

ОКИСЛЕНИЕ СЛАНЦЕВ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ КЕРОГЕНА

П. К. КОГЕРМАН,

действительный член Академии Наук Эстонской ССР

Неравномерность распределения месторождений нефти и природного газа на огромной территории Советского Союза, а местами и их отсутствие на обширных пространствах страны, обуславливает необходимость компенсировать эту неравномерность созданием промышленности искусственного жидкого топлива и газа, использующей местные виды твердого топлива, в частности горючие сланцы.

Внимание, уделяемое нашей партией, правительством и лично товарищем Сталиным развитию сланцевой промышленности прибалтийского бассейна, обязует работников науки и производства напрягать все усилия для усовершенствования старых и внедрения новых методов переработки горючих сланцев.

Предпосылкой для рационального использования горючих сланцев в интересах народного хозяйства является всестороннее изучение их химической природы.

Несмотря на значительное количество научных работ, появившихся за последние десятилетия и связанных с проблемой сланцев, до сих пор еще нет ни общепринятого научного определения, ни единой научно обоснованной химической классификации этих горючих ископаемых.

Геологи хотя и обогатили литературу по горючим ископаемым терминами вроде анабитума, катабитума и других битумов, все же эти термины не имеют пока точного химического смысла.

Классификация каустобиолитов А. Ф. Добрянского, основанная на химическом анализе обширного и многообразного материала, является крупным вкладом в науку и заслуживает глубокого изучения их всеми научными работниками, исследующими горючие ископаемые^(4,5). Также заслуживает внимания классификация С. М. Григорьева⁽³⁾.

В результате критического анализа всего опубликованного материала по горючим сланцам, А. Ф. Добрянский^(4,5) и др. пришли к заключению, что в природе существует много разновидностей битума или керогена сланцев; к этому заключению пришел и автор на основании своих исследований⁽¹⁵⁾. По химической природе и условиям седиментации органического вещества сланцы следует классифицировать по нескольким типам, в зависимости от характерных, химических свойств их керогена.

Кероген не является определенным химическим соединением, но, вероятно, представляет смесь многих высокомолекулярных органических соединений. Этот термин обозначает органические вещества сланцев, кото-

рые при перегонке превращаются в смолу и газ. Никаких минеральных масел или смолы в готовом виде горючие сланцы не содержат, и кероген практически не растворим в большинстве органических растворителей. Термином «битум» обычно обозначают ту часть органической массы твердых горючих ископаемых, которая растворима в сольвентах, хотя некоторые авторы и не придерживаются этой демаркационной линии.

Кероген является высокомолекулярным веществом и при его исследовании следует использовать богатый опыт химии больших молекул.

Отсутствие достаточных данных о химической природе керогена до сих пор препятствовало и препятствует выработке научной химической классификации сланцев.

По мнению некоторых исследователей, горючие сланцы занимают промежуточное положение между углями и нефтью и имеют некоторые общие черты как с каменным углем, так и с нефтью (13).

Геологи относят наши кукурситные сланцы к автохтонным битуминозным породам ордовизия (нижнесилурийские отложения).

При выяснении генезиса сланцев возникают три проблемы: 1) какова природа материнского вещества, из которого образовались сланцы; 2) каковы условия седиментации органического вещества и минеральных веществ, входящих в золу и 3) как преобразуется органическое вещество после осаждения до стадии керогена. Последний процесс часто называют битуминизацией, но, ввиду вышеприведенных определений и дифференциации понятий битум и кероген, его следовало бы назвать керогенизацией.

Под микроскопом, в тонких шлифах, большая часть органического вещества горючих сланцев представляется в виде желтых прозрачных телец, которые своими характерными очертаниями иногда напоминают микроводоросли, но чаще в виде бесформенной желтой массы. Такие желтые образования встречаются в сланцах, относящихся к весьма различным геологическим эпохам, и дают при перегонке первичные смолы различного химического состава (15). Многие геологи считают эти желтые шарики растительными смолами и пытаются найти зависимость между содержанием растительных смол и коэффициентами смолообразования при перегонке сланцев, т. е. они считают, что чем больше желтых телец в сланце, тем выше выход первичной смолы при расчете на кероген.

В случае кукурситных сланцев геологи и палеоботаники пытались идентифицировать подобные скопления желтых телец с микроводорослями (17). Однако по мнению А. Ф. Добрянского роль синезеленых водорослей в образовании керогена сильно преувеличена (4). В связи с образованием керогена заслуживают внимания работы Е. И. Казакова о химическом составе планктона и сапропелей (7).

