

549

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КОМПЬЮТЕРНЫЙ ИНСТИТУТ

Н. А. ОРЛОВ и В. А. УОЛЕНОВИЧ

МИНЕРАЛОГИЯ КАУСТОВИДИТОВ

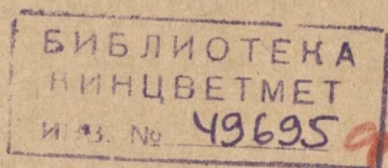
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

549
0-664

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ЛОМОНОСОВСКИЙ ИНСТИТУТ

Н. А. ОРЛОВ и В. А. УСПЕНСКИЙ

МИНЕРАЛОГИЯ КАУСТОБИОЛИТОВ



ЕДИНСТВЕННЫЙ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1936 ЛЕНИНГРАД

1955

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Часть I. Ископаемые смолы.	
I. Химия современных и ископаемых смол	13
II. Процессы превращения ископаемых смол и условия нахождения их в природе	25
III. Янтарь в СССР	40
IV. Классификация ископаемых смол	44
Класс смол. Подкласс I. Ретениты	46
Отдел I. Смолы типа янтаря	—
Сем. копалита	—
Сем. сукцинита	55
Сем. ретинита	62
Сем. шрауфита	69
Сем. пироретина	78
Сем. тиоретинита	83
Отдел II. Смолы типа бензоё	87
Подкл. II. «Кристаллические смолы»	91
Часть II. Битумы.	
I. Химия битумов	103
II. Условия нахождения битумов в природе	110
III. Классификация битумов	121
Класс битумов. Подкласс I. Настоящие битумы	124
Сем. нефтей и вязких битумов	—
Сем. асфальтитов	131
Подкласс II. «Пиробитумы»	142
Сем. керитов	—
Сем. элькеритов	156
Сем. антраксолитов	157
Часть III.	
Класс III. Парафины	173
Класс IV. Соли органических кислот	184
Класс V. Гёлиты	189
Класс VI. Альгариты	193
Указатель	195

ВВЕДЕНИЕ

В общем круговороте углерода-биосферы образование каустобиолитов представляет собой очень небольшую по массе захватываемой ею материи боковую ветвь, лежащую в стороне от основного цикла. Многообразие форм органического вещества, встречающегося в ископаемом состоянии лишь в очень слабой мере отражает то необъятное богатство форм, которое господствует в царстве органических соединений, слагающих живое вещество. Это обстоятельство объясняется сравнительно очень слабой устойчивостью большинства выходящих из биосферы веществ и вполне гармонирует с тем количественным соотношением, которое наблюдается для «живого» и «мертвого» углерода биосферы. Количество «мертвого» углерода, выпавшего из цикла и постоянно путем взаимного обмена уходящего обратно и накапливающегося вновь, составляет ничтожную долю по сравнению с общей массой углерода, находящегося в сфере деятельности живого вещества. Постоянный обмен между этими двумя формами органической материи поддерживает равновесие их на известном определенном уровне.

Углерод в живом веществе составляет нормально лишь незначительную долю его общей массы; в основном организмы слагаются из воды. В каустобиолитах, законсервированной форме органического вещества, углерод становится преобладающим элементом. Весь путь изменения органического вещества в этом тупике, представляющем ответвление основного цикла, сводится к постепенному обогащению углеродом, конечным этапом которого является графит. В некоторых случаях это превращение носит характер простой консервации, обусловленной или исключительной устойчивостью определенных типов органических соединений, или же особенностями условий сохранения. Иногда это последнее явление консервации показывает поразительные случаи сохранности веществ, для которых в обычных условиях изменения никоим образом не может быть допущена столь высокая степень устойчивости. Известны случаи нахождения в ископаемом состоянии белковых веществ или углеводов, веществ, неустойчивость которых в нормальных условиях изменения считается неоспоримой.

В обычных случаях однако превращение органического вещества направляется по пути глубокого изменения основных структур, подчиняясь некоторой геохимической закономерности, ведущей к созданию определенных наиболее устойчивых форм.

