

К ВОПРОСУ ОБ АЗОТЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА

Л. НАППА

А. С. ФОМИНА,

кандидат технических наук

Как известно, в недрах Эстонской ССР залегают два вида горючих ископаемых — кукерсит и так называемый диктионемовый сланец. Они резко отличаются друг от друга как по химическому составу, так и по внешнему виду. Огромные запасы этих горючих ископаемых, исчисляющиеся миллиардами тонн, — одно из основных богатств республики. Кукерсит, содержащий сравнительно большое количество органического вещества (в среднем около 35%), характеризуется высоким качеством керогена. При полукоксовании кукерсита образуется до 85% летучих соединений (на кероген), а выход смолы составляет 65—67%. Большие запасы кукерсита и его высокие технологические и энергетические качества обусловили широкое использование его в народном хозяйстве (получение бытового газа и смолы полукоксования).

В то же время диктионемовый сланец, хотя он по запасам и значительно превышает кукерсит, до настоящего времени не нашел подобного применения. Это объясняется тем, что содержание органического вещества в нем значительно ниже (16—18%) и, кроме того, кероген его не столь благоприятен для термической переработки — выход летучих на органическое вещество значительно ниже. Тем не менее диктионемовый сланец представляет интерес для изучения как с теоретической, так и с практической точек зрения. Известно, что в Швеции диктионемовый сланец используется уже более двух десятков лет. В Эстонской ССР в ближайшие годы диктионемовый сланец будет добываться как попутная порода при открытых разработках фосфоритных залежей на Маардуском химическом комбинате. Опыты, проведенные на полузаводской установке с твердым теплоносителем [1], показали, что этот сланец может с успехом служить для получения высококалорийного газа, смолы и удобрений.

Вышеизложенное подтверждает целесообразность изучения химической природы минеральной части и органического вещества диктионемового сланца.

По данным геологических исследований, в стратиграфическом разрезе пород, слагающих территорию Эстонии, пласт диктионемового сланца является маркирующим горизонтом среди коренных пород переходных отложений от кембрия к ордовика [2]. Свое название этот сланец получил, как известно, от содержащихся в нем остатков граптолита *Dictyonema flabelliforme*, установленных Эйхвальдом в 1839 году [3].

Отложения диктионемового сланца распространены на большой площади Эстонской ССР и далее в Ленинградской области. Шмидт [4], описывая расположение пласта диктионемового сланца среди других пород, указывает, что он является продолжением такого в Швеции, ибо шведский сланец содержит те же самые фосили *Dictyonema flabelliforme*. К этому мнению Шмидта присоединяются также шведские геологи Линарссон и Голм [5].

Мощность пласта диктионемового сланца колеблется от нескольких сантиметров вблизи г. Нарвы до 4,5—5,0 м у Пальдиски [5]. Такие же колебания наблюдаются и в

Ленинградской области. Так, у Волхова толщина пласта составляет 0,4 м, а у села Копорье достигает 6,39 м [6]. Восточнее мощность пласта убывает, вплоть до полного исчезновения сланца.

Характеристика диктионемового сланца

Сводка основных данных по характеристике органической и минеральной составляющих диктионемового сланца, составленная на основании литературных данных, приведена в табл. 1. Из таблицы следует, что подавляющим большинством авторов, за исключением Купффера [7], содержание керогена в диктионемовом сланце определено в пределах 15—16%. Из приведенных характеристик видно также, что диктионемовый сланец резко отличается от кукурсита по составу как минеральной, так и органической части. Диктионемовый сланец — типичный глинистый сланец, в то время как кукурсит относится к сланцам карбонатной природы (известняковым). Минеральная

Таблица 1

Сводные данные по химическому составу минеральной и органической частей диктионемового сланца (%)