Если теория образования кукурсита из альг обоснована, то остается исследовать еще два процесса: 1) седиментацию этих микроводорослей совместно с минеральным веществом и 2) послеседиментационные превращения органического вещества. Последняя проблема весьма актуальна и интересна для биохимика, химика-органика, а также и для технолога-сланцевика, поскольку процесс керогенизации определяет химическую природу органического вещества сланцев.

Биогеохимической лабораторией Академии Наук СССР собран обширный материал по химическому составу микроорганизмов планктона (1). Сопоставление данных, полученных в упомянутой лаборатории, с анализом керогена обнаруживает резкие расхождения между составом материнского вещества микроводорослей и керогеном сланцев и указывает на глубокие химические превращения в процессе керогенизации.

Из новейших работ Биогеохимической лаборатории заслуживают вни-

мания исследования А. П. Виноградова и Е. А. Бойченко о пектиновых веществах в древних породах. Нашим советским ученым удалось обнаружить пектины даже в кукурсите, но гемицеллюлозы и клетчатки им открыть не удалось (2).

Открытие пектиновых веществ в кукурсите является веским доводом в пользу альгийной теории происхождения наших сланцев, хотя оно и противоречит существующим литературным данным. Г. Л. Стадников в своей книге «Происхождение углей и нефти» пишет (13): «В природе пектиновые вещества подвергаются гидролическому расщеплению при действии ферментов — пектазы и пектиназы; в результате такого расщепления получаются легкорастворимые в воде сахара, из которых пентозы могут быть унесены водой из мест скопления остатков растительных организмов, а гексозы могут быть сброжены, если путем конденсации с продуктами распада белков они не успевают превратиться в нерастворимые меланоидины».

В пользу растительного происхождения горючих сланцев говорят еще исследования Трейбса (13), который спектрофотометрическим методом обнаружил порфирины в некоторых сланцах (в количестве от 0,004 до 0,0004%). Но так как по нахождению хлорофилла в листьях нельзя еще судить о химической природе самого листа или стебля, то и открытие порфиринов в сланцах еще не раскрывает тайны химической структуры керогена.

Ввиду нерастворимости керогена в большинстве нейтральных растворителей, непосредственный химический анализ его затруднен и приходится применять косвенные методы исследования, как-то действие теплоты и реактивов, заведомо глубоко изменяющих структуру органических веществ, образующих кероген.

Я. И. Хисин и М. М. Лейвикова (14), изучившие кинетику термического разложения сланцев, пришли к выводу, что разложение гдовских сланцев, близких к кукурситу, имеет характер мономолекулярной реакции, другими словами, кероген этих сланцев состоит из немногих соединений.

Перегонка кукурсита в глубоком вакууме как будто подтверждает это предположение, а именно, интервал кипения смолы, полученной в вакууме, гораздо уже пределов кипения первичной сланцевой смолы, получаемой при атмосферном давлении.

В данной статье автор ограничивается лишь описанием одного метода исследования сланцев, применение которого к изучению природы каменного угля дало весьма важные результаты, а именно, метода окисления сланца-кукурсита перманганатом калия в щелочном растворе. Несмотря на то, что эта реакция вызывает глубокие превращения органических веществ, образующих кероген, все-таки на основании имеющегося обширного экспериментального материала, по аналогии с протеканием той же реакции в случае чистых органических соединений, можно вывести некоторые общие заключения о природе керогена.

Линденбейн (17) впервые систематически исследовал продукты окисления кукурсита по методу Шульце, применяя для окисления смесь KClO_3 и конц. HNO_3 . В зависимости от подготовки пробы, от температуры и продолжительности окисления он наблюдал три стадии реакции. Первую реакцию он проводил с обогащенной пробой кукурсита, содержащей 4,5% золы. После 48 часов окисления при температуре водяной бани образовался желтый рассыпчатый порошок, содержащий еще 2,85% золы. Состав окисленного чистого органического вещества: С — 51,78%, Н — 5,94%, N — 1,80%, O — 40,50%; C/H = 8,63. Несомненно, параллельно с окислением происходило нитрование части органиче-

ского вещества керогена. Желтая масса при высушивании (около 100°C) набухла и плавилась с выделением газа с прогорклым запахом.

