

УДК 549.892.2(470.26)

МИНЕРАЛОГИЯ

С. С. САВКЕВИЧ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТАНТИНИТЕ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 14 XI 1969)

На западном побережье Замландского полуострова (Калининградская обл.) совместно с янтарем издавна встречаются черные ископаемые смолы, которые старинными авторами принимались за редчайшую, черную, разновидность янтаря (¹, ²). Наряду с подобным толкованием существовало мнение, что данные объекты представляют собой не что иное как гагат (³). Первые сведения о стантините восходят ко второй половине XVII века. Лишь в 1880 г. Э. Пешек, исходя из существенных отличий этих черных ископаемых смол от янтаря, выделил их в самостоятельный минеральный вид* и назвал стантинитом (³). Основанием послужили следующие свойства: буровато-черный цвет, заметная хрупкость, отсутствие янтарной кислоты в продуктах сухой перегонки и полная инертность по отношению к таким растворителям, как этиловый спирт, эфир, бензол, хлороформ, сероуглерод, скипидар и спиртовая щелочь. Эти немногочисленные данные, а также результаты элементарного анализа (см. табл. 1) вошли во все солидные справочные руководства и монографии (⁷⁻¹⁰) и в последующее время не рассматривались и не дополнялись. Такое положение вещей заставило нас предпринять специальное изучение стантинита с целью получения о нем более полной информации.

Единственным известным до сих пор местом нахождения стантинита является Пальмникенское месторождение янтаря. По результатам наших подсчетов, содержание в нем стантинита в среднем в 20 000 раз ниже содержания янтаря.

Стантинит встречается в виде желваков неправильной формы с бугристой поверхностью, покрытых легко отслаивающейся хрупкой трещиноватой матово-черной окисленной коркой. Размер желваков от 0,5 до 5,0 см. Изредка они напоминают по форме сосульки и натечно-скорлуповатые выделения янтаря. Иногда на поверхности желваков имеются неясные отпечатки или обугленные остатки древесины.

У чистых разностей стантинита излом раковистый с сильным смолистым блеском, у загрязненных** — неровный до землистого, матовый, нередко с поздраватой поверхностью, образующейся за счет вскрытия на изломе мелких (до 2 мм) эллипсоидальных и сферических пустоток.

* Необходимо отметить, что еще в 1835 г. И. Х. Айке обращал внимание на отличие этих черных смол от янтаря и, вместе с тем, на их несходство с гагатом и каменным углем (⁴).

** Как показало изучение под микроскопом в прозрачных шлифах, загрязнение стантинита вызвано мелкими обрывками сильно разрушенной растительной (древесной?) ткани.

Таблица 1

Элементарный состав стантинита по литературным источникам (% в пересчете на горючую массу*)

Источ-ник	C	H	O + N + S	Зола
(⁵)	71,02	8,15	20,83	1,72
(⁶)	70,89	7,14	21,97	3,55
	67,75	7,97	24,28	4,30

* По разности.

Полный элементарный анализ стантинита приводится в табл. 2. Полученные результаты показывают, что периферические наиболее темные части желваков (обозначенные в номере образца индексом «к») более окислены по сравнению с внутренними зонами соответствующих образцов чистого стантинита. Загрязненный стантинит, для которого характерны многочисленные микротрещинки и пустотки (обр. № 2), отличается повышенным содержанием азота и серы. В первом случае это, по-видимо-

Таблица 2
Элементарный состав стантинита по материалам автора (%) *

№ обр.	C	H	S	N	O **	Зола
1	75,71	8,53	0,94	0,63	14,19	0,63
1к	72,27	8,07	0,83	0,54	18,29	2,52
2	70,70	8,09	4,21	1,14	15,86	10,23
3	77,59	8,73	1,18	0,42	12,08	0
3к	74,53	8,33	1,04	0	16,10	1,90
4	76,88	8,92	1,65	0,49	12,06	0
4к	65,66	7,54	2,20	0,71	23,89	3,15
5	68,93	8,41	1,18	0,64	20,84	0,86
5к	64,20	7,58	1,62	0,86	25,74	3,38

* Аналитик Н. Н. Полякова.