Показатели	Автор, год и место проведения анализов	Купффер [7] 1870		Ряго [8] 1928	Киррет, Герасимов, Тикк [9], 1948	Сийрде [10] 1953—1955		Киррет, Поликарпов и др. [11], 1957	Киррет и др. [12] 1958
		Оптика	Таллин	Маякюла	Маарду	Маарду	Пальдиски	Маарду (среднее из 2 проб)	Маарду
	SiO ₂	52,3	52,65	54,32	51,61	51,74	52,48	50,92	52,09
	Al ₂ O ₃	11,27	14,18	12,91	14,39	13,02	13,94	12,33	13,09
	TiO ₂	—	—	—	0,07	0,38	0,24	0,74	0,64
	Fe ₂ O ₃	0,15	0,11	0,22	1,95	0,94	0,91	0,98	0,48
	FeO	2,65	1,81	1,61	2,30	2,67	2,44	2,36	2,39
	FeS ₂	3,25	3,38	4,49	3,73	3,86	3,89	3,86	3,81
	FeS	—	—	—	0,20	—	—	—	—
	CaO	0,09	0,06	0,61	0,61	0,57	0,61	0,74	0,82
	MgO	0,53	0,95	1,08	1,37	0,55	0,51	1,19	1,42
	K ₂ O	6,94	7,84	7,66	6,39	6,78	6,53	6,90	7,47
	Na ₂ O	0,25	0,23	—	—	0,21	0,19	1,30	0,56
	P ₂ O ₅	—	—	0,14	0,13	0,13	0,11	0,28	0,23
	V ₂ O ₅	—	—	—	—	0,06	0,07	—	—
	MnO	—	—	—	—	—	—	0,02	—
	SO ₃	—	—	0,15	0,71	1,15	1,07	—	0,78
	S _{орг}	—	—	0,34	0,70	0,26	0,27	0,43	0,66
	S _{пирит}	—	—	2,4	—	2,77	2,81	2,08	—
	S _{сульфит}	—	—	0,06	—	0,43	0,48	0,33	—
	CO ₂ мин	—	—	—	—	—	—	0,24	0,17
	C	12,25	12,61	9,41	9,84	11,70	10,92	11,22	11,09
	H	1,12	1,31	1,10	1,17	1,10	1,98	1,36	1,11
	N	0,42	0,47	0,65	0,34	0,34	0,62	0,60	0,31
	O	7,23	3,88	3,82	3,29	3,34	3,24	2,70	1,82
	Содержание керогена	21,02	18,27	15,32	15,34	16,75	15,90	16,31	14,99
	На кероген:								
	C	58,3	69,00	61,43	64,14	69,85	68,81	68,70	76,00
	H	5,3	7,17	7,18	7,63	6,57	6,64	8,30	7,40
	N	2,0	2,57	4,24	2,22	2,03	2,45	3,70	1,88
	S	—	—	2,22	4,56	1,61	1,72	2,60	2,50
	Cl + O	34,4	21,26	24,93	21,45	19,94	20,38	16,70	12,22

часть диктионемового сланца содержит серу только в виде сульфидов железа больше, чем кукурсит во всех ее формах в целом. Кроме того, она содержит значительное количество щелочных элементов, в особенности калия, вследствие чего зола диктионемового сланца представляет интерес в качестве калийного удобрения. В диктионемовом сланце значительно больше также ванадия и других редких элементов, которые тоже представляют интерес в качестве микроэлементов.

Сравнение результатов элементарного анализа керогена обоих видов сланца показывает, что содержание углерода и водорода в диктионемовом сланце не имеет того постоянства, которое наблюдается для невыветренных образцов кукурсита. Однако весьма значительные различия, установленные в составе керогена в различных пробах и у различных авторов, объясняются, по-видимому, двумя основными причинами:

- 1) различной степенью выветренности анализируемых образцов и
- 2) трудностями анализа столь многозольного материала, каким является диктионемовый сланец.

Несмотря на это, все же видно, что кероген диктионемового сланца содержит углерода и водорода меньше, а основных гетероатомов — кислорода, азота и серы — значительно больше, чем кукурсит. Весьма интересные данные дает сравнение содержания азота. Хотя по геологическому возрасту диктионемовый сланец старше кукурсита (последний — отложение среднего ордовика), содержание азота в нем все же значительно выше, чем в кукурсите. Отношение C/N для кукурсита по данным разных анализов колеблется в пределах 150—350, в то время как для керогена диктионемового сланца оно не превышает 30.