Для второго опыта кукерсит был обработан ледяной уксусной кислотой, удалившей большую часть золы, которой оставалось всего 16,6%. При проведении окисления теми же окислителями при температуре водяной бани наблюдалось быстрое обесцвечивание продукта. После 48-часовой реакции получился бесцветный порошок, который в высушенном и растертом виде напоминал белую муку. Элементарный состав органической части: С — 35,37%, Н — 2,47%, N — 0,73% и O + S — 61,43%; C/H = 14.

Наконец, для третьего опыта брали уже обработанный уксусной кислотой сланец и дополнительно обрабатывали его HF для удаления оставшейся золы. Эту пробу почти чистого керогена в течение недели нагревали на водяной бане с теми же окислителями. К концу реакции кукерсит терял свою структуру, плавился и был похож на амёбовидную массу.

Органическое вещество после окисления было отфильтровано, промыто; на фильтре осталась желтая с зеленоватым оттенком слизистая масса, имевшая следующий состав: С — 35,14%, Н — 4,62%, O — 60,24%; оно не содержало ни азота, ни серы.

Все три продукта окисления не имели определенной точки плавления: при температуре 100° они размягчались, около 160° набухали и превращались в смолу. Никаких индивидуальных соединений не было выделено.

Эти опыты, между прочим, доказывают, что предварительная обработка кукерсита концентрированными кислотами, даже уксусной кислотой, изменяет химическую природу керогена, так как все три продукта окисления отличались друг от друга не только физическими свойствами, но и элементарным составом.

Боном и его сотрудниками⁽¹⁰⁾ был разработан в двух вариантах метод окисления горючих ископаемых щелочным раствором перманганата калия, а именно: первый вариант, названный «методом баланса углерода», и второй вариант, названный «валовым окислением».

Отличаются эти варианты тем, что при первом варианте к кипящей смеси прибавляют 3,5-процентный раствор $KMnO_4$, а во втором случае к кипящей смеси прибавляют порциями кристаллический перманганат. Первый метод можно было бы назвать также аналитическим методом; второй вариант вызывает более глубокое окисление, т. е. образование в результате вторичной реакции CO_2 за счет кислот, образующихся в первой стадии окисления. Вызываются эти вторичные процессы излишками периодически прибавляемого перманганата. В лаборатории Бона было исследовано этим методом несколько десятков органических соединений, а также торф, бурые и каменные угли.

Сводка результатов некоторых из упомянутых исследований вместе с нашими данными по окислению керогена приведена в таблице 1.

По данным таблицы 1 видно, что при окислении перманганатом по методу Бона целлюлоза давала кроме воды и CO_2 еще щавелевую кислоту. Присутствие бензолкарбоновых кислот в продуктах окисления целлюлозы не удалось доказать. При окислении торфа, бурого и каменного углей образовались, кроме упомянутых соединений, т. е. CO_2 и $(COOH)_2$, еще бензолкарбоновые кислоты, причем количество их возрастало с геологическим возрастом упомянутых ископаемых.

Кислоты, образующиеся при окислении кукерсита, по химическому составу отличаются от бензолкарбоновых кислот, и мы рассмотрим их детальнее ниже.

В. А. Ланин и М. В. Пронина⁽¹⁰⁾ получили при окислении органического вещества гдовского сланца большие количества CO_2 и кислоты:

Продукты окисления целлюлозы, лигнина и некоторых горючих ископаемых
(По методу «баланса углерода»)

% С в виде: вещества	Целлю- лоза	Лигнин	Торф	Бурый уголь	Камен- ный уголь	Кероген кукурсита	
						Окислен- ная часть	На весь кероген
(1) CO ₂	47,0	57—60	49—61	45—57	36—42	47,0	42,3
(2) CH ₃ COOH	1,0	2,7—6,0	3,1—5,6	3,0—7,5	1,7—4,6	1,0	0,9
(3) COOH—COOH	48,8	21—22	15—18	9—23	13—14	43,4	39,1
(4) Бензолкарбоновая кислота	—	11,8—15,8	10—25	22—34	39—46	—	—
(5) Нелетучие кислоты, кроме перечисленных (2) (3), (4)	—	—	—	—	—	8,6	7,7
Отношение (4), (3)	—	0,5—0,75	0,65—0,9	1,5—2,0	3,0	—	—
Расход кислорода на 1 г вещества (в граммах)	0,98	1,45	1,16	1,24—1,50	1,48—1,65	2,4—2,9	2,2—2,5

уксусную, щавелевую и янтарную; бензолкарбоновые кислоты в продуктах окисления отсутствовали.