** По разности.

му, объясняется наличием загрязнений биогенного происхождения, во втором — присутствием тонких пленок пирита, которые нередко наблюдаются в микротрещинках и пустотках стантинита. Последнее подтверждается данными атомно-спектрального анализа (см. табл. 3), согласно которым содержание железа в данном образце на 1—2 порядка выше, чем в остальных, а также его высокой зональностью. Заметная окисленность внутренней неизменной части обр. № 5 по сравнению с теми же участками остальных образцов может быть следствием его продолжительного (около 80 лет) хранения в музее при свободном доступе воздуха.

Таблица 3
Результаты атомно-спектрального анализа стантинита (%) *

№ обр.	V	Cr	Cu	Mn	Ti	Co	Fe	Mg	Ca	Na	Si **	Al **
1	0	0	0,00012	0,00012	0,0027	0,0016	0,02	0,002	0,8	0,001	1,22	1,02
1к	0,001	0,002	0,00025	0,003	0,012	0,0016	0,3	0,23	3	0,0005	1,23	1,06
2	0,0012	0,0013	0,00025	0,0035	0,013	0,0014	1	0,18	3	0,003	1,42	1,13
4	0	0	0,00013	Сл.	Сл.	0,0013	0,02	Сл.	0,5	Сл.	1,10	0,54

* Аналитик — Е. И. Флегонтова. Не обнаружено: Sr, Ba, Ni, Zr, Mo, Pb, Sn, Ge, Be, Sb, Zn.

** В почернениях спектральных линий.

Цвет стантинита буровато-черный до черного, по краям тонких осколков просвечивает вишнево-красным; цвет черты — коричневый различной степени интенсивности. Черный цвет характерен для наиболее окисленных разновидностей. В у.ф. лучах ($\lambda \sim 365$ мμ) стантинит люминесцирует очень слабо. Цвет свечения темно-желтый до коричневого; в среде и-гексана при температуре — 196° не люминесцирует.

Стантинит оптически изотропен. Его показатель преломления изменяется в довольно широких пределах в зависимости от степени окисленности вещества. Так, в центральных частях желваков стантинита он обычно составляет $1,5945 \pm 0,0010$, в периферических частях колеблется от 1,610 до 1,645. Плотность стантинита также подвержена значительным колеба-

ниям. Для неизменного стантинита из центральных частей желваков она составляет в среднем $1,150 \text{ г/см}^3$, достигая значения $1,190 \text{ г/см}^3$ во внешней окисленной корке. По результатам измерения на приборе ПМТ-3 твердость изученных образцов стантинита колеблется в пределах от 32,0 до 36,3 кГ (повышаясь к периферии образцов), а число хрупкости $> 200 \text{ Г}$.

Полученные впервые для стантинита и.к. спектры* (см. рис. 1) указывают на наличие в нем набора полос поглощения (с частотами ν 750; 1720; 1700; 1685; 1675; 1625—1630; 1610—1550; 1440; 1320—1210; 1160 см^{-1}), которые могут быть приписаны** кислород-содержащим группам сложных эфиров, лактонов, солей карбоновых кислот и, возможно, их амидов (ν 1530 см^{-1}). Присутствие в строении стантинита структур типа солей карбоновых кислот подтверждается не только сопоставлением спектров внутренних и внешних участков образцов, но также и высоким содержанием кальция в беззольных образцах стантинита.