Общее изучение этой закономерности и взаимоотношений веществ выпавшего из цикла углерода с живым и мертвым веществом биосферы составляет предмет большой, молодой еще области знания — геохимии углерода. Задачей в значительной мере подсобной в данном случае дисциплины, минералогии углерода, является лишь зарегистрировать возможно более полно все богатство имеющихся форм. Это особенно необходимым становится и потому, что чисто описательная классификационная часть минералогии находится в исключительно жалком состоянии. Если вопросы генезиса отдельных типов ископаемых горючих давно уже стали предметом глубокого научного анализа, то эта черновая на первых порах работа по приведению в порядок имеющихся данных о типах и формах нахождения в природе органического вещества, в разрезе минералогическом, пока еще почти совершенно не была предметом серьезного внимания.

Если обратиться к курсам описательной минералогии даже последним, новейшим, то бросается в глаза чрезвычайная скудность данных по минералогии группы органических веществ и определенная тенденция по возможности совершенно оставить в стороне, исключить этот темный, бесформенный и мало интересный, с точки зрения классической старой минералогии, раздел. Отчасти это объясняется известным разрывом в работе двух, в сущности, смежных дисциплин минералогии в ее обычном понимании и того раздела органической химии, в который входит изучение ископаемых углеродистых тел. Отчасти, может быть, здесь сыграло роль особенное своеобразие веществ, составляющих группу минералов углерода. В отличие от химических очень несложных индивидуальных веществ, составляющих предмет изучения неорганической минералогии, минералы группы каустобиолитов представляют собой очень сложные, подчас химически неразрешимые вещества, лишь в общей поверхностной степени доступные изучению при данном состоянии органической химии. Связанное с этим обстоятельством отсутствие резко, ясно выраженных форм минеральных видов ставит их нахождение в ряду обычных минералов в некоторое противоречие с принципами старой классической минералогии, и поэтому включение их в общую систему классификации не может быть сделано без известной уступки с точки зрения этих принципов.

«Янтарь, говорит Дёльтер (2), долгое время причислялся к минералам и до сих пор рассматривается в минералогиях совместно с настоящими минералами, хотя он не может быть к таковым отнесен, ибо основным условием принадлежности данного вещества к минералам является точный стехиометрический состав, а кроме того само название янтарь отнюдь не заключает в себе что-то совершенно определенное, объединяя целый ряд весьма различных ископаемых смол». Последнее возражение впрочем не может быть поставлено в вину янтарю, так как оно является скорее следствием, чем причиной слабой минералогической изученности этой группы веществ вообще.

«Так как янтарь происходит от растений, говорит Браунс (3), то он, собственно говоря, не является минералом и его относят к минералам лишь потому, что он находится в земле и не обладает растительным строением».

П. Дамс (4), присоединяясь к мнению Мургочи (5), отрицающего вообще возможность создания какой-либо четкой классификации ископаемых смол, весьма пространно излагает свои соображения по этому поводу. «Классификация здесь, говорит он, в сущности, не имеет ни одного опорного признака, который мог бы быть положен в основу. Внешние свойства — цвет, твердость и др. вообще не могут служить достаточным основанием для отнесения минерала в ту или иную группу, состав же для такой сложной смеси веществ не может быть признан очень существенным моментом. Кроме того, как общие физико-химические свойства, так и элементарный состав ископаемых смол подвержены колебаниям и неодинаковы даже в пределах одного образца».

Целый ряд подобных же соображений, выраженных в еще более резкой форме, высказывался и относительно веществ класса битумов. В сущности, с требованиями чистой классической минералогии вполне могут быть согласованы лишь пять-шесть органических минералов, да и то при условии уступки в части происхождения, ибо:

«Они (битумы), говорит Браунс (6), происходят от животных или растений и не являются химическими соединениями, тогда как минералы представляют собой неорганические природные продукты и химически индивидуальные вещества».

Таким образом группа органических веществ в общей системе минералогической классификации носила обычно характер инородного тела, лишь внешне будучи связанной с другими ее разделами.