В общих чертах состав продуктов окисления кукурсита как будто напоминает продукты окисления целлюлозы, но в продуктах окисления целлюлозы отсутствуют высшие нелетучие кислоты, характерные для продуктов окисления кукурсита.

Резкое отличие обнаруживается в расходе кислорода, необходимого для окисления; для целлюлозы и гуминовых кислот на 1 г вещества для окисления до CO₂ и COOH—COOH требуется 1—1,2 г O₂, а в случае кукурсита — 2,2 г O₂. Следовательно, химическая природа керогена сильно отличается от целлюлозы, а также и от гуминовых веществ, несмотря на некоторые общие продукты окисления.

Н. А. Орлов и О. А. Радченко⁽¹²⁾ изучали самоокисление кукурсита на воздухе, в термостате при 105°, в течение 231 суток. Для опытов служил кукурсит, содержание золы в котором путем механической обработки и разложения карбонатов 3-процентной HCl было снижено до 17%. После 231 суток нагревания слабая щелочь извлекала из выветрившегося кукурсита 75% бурых веществ, которые авторы считают гуминовыми веществами. После осаждения кислотой, тщательной промывки и высушивания при умеренной температуре было получено вещество следующего состава: С — 61,11%, Н — 4,03%, N — 0,6% и S — 0,61%, (O₂ по разности составлял 33,65%).

Кислотный эквивалент оказался равным 422.

Смесь полученных кислот была окислена по Бону перманганатом в течение 26 часов.

В продуктах окисления исследователи нашли: 1) уксусную кислоту — 3,7%, муравьиную кислоту — 0,3%, а остальные кислоты были переведены в смеси серебряных солей, содержащих 59,3% серебра. По аналогии с содержанием серебра в бензол-дикарбоновых и трикарбоновых кислотах, исследователи заключают о присутствии в продуктах окисления выветрившегося кукурсита бензолкарбоновых кислот. Кроме того, качественно была обнаружена орто-фталевая кислота.

В результате описанных опытов авторы пришли к заключению, что «изучение продуктов выветривания кукурсита дает возможность сделать заключение о весьма большой их близости к другим гуминовым кислотам».

К. Лутс⁽¹¹⁾ указывал на глубокие изменения в природе керогена, вызываемые нагреванием кукурсита в термостате в атмосфере воздуха. После 408 часов нагревания при 105°C процентное содержание углерода и водорода в керогене сильно снизилось, а именно до С — 62,8% и Н — 4,7%. Выход смолы из окисленного керогена значительно уменьшился и составлял лишь 9,6%, причем удельный вес жидкого дистиллата был 0,78.

Состав бурого вещества, полученного Н. А. Орловым и О. А. Радченко, близок к составу частично окисленного керогена, исследованного Лутсом, но вряд ли следует эти вещества отнести к гуминовым.

Если бы при искусственном выветривании кукурсита образовалось такое значительное количество гуминовых веществ, как предполагают Н. А. Орлов и О. А. Радченко, то образования их следовало бы ожидать и при других методах окисления, а также и при нитровании. Между тем другие исследователи не обнаружили при окислении керогена гуминовых веществ. При действии азотной кислоты на шведские сланцы было получено значительное количество так называемых «нитросланцевых кислот», которые можно отнести к гуминовым кислотам, а продукты реакции кукурсита с HNO_3 не содержали «нитросланцевых кислот», а следовательно и гуминовых веществ. Продукты нитрования керогена кукурсита более напоминают нитролаки, чем гуминовые кислоты.

В нашей лаборатории старшим научным сотрудником И. К. Первиком и другими была исследована кинетика реакции керогена кукурсита по методу окисления его перманганатом калия в щелочном растворе, а также были проанализированы продукты этой реакции.

При первой серии опытов мы придерживались условий первого варианта метода Бона, упомянутого выше, а затем, при дальнейших наших опытах, мы видоизменили методику Бона. Во-первых, мы исследовали скорость реакции окисления в зависимости от температуры (в пределах 20—100°) и концентрации гидроксильных ионов, во-вторых, определили количество перманганата, необходимого для окисления, а также возможность окисления керогена воздухом при 90°C, в-третьих, проводили реакцию окисления по ступеням.

При температуре 80°C в течение первых трех часов происходит бурная реакция. Если же провести реакцию при температуре 20°C, то полное окисление керогена длится свыше 120 часов. Для опытов брали обогащенный сланец с 16% золы.

Анализ данных, полученных по методу Вант-Гоффа, указывает на то, что реакция окисления керогена перманганатом калия соответствует реакции второго порядка: $K_2 = 0,00197$ при 80°C (см. табл. 2).