Согласно классификации Архангельского [13], отношение C/N диктионемового сланца находится в пределах нормы для горючих ископаемых. Высокое содержание азота в керогене диктионемового сланца Архангельский объясняет животным происхождением последнего. Луха [14] считает, что высокое содержание азота указывает на иловую природу этого органического вещества. Большинство углехимиков до настоящего времени придерживается того мнения, что протенины животной и растительной природы в условиях как аэробного, так и анаэробного разложения в первую очередь подвергаются разрушению и даже полной минерализации. Однако содержание значительных количеств азота в твердых горючих ископаемых указывает на то, что не весь азот исчезает — даже в такой древней породе, как диктионемовый сланец, он содержится в среднем в количестве более 2%.

Авторы некоторых исследований предполагают, что присутствие азота в диктионемовом сланце обусловлено хитином захороненных в нем граптолитов. С точки зрения генезиса твердых горючих ископаемых представляется весьма интересным выявление форм этого азота. В особенности же это интересно для столь древних отложений, какими являются диктионемовые сланцы.

Изучение азота горючих ископаемых базируется в основном на исследовании его гидролизуемых форм. Для этого используется гидролиз ископаемого органического материала минеральными кислотами [15].

Обзор работ по изучению гидролизуемого азота в твердых горючих ископаемых и других фоссилях

Иодиды [16] показал, что, применяя 33%-ную серную или соляную кислоты, можно при температуре кипения за 30—60 часов извлечь до 50—60% общего азота торфа в виде растворимых соединений. Шелок и Дрэклей [17] подвергали обработке 33%-ной серной кислотой в течение 72 часов торф, лигнит, битуминозный уголь и антрацит. При этом они установили, что количество гидролизуемого азота уменьшается от торфа к антрациту (табл. 2).

Таблица 2

Формы гидролизуемого азота и их количество в горючих ископаемых различной степени углефикации (%) ^[15]

Показатели	Торф	Лигнит	Суббиту- минозный уголь	Битуми- нозный уголь	Антрацит
Общий азот	3,10	0,87	1,68	1,44	1,36
Экстрагированный азот:					
амидный	0,72	0,034	0,019	0,016	0,005
моноаминокислотный	1,20	0,074	0,079	0,062	0,031
диаминокислотный	0,52	0,082	—	—	—
Всего экстрагированного азота	2,44	0,190	0,098	0,078	0,036
Процент экстрагированного азота от общего	78,5	21,8	5,8	5,4	2,64

Помимо ряда торф — антрацит, авторы исследовали также ланкаширский битуминозный уголь по разрезу. Полученные при этом данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Формы и количество гидролизуемого азота ланкаширского битуминозного угля из разных мест по разрезу пласта ^[15]

Показатели	Количество азота, %		
	Верх пласта	Середина пласта	Низ пласта
Общий азот	1,33	1,33	1,34
Экстрагированный азот:			
амидный	0,021	0,026	0,014
моноаминокислотный	0,064	0,044	0,058
диаминокислотный	—	—	—
Всего экстрагированного азота	0,085	0,070	0,072
Процент экстрагированного азота от общего	6,38	5,26	5,37

Из приведенных таблиц следует, что с увеличением степени углефикации горючих ископаемых, а следовательно, и химического возраста гидролизуемые формы азота превращаются в соединения, неспособные переходить под влиянием кислот в растворимые формы.

Из данных табл. 2 следует также, что от торфа к антрациту количество гидролизуемого азота снижается почти в 30 раз. При этом количество амидного азота в гидролизате уменьшается более чем в 60 раз, а моноаминокислотного почти в 40 раз. Судя по данным табл. 3, некоторые изменения в сторону уменьшения гидролизуемых форм азота наблюдаются и вниз по разрезу пласта.

Работы последних лет показывают, что даже аминокислотный азот может сохраняться в виде производных весьма длительные геологические периоды.

Абельсон ^[18], исследуя позвоночные и беспозвоночные ископаемые, установил наличие в них ряда аминокислот. Из ордовикского трилобита он выделил и идентифицировал аланин, глутаминовую кислоту и валин. Эти же кислоты были установлены и в позвоночнике динозавра *Stegosaurus* (юрский период).