Выделение органических («горючих») минералов в самостоятельную группу восходит еще ко временам раннего средневековья, когда лишь в неясных и подчас странных формах выкристаллизовывались первые линии деления минеральных веществ на отдельные классы и группы. Еще в трудах арабского ученого Авиценны (980—1037) мы видим их обособленными в отдельный класс «серы», куда входили все горючие вещества, т. е. собственно каустобиолиты, а также алмаз, графит и сера.

Это сближение по признаку горючести удерживается позднее во многих классификациях до начала прошлого столетия и ведет свои корни от старинных досредневековых воззрений на природу горючих веществ.

Еще Плиний говорил о том, что битумы являются веществами очень близкими к сере. В представлениях же средневековья, когда сера служила как бы воплощением свойства горючести, ее название становилось лишь символом, выражавшим это свойство. Понятным становится при этом, почему в средневековье весьма распространенным было воззрение на угли и битумы, как на вещества, созданные из серы и земли. Ибо в то время само понятие «сера» имело не только физический, но и глубоко философский смысл.¹

¹ Еще накануне XIX в. Иоганн Готтлиб Георги (7) говорил, ссылаясь на мнение Ганемана (Crelle's Chem. Ann., 1798) что, быть может, графит скорее должен быть отнесен к веществам металлическим, чем к сернистым, как это обычно делалось до сих пор.

В минералогических классификациях до первой четверти прошлого столетия и позднее продолжало господствовать такое деление.

Иоганн Готтлиб Георги (7) в своем описании минеральных ископаемых Российского государства разбивает их в основном на те же классы, которые мы видим у Авиценны: I — камни и земли, II — соли и III — горючие вещества.

Последний класс — класс горючих веществ — распадался на три отдела, из которых первый содержал битумы, смолы и угли, т. е. собственно все каустобиолиты, второй — серу и близкие к ней вещества и третий — графит и антрацит.

В классификации Гаусмана (8) из двух классов (горючие и негорючие) первый содержал в числе прочих веществ отряд *Imflammibilien*, разбиравшийся на группы: 1) алмаза, 2) серы, 3) графита, 4) антрацита, 5) каменных углей, 6) битумов и 7) смол.

То же мы видим и в классификации отца минералогии Авраама Готтлоба Вернера (9) и позднее у Брейтгаупта (10), Гартмана (11) и др.

Химическое изучение минералов, к тому времени уже сделавшее значительные успехи, после работ Гаюи и Берцелиуса привело к созданию классификаций, основанных на принципах элементарного состава. В этих первых химических классификациях минералы класса органических веществ вошли в состав общей группы соединений углерода. Это мы видим, например, в старой классификации Наумана (12), у которого в состав VII класса антрацидов входили: 1) алмаз, 2) угли, 3) битумы и 4) соли органических кислот, или в классификации русского профессора Соколова (13), разделявшего род углерода на группу свободного углерода (алмаз, графит, антрацит) и группу соединений углерода, объединявшую угли, смолы, нефти и углеводороды. Из позднейших классификаций мы видим этот же принцип деления у Лаппарана (14), который разбивает группу горючих минералов на шесть подгрупп: 1) минералы углерода (графит и алмаз), 2) угли, 3) ископаемые воска (углеводороды), 4) битумы, 5) смолы и 6) соли органических кислот.

Вполне понятно, что в таких классификациях принципы генетические отодвигались на второй план. Для старых классификаций это явление объяснялось недостаточной изученностью рассматриваемых ими веществ.

Еще в 30-х годах прошлого столетия можно было встретить такие странные воззрения на природу алмаза, как взгляды Брюстера (15), приписывавшие ему растительную природу, наравне с меллитом и янтарем.

«По догадкам Ньютона, — говорит Брюстер — алмаз должен быть, подобно янтарию, ископаемым спекшимся жирным веществом». Основываясь на изучении оптических свойств алмаза, Брюстер отрицает возможность допущения «огненной» его природы и полагает, что он некогда должен был находиться «в мягком состоянии, которое ближе всего подходит к состоянию полутвердевшей камеди и ему, подобно янтарию, должно быть приписано растительное происхождение».