Таблица 2

Константы скорости окисления 20 г обогащенного сланца в 1% растворе NaOH при 80°

Время мин.	Использовано KMnO_4	K_2	K_1
20	2,21	0,00221	
45	3,30	0,00179	0,01134
60	3,88	0,00179	0,01026
90	4,66	0,00174	
120	5,30	0,00181	
150	5,90	0,00202	0,00836
180	6,21	0,00134	
300	7,00	0,00225	
480	7,57	0,00278	
	среднее	0,00197	

В случае неполного окисления керогена получается в качестве промежуточного продукта черное вязкое вещество, напоминающее вар. При полном окислении кероген дает почти бесцветную кристаллическую массу кислот. При окислении кукурсита по нашему методу, даже при избытке KMnO_4 , часть керогена, около 9%, не окисляется, т. е. остается нерастворимой. При окислении по методу Бона не растворяется до 36% керогена, что указывает на вторичные реакции конденсации.

В настоящей статье не дано подробного описания опытов окисления, а приведены только результаты наших опытов. Как было упомянуто выше, даже при ступенчатом окислении только 90% керогена кукурсита превращается в растворимые кислоты. В этой смеси кислот доминирует щавелевая кислота, количество которой составляет примерно половину всех кислот. Наиболее интересными являются нелетучие кислоты, кроме щавелевой.

На окисление 16,8 г керогена потребовалось 38,6 г кислорода. При половинном количестве перманганата или кислорода получается неполный продукт окисления в виде черного пека. Почти половина этого вещества растворима в эфире (А), остальная же часть легко растворяется в ацетоне (Б). Часть, растворимая в ацетоне (Б), не перегоняется без разложения даже при 9 мм Hg, но часть, растворимая в эфире (А), перегоняется в атмосфере азота при 9 мм Hg давления без разложения.

Элементарный состав части А: С — 58,19%, Н — 7,95%, кислотное число 422,4.

Элементарный состав части Б: С — 58,93%, Н — 8,04%, кислотное число 245,7.

Иодные и ацетильные числа обеих фракций равны нулю.

Данные о составе фракций, перегоняющихся без разложения (А), приведены в таблице 3.

Таблица 3

Характеристика фракций из части А

Номера фракций	I	II	III	IV	V	Ост аток
Т. кип. °С/9 мм	185—210°	210—230°	230—248°	255—270°	270—280°	280°
% С	52,75	56,64	58,16	61,14	62,90	70,94
" Н	6,76	8,04	8,27	8,51	8,90	8,22
" О	40,49	35,32	33,57	30,35	28,20	20,84
Средн. мол. вес	193,3	197,4	236,6	316,9	370,3	—
Кислотное число	586	569	474	354	303	—
С/Н	7,8	7,0	7,0	7,2	7,0	8,4

Средний состав смеси кислот (кроме CO_2 и COOH—COOH) из керогена $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4\text{—C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_6$
 Средний состав смеси кислот (кроме CO_2 и COOH—COOH) из угля $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6\text{—C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$
 С/Н бензолкарбоновых кислот из углей 18—20

Как видно из таблицы 3, состав высших кислот, полученных из керогена кукурсита, не отвечает составу бензолкарбоновых кислот. Состав некоторых фракций отвечает составу алифатических кетоновых или лактоновых кислот. Исследования в этой области еще продолжаются.

Сотрудники Бона подвергли окислению свыше 60 типичных органических соединений алифатического, ароматического и гетероциклического рядов.

Из этого богатого опытного материала нас интересуют главным образом те соединения, которые при перегонке могут давать производные ароматического ряда, но при окислении не дают бензолкарбоновых кислот, как это наблюдается в случае окисления кукурсита. Оказывается, что производные бензола, содержащиеся в качестве субституентов группы, в

составе которых имеется кислород, как-то: конифериловый альдегид и 1-метил-2-альдо-метокси-бензол-диетил-ацеталь, а также кумарон (продукт конденсации бензола с фураном), легко окисляются до CO_2 и шавелевой кислоты, причем других кислот не образуется.

В качестве интересного примера приводим исследования в области растительных пигментов, которые показывают, что каротиноиды, например, α -каротин, при термическом разложении дают ароматические соединения, а при окислении перманганатом калия только кислоты жирного ряда. Интересно отметить, что отношение С/Н в каротине отвечает такому в керогене кукурсита и что каротин для окисления до $\text{COOH}-\text{COOH}$ требует 2,1 г кислорода на 1 г вещества. Каротин находится также в синезеленых и диатомовых водорослях и легко адсорбируется крупнозернистой углекислотой известью. Каротиноиды, как непредельные соединения, в случае перехода в кероген, вероятно, полимеризовались и частично окислялись, превращаясь в нерастворимые поликаротиноиды.