Эзра и Кук ^[19] исследовали кости человека большой археологической давности и установили в них заметные количества органического азота. В результате обработки соляной кислотой костей различного возраста было установлено, что чем они моложе,

тем большее число аминокислот сохраняется в фоссилях. Авторы приходят к выводу, что протеины костей разрушаются весьма медленно — в течение нескольких тысячелетий. При этом сначала выделяются менее устойчивые кислоты, такие, как гистидин, тирозин и т. д. Такие же кислоты, как аспаргиновая, глутаминовая, глицин, сохраняются весьма длительное время.

Эрдман и Марлет [20] установили наличие аминовых кислот в морских осадках плейстоценовой эпохи.

Гертнер и Крёпелин [21] подвергали гидролизу посидониевый сланец Северо-Западной Германии (юрской период), кероген которого содержит, подобно диктионемовому сланцу, около 2% азота. В результате хроматографирования на бумаге (двухмерная бумажная хроматография) в гидролизате было установлено 19 аминокислот. При этом, наряду с алифатическими аминокислотами, были обнаружены ароматические (фенилаланин и др.).

Хейкеншельд и Мёллерберг [22] исследовали азот антрацита как наиболее измененную форму каустобиолитов. Измельченный антрацит гидролизался 6 *n* раствором HCl при 100° в течение 24 часов. Двухмерной бумажной хроматографией в гидролизате были установлены три аминокислоты — аспаргиновая, глутаминовая и глицин. Общее количество кислот составило 1% от антрацита. По мнению авторов, исходным материалом кислот являются белки. Однако они не находят объяснения, почему сохранились эти аминокислоты. Авторы указывают только на то, что при разложении протеинов названные кислоты образуются первыми и оказываются наиболее устойчивыми к дальнейшим превращениям.

Приведенный обзор работ по изучению форм азота в каустобиолитах различной степени углефикации и геологического возраста указывает на то, что аминокислотный азот способен существовать в виде производных весьма длительные геологические периоды.

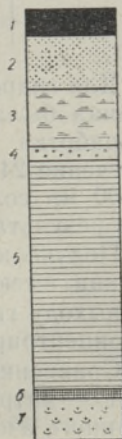
Этот обзор показывает также, что извлечение растворимых форм азотсодержащих органических соединений возможно в ископаемых высокой степени углефикации. Следовательно, наличие подобных форм азота можно было ожидать и в керогене диктионемового сланца.

Исходя из этого соображения, нами было проведено исследование по выявлению в керогене диктионемового сланца гидролизующих форм азота и соответствующая идентификация азотсодержащих соединений в гидролизате.

Экспериментальная часть

Исследование производилось на пробе диктионемового сланца, отобранного из карьера шахтного поля Маарду. Мощность диктионемового пласта в месте отбора пробы составляла 3,8 м. Стратиграфический разрез пород в месте отбора приведен на фиг. 1.

Сверху вниз по пласту диктионемового сланца было отобрано 4 пробы общим весом 120 кг. Пробы были разделены согласно ГОСТ и после размолла на шаровой мельнице просеяны через сито № 100. В ходе исследования определялись аналитическая влажность, зола прокаливания, минеральная углекислота и элементарный состав керогена (табл. 4). Вследствие того, что резкой разницы в элементарном составе по разрезу пласта не было обнаружено, вторая и



Фиг. 1. Разрез пласта в месте отбора пробы: 1 — почва (0,4 м); 2 — морской песок (0,9 м); 3 — глинистый мергель (0,9 м); 4 — глауконитовый песок (0,2 м); 5 — диктионемовый сланец (3,8 м); 6 — пирит (0,1–0,15 м); 7 — оболовый детрит (0,7 м).

