найденные керамические образцы приблизительно 3500 г. до н.э. [2–3].

### Обсуждение результатов

Как известно, основные индикаторы источника происхождения – реликтовые углеводороды, так называемые хемофоссилии.

Хемофоссилии, биологические маркеры или биомаркеры, представляют собой широкий спектр индивидуальных органических соединений углерода (биомолекул), полученных из живых организмов. В следовых количествах их можно обнаружить в окаменелостях и породах [4].

Таблица 1

## Содержание углеводородов в битуме

| Углеводороды                           | Содержание, нг/гдм |
|--|--------------------|
| Нормальные алканы                      |                    |
| ТРН(C <sub>9</sub> –C <sub>36</sub> )* | 3342*              |
| <i>n</i> -C <sub>9</sub>               | <50                |
| <i>n</i> -C <sub>10</sub>              | <50                |
| <i>n</i> -C <sub>11</sub>              | <48                |
| <i>n</i> -C <sub>12</sub>              | 470                |
| <i>n</i> -C <sub>13</sub>              | 81                 |
| <i>n</i> -C <sub>14</sub>              | 759                |
| <i>n</i> -C <sub>15</sub>              | 129                |
| <i>n</i> -C <sub>16</sub>              | 461                |
| <i>n</i> -C <sub>17</sub>              | 81                 |
| <i>n</i> -C <sub>18</sub>              | 219                |
| <i>n</i> -C <sub>19</sub>              | <69                |
| <i>n</i> -C <sub>20</sub>              | <79                |
| <i>n</i> -C <sub>21</sub>              | <25                |
| <i>n</i> -C <sub>22</sub>              | <69                |
| <i>n</i> -C <sub>23</sub>              | <11                |
| <i>n</i> -C <sub>24</sub>              | <91                |
| <i>n</i> -C <sub>25</sub>              | <9                 |
| <i>n</i> -C <sub>26</sub>              | <55                |
| <i>n</i> -C <sub>27</sub>              | <42                |
| <i>n</i> -C <sub>28</sub>              | <176               |
| <i>n</i> -C <sub>29</sub>              | <61                |
| <i>n</i> -C <sub>30</sub>              | <85                |
| <i>n</i> -C <sub>31</sub>              | 403                |
| <i>n</i> -C <sub>32</sub>              | <42                |
| <i>n</i> -C <sub>33</sub>              | 738                |
| <i>n</i> -C <sub>34</sub>              | <61                |
| <i>n</i> -C <sub>35</sub>              | <85                |
| <i>n</i> -C <sub>36</sub>              | <64                |
| Реликтовые углеводороды                |                    |
| Пристан                                | 63                 |
| Фитан                                  | 1444               |

\* Содержание указано в мкг/гдм.

Повышенное значение отношения фитана и *n*-C<sub>18</sub> (Ф/*n*-C<sub>18</sub>), а также низкое значение отношения пристана и фитана (П/Ф) (табл. 3), где фитан преобладает, является свидетельством принадлежности образца к соленоводной фации и гиперсоленым осадочным породам [5]. Низкие значения отношений П/Ф и П/*n*-C<sub>17</sub> характерны для морских глубоководных фаций, они свидетельствуют об исходном сапропелевом органическом веществе (ОВ) [5–9]. В пользу сапропелевого ОВ говорит также повышенное значение фитана, для генерации которого дополнительным источником являются фитальные эфиры, входящие в состав мембран клеток архебактерий (галофилов и метаногенов), а также фитол – неотъемлемая часть хлорофилла зеленых растений и фотосинтезирующих бактерий. В условиях восстановительной среды из фитола образуется дигидрофитол (фитанол), который путем дегидрирования превращается в фитан [9]. Именно поэтому повышенное содержание фитана является показателем восстановительной среды на ранней стадии диагенеза. Данные параметры характерны для нефтей типа А, источником которых послужило морское ОВ (сапропелевое ОВ и восстановительные условия). Для учета распределения в составе алифатических фракции изопреноидов и *n*-алканов был рассчитан углеводородный индекс ( $K_i$ ), который оказался равным 5 [10]:

$$K_i = (\text{П} + \text{Ф}) / (n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18}).$$

Из табл. 3 видно преобладание *изо*-структуры над алканами нормального ряда. Повышенное значение



Рис. 1 Фотография образца

Т а б л и ц а 2

Содержание металлов в образце (мг/кг)

| Металл                               | Cu   | Pb   | As    | Sn    | Zn   | Al     | Ni   |
|--------------------------------------|------|------|-------|-------|------|--------|------|
| Содержание металла в образце (мг/кг) | 57,9 | 8,28 | 17,95 | <0,51 | 84,9 | 47 880 | 47,6 |

Т а б л и ц а 3

Диагностические отношения реликтовых углеводородов

| Углеводороды | П/н-C <sub>17</sub> | Ф/н-C <sub>18</sub> | П/Ф   | н-C <sub>17</sub> /н-C <sub>18</sub> |
|--------------|---------------------|---------------------|-------|--------------------------------------|
| Соотношение  | 0,77                | 6,6                 | 0,044 | 0,370                                |