Деление, легшее в основу современной генетической классификации минералов группы органических веществ, впервые было выражено в мине-

ралогической системе Я. Берцелиуса (16), резко отделившей «вещества, образованные по принципу органической природы», от веществ неорганического происхождения. Это противопоставление веществ биохимического синтеза веществам, рожденным вне участия жизни, объясняется особенностью воззрений, вытекавших из общего состояния органической химии того периода.

В состав II класса системы Берцелиуса, объединявшего ископаемые органического происхождения (они были отделены от группы углерода, содержащей алмаз, графит и антрацит), входило 6 групп: 1) органические вещества мало измененные (торф, лигнит и др.), 2) ископаемые смолы (куда входил и элатерит), 3) ископаемые масла, 4) битумы, 5) угли и 6) соли органических кислот.

Под названием класса фитогенидов, органоидов, карбонитов эта же группа фигурирует в ряде последующих классификаций Гаусмана, Глоккера, Кеннготта, Хайдингера...

Раммельсберг (17), помещая в IV классе «солей кислородных кислот» совместно с сульфатами, карбонатами, боратами и др., соли кислот органических (B — оксалаты, и C — меллаты), оговаривается в примечании, что в сущности минералы эти должны быть отнесены к другому классу как вещества органического происхождения.

Выделение органических веществ в особую изолированную группу явилось в известной мере шагом к их исключению из классификации. Во многих позднейших системах мы видим, что отведенное им последнее место лежит уже за пределами классификации собственно минералов, в виде дополнения.

Например, Раммельсберг описывает органические минералы в приложении под названием «продукты разложения прежних органических веществ».

В классификации Дана (18) углеродистые минералы распределены на два класса, VII и VIII, причем в первый из них входят соли органических кислот, во второй — углеводороды (парафин и др.) и окисленные вещества (главным образом смолы). При этом VIII класс он снабжает примечанием, в котором оговаривает, что эти вещества в сущности не вполне укладываются в рамки чистой минералогии, будучи химически неоднородными. Битумы и угли он кратко рассматривает в приложении к VIII классу.

Гинтце (19) в своей классификации совершенно не рассматривает нефти и угли.

Предлагаемая им схема имеет следующий вид:

А. Соли и углеводороды

- 1) соли органических кислот,
- 2) углеводороды.

В. Кислородные соединения несолеобразного характера (ископаемые смолы)

- 1) гр. сукцинита,
- 2) гр. ретинита,
- 3) гр. тасманита,

4) гр. асфальтита,

5) гр. кёртизита.

Необходимо отметить, что последнее деление, объединяющее в одном классе и сукцинит и асфальтит, значительно менее понятно, с точки зрения генетической, чем даже старые классификации первой половины прошлого столетия.

Являясь в сущности последним словом (1933), эта схема сама по себе красноречиво свидетельствует о том плачевном состоянии, в котором находится в настоящее время вопрос классификации минералов группы органических веществ. Еще с большей ясностью это вырисовывается при рассмотрении некоторых отдельных минералов.

В курсах минералогии Дана, Гинтце среди ископаемых смол до сих пор можно видеть описанный в 1864 г. Church (20) «минерал» тасманит, рассматриваемый обычно наряду с типичными ископаемыми смолами, в то время как еще в 1884 г. была доказана его принадлежность к липтобиолитам совершенно иного рода. Представляя собой остатки ископаемых спор, тасманит ни в какой мере не может быть сближен с минералами группы янтарей и ретинитов. Целый ряд новых работ Цетше (21), посвященных изучению вещества ископаемых спор и раскрывающих детали химической природы спорополенина-тасманина, остался совершенно незамеченным соседней областью знания.

Абрагам (22) тот же тасманит относит к битумам, рассматривая его под названием альбертита.

Совершенно анекдотической представляется история двух углеводородных минералов класса смол — фихтелита и шеерерита (см. стр. 94 и 95).