Таблица 4

Краткая характеристика проб диктионемового сланца месторождения Маарду
(из одной точки) по разрезу пласта сверху вниз

№ пробы	Мощность, м	W ^a	A	CO ₂	Органи- ческое вещество	Элементарный состав кере- гена, %			
		%				C	H	N	O + S (по раз- ности)
1	0,0—1,0	1,3	80,3	0,20	16,9	65,0	7,65	3,0	24,45
2	1,0—2,2	1,4	80,8	0,10	16,4	68,5	7,23	3,1	21,17
3	2,2—3,2	1,4	80,7	0,20	16,4	68,0	7,90	3,3	20,8
4	3,2—3,8	1,6	80,8	—	16,3	68,2	7,80	3,3	20,7
Средняя (из проб 2 и 3)	2,2	1,4	80,7	0,15	16,4	68,3	7,50	3,2	21,0

третья пробы были объединены в одну и в дальнейшем использовались для исследований; первая и четвертая пробы, как контактирующие с подстилающими и покрывающими породами, не использовались.

Ввиду того, что сланец содержит высокий процент минерального балласта, была сделана попытка получить для исследования концентрат керогена (табл. 5). Обогащение производилось центробежным способом в тяжелой жидкости. За основу была принята методика, примененная Сийрде^[10]. На 10 л водного раствора ZnCl₂ с удельным весом от 1,480 до 1,555 брали 0,5 кг измельченного сланца. Затем суспензия подвергалась центрифугированию в центрифуге со скоростью 2400 оборотов в минуту. Как показали опыты, наибольшее обогащение достигалось при применении раствора с удельным весом 1,555.

Таблица 5

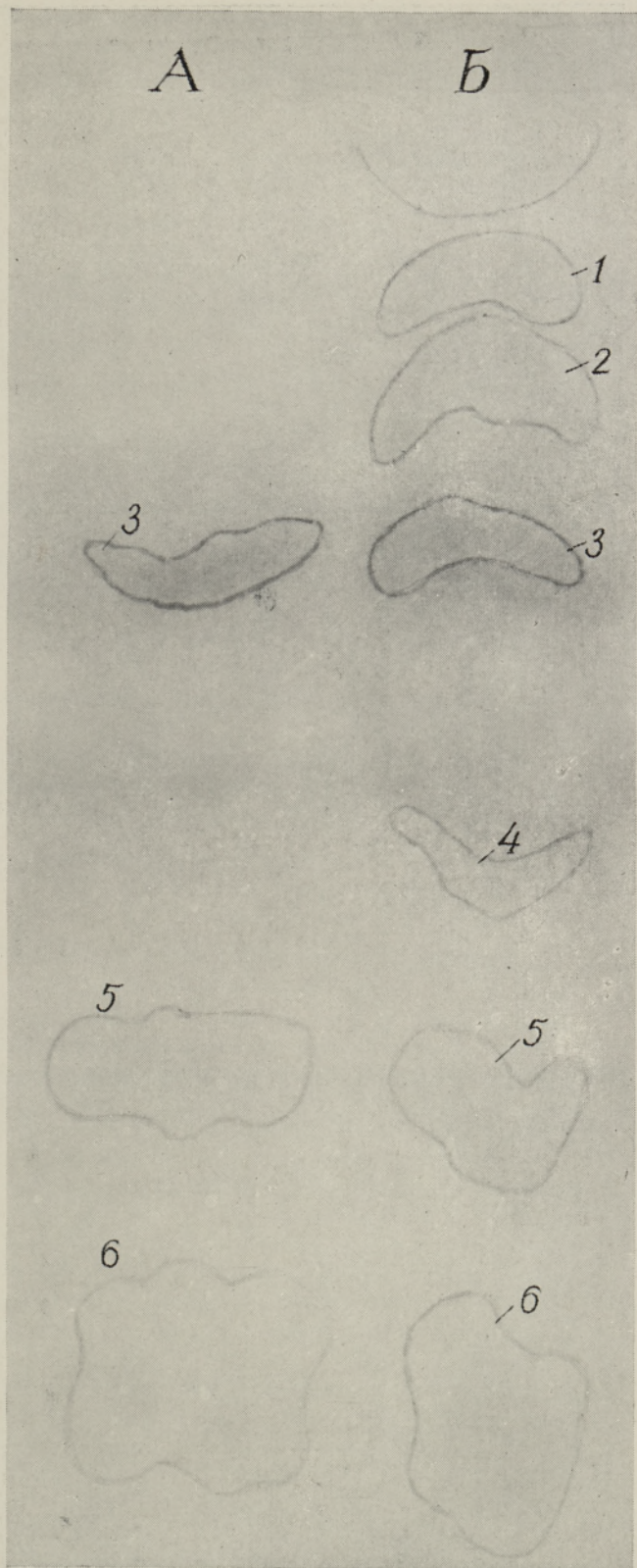
Характеристика средней пробы концентрата и его элементарный состав (%)