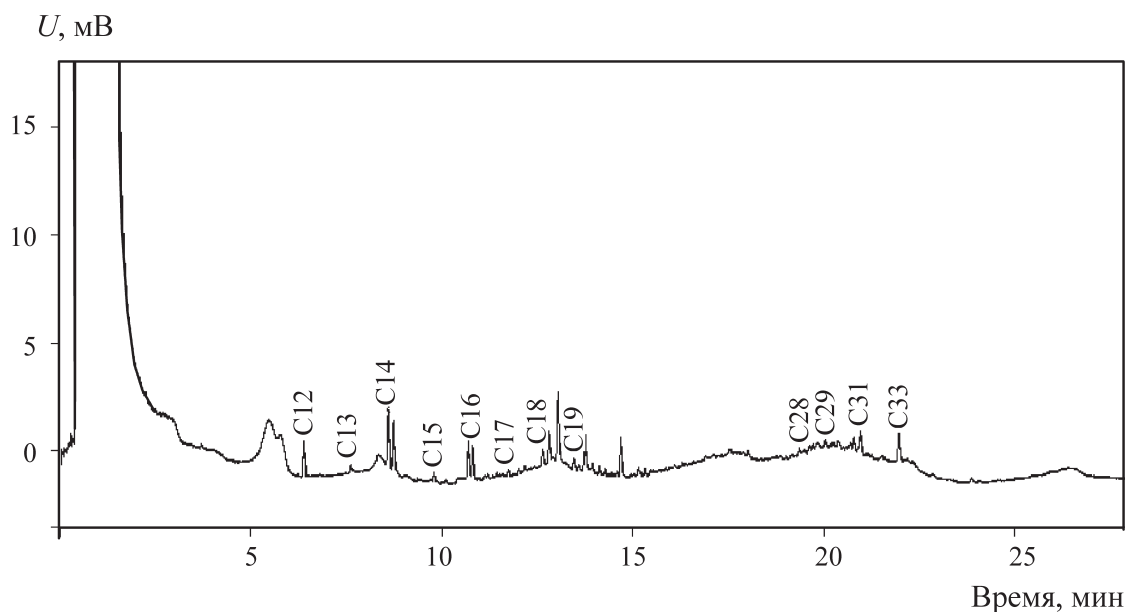


Рис. 2. Хроматограмма образца

индекса  $K_r$ , рассчитанного по уравнению, и низкое значение П/Ф характерны для зрелых флюидов и нефтей палеоцена.

Максимум *n*-алканов приходится на C<sub>12</sub>–C<sub>19</sub>, причем четные изомеры преобладают над нечетными. На основании полученных данных можно прийти к выводу, что наш образец принадлежит к ОВ гиперсоленых осадочных пород сапропелевого ряда морских глубоководных фаций, что характерно для битумов месторождений Каспийского моря.

Для более точного определения месторождения, которому принадлежит исследуемый образец, было проведено сравнение по элементному составу с другими образцами битумов. Исследование показало,

что он наиболее схож с битумами Бяндованского месторождения Ширванского района [11].

Таким образом, мы определили тип нефти, генетически сходной с найденным нами битумом. Было идентифицировано исходное ОВ битума. Высказанно предположение о месторождении данного битума.

Учитывая, что месторождение битума, которым покрыта керамическая посуда, и поселение, где проводились археологические раскопки, находятся на шелковом пути, и расстояние между ними составляет 460 км, можно прийти к заключению, что посуда, найденная в Товузском р-не, была перенесена из Ширванского р-на в результате существовавших уже в то время экономических отношений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинин М.К. Тайны образования нефти и горючих газов. М., 1981.  
 2. Аббасова Д.Р., Гарибов А.А., Мехтиева Р.Н. Керимов М.К. Комплексное исследование поселения Ментештепе

- Товузского района. Мат-лы конф. «Перспективы использования Ядерной энергии в мирных целях», посвященной 40-летию Института радиационных проблем. Баку, ноябрь 2009. С. 120.
3. Bertille L. Of the importance of calibrated C14 dates in Archaeology, Intern. Conf. «Perspective use of Nuclear Energy for peaceful purposes». Baku, Azerbaijan, November 2009. P. 118.
  4. Logan G.A., Collins M.J., Eglinton G. / Taphonomy: releasing data locked in the fossil record. N.Y., 1991. P. 1.
  5. Пунанова С.А., Виноградова Т.Л. // Геохимия. 2010. № 11. С. 1214.
  6. Петров А.А. Углеводороды нефти. М., 1984.
  7. Виноградова Т.Л., Пунанова С.А. // Геохимия. 2009. № 1. С. 103.
  8. Соболева Е.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2003. № 2. С. 29.
  9. Шиманский В.К., Шапиро А.И., Васильева В.Ф., Вишневская Н.Б., Кунаева Н.Т., Туренкова Г.В. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2006. С. 1.
  10. Бурмистрова Т.И., Алексеева Т.П., Перфильева В.Д., Терещенко Н.Н., Стахина Л.Д. // Химия растительного сырья. 2003. № 3. С. 69.
  11. Абдуллаева А.А., Белов И.О., Ибадзаде А.Д., Туския Б.А. // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 1990. № 5. С. 10.

Поступила в редакцию 25.04.12

## DETERMINATION OF SOURCE OF ORIGIN OF BITUMEN COVERED ON CERAMICS FOUND IN ANCIENT SETTLEMENT MENTESHTEPE, AZERBAIJAN

**D.R. Abbasova**

*(Institute of Radiation Problems of Azerbaijan National Academy of Science, Baku, Azerbaijan)*

**In this work investigation of bitumen covered on the surface of ceramic found at excavation of Mentesh-tepe settlement of Tovuz region of Azerbaijan has been studied. Biomarker analysis, hydrocarbon analysis and element content have been provided by high sensitive equipments and source of origin of bitumen has been identified.**

**Key words:** *biomarkers, bitumen analysis, element content, chromatography analysis.*

**Сведения об авторе:** Динара Аббасова Рафик гызы – руководитель Азербайджанского национального центра международной ядерной информационной системы МАГАТЭ, официальный представитель Азербайджана в Международной ассоциации «Женщины в ядерной науке», канд. хим. наук (dinara\_abasova@hotmail.com).