Наряду с этим наблюдаются полосы поглощения с частотами ν 1365—1385 и 1460—1485 см^{-1} , которые можно отнести к деформационным и валентным колебаниям C—H в группах CH_2 и CH_3 . Наличие слабо выраженных полос поглощения в области 960—980 см^{-1} , возможно, следует отнести за счет присутствия в стантините непериферических связей типа $\text{CH}=\text{CH}_2$. Заметное уменьшение интенсивности этой полосы поглощения во внешних окисленных зонах образцов стантинита может служить подтверждением высказанного предположения. Размытая полоса поглощения в области 1040—1070 см^{-1} , более отчетливо выраженная во внешней окисленной зоне образцов, однозначно не интерпретируется. Она может быть обусловлена как наличием алициклических структур, так и связей C—O и OH первичных спиртов, а также связей сера — кислород. Наконец, наличие слабой, но достаточно четкой полосы поглощения в области 720 см^{-1} , относящейся к крутильным колебаниям групп CH_2 , может свидетельствовать об участии в строении стантинита сравнительно коротких парафиновых цепей с числом CH_2 -групп, равным (или более) четырем ($n \geq 4$). У окисленных разностей интенсивность этой полосы заметно снижается, а максимум смещается в область более высоких частот, что свидетельствует об уменьшении относительного количества данного типа структур во внешней окисленной зоне образцов стантинита, сопровождающемся, по-видимому, также некоторым уменьшением длины цепи.

Проведенные исследования показывают заметную изменчивость строения и свойств стантинита в зависимости от степени его окисления даже в пределах одного образца. Это обстоятельство следует иметь в виду и

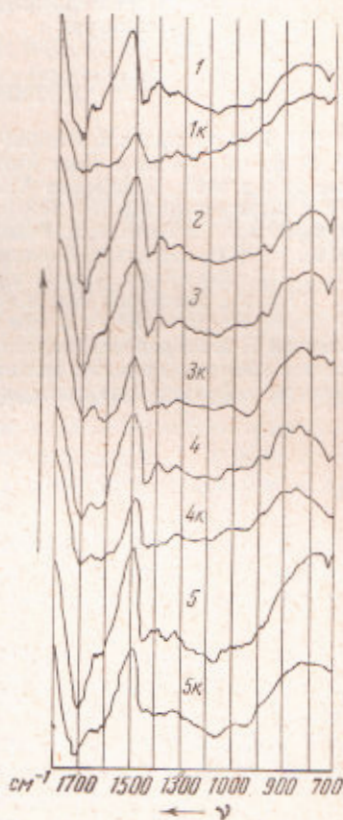


Рис. 1

* Спектры получены на двухлучевом и.к. спектрометре UR-20 (фирмы Цейсс, ГДР). Образцы снимались в виде таблеток, приготовленных прессованием пудры исследуемых образцов с порошком оптически чистого бромистого калия. Концентрация исследуемого вещества в таблетке составляла 0,5%.

** Интерпретация спектров производится по (11, 12).

при изучении других ископаемых смол, а также прочих органических минералов полимерного строения.

Автор считает своей приятной обязанностью выразить благодарность проф. Г. Рёзлеру (Фрейберг, ГДР) за любезно предоставленный эталонный образец стантинита, а также Е. А. Глебовской за ряд ценных замечаний.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский
геологоразведочный институт
Ленинград

Поступило
12 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. J. Hartmann, *Succini prussici physica et civilis historia*, Francofurti, 1677.
² F. S. Bock, *Versuch einer kurzen Naturgeschichte des preussischen Bernsteins und einer neuen wahrscheinlichen Erklärung seiner Ursprungs*, Königsberg, 1767. ³ J. E. John, *Naturgeschichte des Succins*, Köln, 1816. ⁴ J. Ch. Aycke, *Fragmente zur Naturgeschichte des Bernsteins*, Danzig, 1835. ⁵ E. Pieszczyk, *Arch. Pharm.*, 14, 6, 433 (1880). ⁶ Zincken, *Vorkommen fossiler Kohlen und Kohlenwasserstoffe*, 3, Wien, 1884. ⁷ C. Doelter, *Handbuch der Mineralchemie*, 4, 3, Dresden, Leipzig, 1931. ⁸ C. Hintze, *Handbuch der Mineralogie*, 1, 4 Abt., H. 2, T. 2, Berlin — Dresden, 1933. ⁹ T. Tschirch, E. Stock, *Die Harze*, 2, Berlin, 1936. ¹⁰ Н. А. Орлов, В. А. Успенский, *Минералогия каустобиолитов*, М.—Л., 1936. ¹¹ Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, ИЛ, М., 1963. ¹² А. Кросс, *Введение в практическую инфракрасную спектроскопию*, ИЛ, 1961.