W ^a	A ^c	CO ₂ ^{мин}	Органи- ческое вещество	C	H	N	O + S (по раз- ности)
0,8	55,0	Нет	44,2	68,5	7,8	3,3	20,4

Для гидролиза азотсодержащих соединений керогена диктионемового сланца была использована соляная кислота различных нормальностей. Обработка кислотой производилась при температуре кипения в течение 24 и 48 часов. Для каждого опыта брали по 5 г концентрата и 100 мл соляной кислоты соответствующей нормальности. Полученные результаты приведены в табл. 6.

Полученные результаты показывают, что в керогене диктионемового сланца имеются гидролизуемые формы азота. Наилучшие результаты по выходу гидролизуемых растворимых форм (до 30%) были получены с концентрированной соляной кислотой (10,9 н).

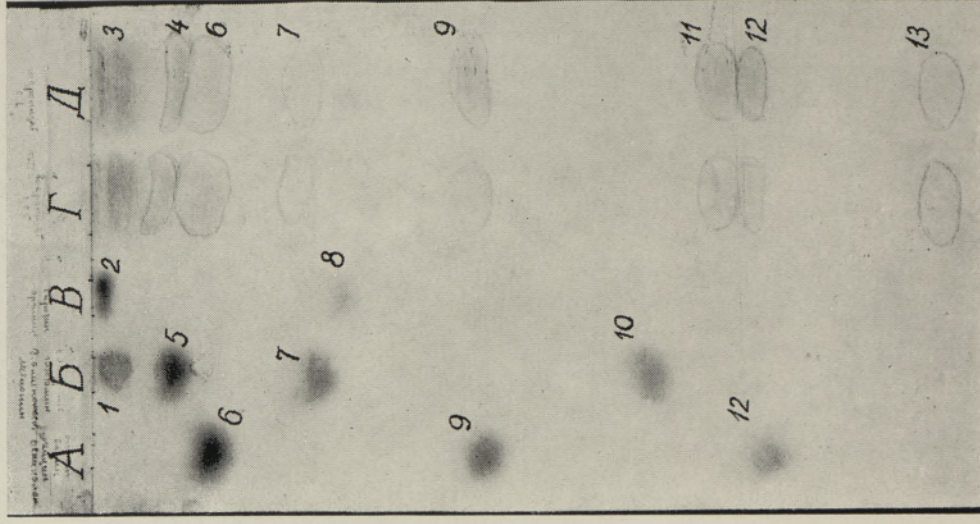
Сравнение полученных величин с результатами гидролиза для ряда торф — антрацит (табл. 2 и 3) показывает, что процессы превращения аминного азота в керогене диктионемового сланца не зашли так далеко,



Фиг. 2. Хроматограмма аминокислот. Растворитель — н-бутанол, ледяная уксусная кислота, вода (4:1:5). А — аминокислоты известного строения; Б — исследуемый гидролизат: 1, 2, 4 — неидентифицированные аминокислоты; 3 — глутаминовая кислота; 5 — валин; 6 — лейцин и изо-лейцин.



Фиг. 3. Хроматограмма аминокислот. Растворитель — фенол и буферный раствор $pH=12$. А, Б — аминокислоты известного строения; В, Г, Д — исследуемые гидролизаты: 1 — аспаргиновая кислота; 2 — глутаминовая кислота; 3 — серин; 4 — глицин; 5 — аспаргин; 6 — треонин; 7 — аланин.



Фиг. 4. Хроматограмма аминокислот. Растворитель — о-крезол и буферный раствор $pH=6,2$. А, Б — аминокислоты известного строения; В, Г, Д — исследуемые гидролизаты: 1 — глутаминовая кислота; 2 — аргинин; 3 — неидентифицированные кислоты (предполагается глутаминовая); 4 — серин; 5 — аспаргин; 6 — аланин; 7 — γ -аминомасляная кислота; 8 — тирозин; 9 — валин; 10 — метионин; 11 — изо-лейцин; 12 — лейцин; 13 — фенилаланин.