Е. И. Казаков установил присутствие каротина в ряде сапропелей от 5 до 20 мг в 100 г сухого вещества (⁸).

Критический анализ всех литературных данных по окислению органических соединений и сопоставление их с данными наших опытов по окислению кукурсита, исследования кинетики окисления и процесса окисления по ступеням уже на нынешней стадии развития научных исследований позволяют исключить громадное количество органических соединений из сферы нашего внимания и сузить до незначительного числа звеньев цикл тех соединений, которые образуют кероген наших сланцев. В состав керогена кукурсита входят по крайней мере три группы органических соединений: А — дающая при окислении жирные кислоты или их производные со средним кислотным числом 422, Б — дающая при окислении жирные, а при предварительном искусственном выветривании, возможно, и бензолкарбоновые кислоты со средним кислотным числом 246, и, в-третьих, часть, которая в условиях опыта не окисляется до растворимых кислот. Оставшуюся от окисления нерастворимую часть керогена образуют, по всей вероятности, полициклические соединения, вроде ретена, труксена и др., которые в условиях наших опытов не окисляются. Возможно, что эти соединения образовались при процессе окисления в результате поликонденсации, так как количество остатка зависит от температуры опыта.

Можно надеяться, что нашим советским ученым, верным научным традициям Менделеева, Бутлерова и других корифеев русской и советской науки, закаленным в трудовых подвигах под знаменем Ленина — Сталина, удастся в ближайшем будущем развязать гордиев узел тесно переплетающихся углеродистых соединений, образующих кероген сланцев, и тем самым заложить прочную основу новой отрасли науки — биохистологии — науки о горючих сланцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Виноградов, Химический элементарный состав организмов моря, ч. 1 и 2. Тр. Биохим, лабор. АН СССР, тт. III и IV.
2. А. П. Виноградов и Е. А. Бойченко, Состав клеточных оболочек современных и ископаемых низких организмов, Доклады АН СССР, т. XXXIX, № 9, 1943.
3. С. М. Григорьев, Классификация горючих ископаемых и их технические свойства, Сборник «Энергетическое совещание по горючим сланцам Эстонской ССР», 1948.
4. А. Ф. Добрянский, Горючие сланцы СССР, Гостоптехиздат, 1947, стр. 160 и сл.
5. А. Ф. Добрянский, Геохимия нефти, Гостоптехиздат, 1948, стр. 395.
6. П. И. Дубысов и П. В. Челинцев, Сборник «Горючие сланцы и их техническое использование», ОНТИ, 1932, стр. 267.

7. Е. И. Казаков, Химико-технологическая характеристика сапропелей СССР, Тр. лабор. генезиса сапропеля ИГи АН СССР, вып. 2, 1941, стр. 81—85.
8. Е. И. Казаков, О каротине в сапропеле. Там же, стр. 53—59.
9. А. В. Кожевников, Горючие сланцы I, Тарту, 1947, стр. 3 и 23.
10. В. А. Ланини и М. В. Пронина, Об органическом веществе горючих сланцев, Изв. АН СССР, ОТН, № 10/11, 1944.
11. К. Лутс, Журн. «Горючие сланцы», № 1, 1935, стр. 62.
12. Н. А. Орлов и О. А. Радченко, Выветривание кукурсита, Ж. П. Х., 1934, стр. 1476—1479.
13. Г. А. Стадников, Происхождение углей и нефти, 1937, стр. 546 и др.
14. Я. О. Хисин и М. М. Лейвикова, Кинетика термического разложения сернистых сланцев, Журн. «Горючие сланцы», № 1, 1935.
15. P. Kogerman, The Chemical Nature of Estonian Oil-Shale. Annales Societatis Rebus Naturae Investigandis in Universitate Tartuensi constitutae, XXXIV, 2, 1927.
16. W. A. Bone, L. G. B. Parsons, R. H. Sapiro and C. M. Groocock, Researches on the Chemistry of Coal, VIII, Proc. Roy. Soc. A. vol. 148, nr. 865, 1935.
17. H. A. R. Lindenbein, La kuckersite, Archives des Sciences physiques et naturelles, vol. 3, 1921.