Название шеерерит было дано минералу, открытому в 1822 г. в буровом угольном месторождении Уцнах (Швейцария). Позднее целым рядом работ было установлено, что как в Уцнах, так и в ряде других мест в одинаковой геохимической обстановке встречается два обычно совместно присутствующие минерала, получившие название «шеерерит» и «фихтелит».

При этом, из-за отсутствия верной аналитической характеристики уцнахского образца, название «шеерерит» было присвоено другому минералу, за уцнахским же «шеереритом» укрепилось предложенное для других месторождений название «фихтелит». Для обоих минералов были подробно выяснены состав, строение и генезис, и таким образом в области органической химии вопрос об их природе был окончательно решен.

В минералогии шеерерита это не нашло себе никакого отражения. Единственный анализ шеерерита, приводимый в курсах Дана и Гинтце, относится к тому злополучному уцнахскому образцу, который собственно и не был шеереритом и который охарактеризован лишь совершенно невероятными аналитическими данными М. Принсепы (23). По анализу Принсепы шеерерит состоит из 73% С и 24% Н, при точке плавления 44° и точке кипения 92°. Ни одно из этих свойств, за исключением температуры плавления, изобличающей в нем фихтелит, ни в малейшей мере

не соответствует действительности. Тем не менее и поныне в классификациях можно видеть этот странный твердый углеводород, кратко химически характеризуемый как «полимер метана» (1). На ряду с этим для фихтелита приводятся совершенно правильные анализы, взятые из более поздних химических работ, содержащих, кстати сказать, и достоверные данные по химии и минералогии настоящего шеерерита. Помимо этого, и вопрос о месте указанных минералов в системе классификации не отличается особенной ясностью. Есть попытки генетически сблизить их с асфальтом или озокеритом,—см., например, К. В. Харичков (24), М. А. Усов (25) и Г. Абрагам (26).

Еще более странной представляется история элатерита, чрезвычайная путаница в литературе о котором заставляет вообще сомневаться в реальности его существования.

Отсутствие правильной минералогической классификации органических веществ чувствуется и в других, смежных областях, имеющих дело с тем же объектом. Можно отметить, например, книжку Потонье «Происхождение углей» (27), в которой типичный жильный битум, грагамит, рассматривается как особый вид кэннелевого сапромиксита.

По Абрагаму (28) стелларит, типичный кэннель относится к альбертитам лишь на основании некоторого сходства в элементарном составе.

Название «смолы» сплошь и рядом используется в приложении к веществам, заведомо генетически относящимся к битумам. См., например, статью М. А. Лавровой (29) о новоземельском антраксолите, где этот минерал на основании химического исследования отнесен «к числу твердых смол». Полное отсутствие правильной терминологии и правильной минералогической классификации не позволяет считать, однако, подобный диагноз ошибочным.

Из вышеизложенного следует, что задачей минералогии каустобиолитов на первых порах должен явиться детальный пересмотр имеющегося фактического материала и разработка хотя бы предварительной рациональной классификации, построенной на учении о генезисе ископаемых горючих.

Разумеется, такая работа в полном ее охвате далеко вышла бы за пределы объема предлагаемой небольшой книжки. Поэтому в настоящей книжке мы вовсе не рассчитывали дать исчерпывающий литературный анализ имеющихся фактических данных, а лишь ограничились в главной части тем материалом, который фигурирует в более или менее доступной литературе. Более детально разработан лишь отдел ископаемых смол.

Дальнейшая работа должна быть направлена по линии химического изучения того огромного, лежащего мертвым капиталом материала, который хранят коллекции наших музеев и научно-исследовательских учреждений. Очень большое количество даже новых, последними годами принесенных находок пока совершенно не охвачено исследованиями, повидимому, благодаря тому, что важность их изучения для познания общего генезиса каустобиолитов еще не осознана в полной мере.

В заключение необходимо сказать несколько слов по поводу схемы нашей классификации. Основными группами, охваченными классификацией,