Таблица 6

Распределение азота керогена диктионемового сланца после обработки соляной кислотой различных нормальностей

Нормальность используемой HCl	Содержание азота, %		
	В негидролизуемом остатке	В гидролизате	Неучтенный
При выдержке в 24 часа			
4	77	15	8
6	70	25	5
8	68	18	14
10,9	64	27	9
При выдержке в 48 часов			
4	70	23	7
6	68	21	11
8	68	26	6
10,6	60	30	10

как в исследованных каменных углях [15]. Судя по количеству гидролизуемого азота, эти превращения соответствуют примерно буроугольной стадии ряда торф — антрацит. Следовательно, несмотря на древность геологического возраста, кероген диктионемового сланца является более молодым, чем многие отложения более поздних эпох.

Для идентификации аминокислот способом бумажной хроматографии [23] использовались гидролизаты серной кислоты, так как солянокислые гидролизаты для этого метода были непригодны вследствие их окрашенности в желтый цвет солями железа.

После удаления избытка серной кислоты окисью бария гидролизат подкислялся 2—3 мл ледяной уксусной кислоты и выпаривался на водяной бане до достижения объема 2—3 мл.

К полученному остатку добавляли 10%-ный водный раствор изопропилового спирта. Раствор аминокислот использовался в этом растворе для качественной идентификации способом бумажной хроматографии.

Идентификация аминокислот, полученных в результате гидролиза керогена диктионемового сланца серной кислотой

Первые опыты идентификации производились по способу одномерной восходящей хроматографии на бумаге «Ленинградская быстрая». В качестве растворителя использовалась смесь *n*-бутанола, ледяной уксусной кислоты и воды в отношении 4:1:5 [24]. Проявление хроматограммы производилось 2%-ным раствором нингидрина в абсолютно сухом ацетоне. Однако восходящая хроматография не дала четкого разделения кислот.

Поэтому в последующих опытах была использована нисходящая хроматография. В качестве растворителя и проявителя использовались те же реагенты, что и при восходящей. В результате была получена хроматограмма с четким разделением на глутаминовую кислоту, валин, лейцин и изо-лейцин (фиг. 2).

Как следует из приведенной хроматограммы, помимо хорошо совпадающих со свидетелями (валином, глутаминовой кислотой, изо-лейцином и лейцином), в верхней части хроматограммы имеются слившиеся пятна, соответствующие местам серина и глицина. С целью разделения вышеуказанных слившихся пятен была применена методика одномерной бумажной хроматографии, разработанная в руководимой профессором В. Л. Кретовичем лаборатории биохимии азотистого обмена Института биохимии им. Н. Н. Баха АН СССР [25]. Методика была освоена при

любезной помощи старшего научного сотрудника лаборатории Ж. В. Успенской.

Хроматографирование производилось на бумаге «Ленинградская медленная». Анализ заключался в следующих операциях: бумага размером 22×50 см предварительно обрабатывалась раствором о-оксихинолина (30 мг о-оксихинолина в 1 мл 95%-ного ацетона). Для этого на лист бумаги наносили по стартовой линии 1 мл раствора оксихинолина, затем лист погружался одним концом в лодочку и опускался в камеру. В лодочку заливали 95%-ный ацетон. Бумага промывалась ацетоном до исчезновения следов о-оксихинолина (темная полоса оксихинолина должна быть полностью смыта с бумаги). После этого бумага высушивалась в вытяжном шкафу и пропитывалась буферным раствором. При хроматографировании с фенолом (карболовая кислота) в качестве буферного раствора использовался следующий раствор: 0,067 М Na_2HPO_4 и 0,067 М NaOH (1 : 1) с величиной $\text{pH} = 12$. При хроматографировании с о-крезолом буферным раствором служил раствор из 0,067 М Na_2HPO_4 и 0,067 М KH_2PO_4 (1 : 4), имеющий величину $\text{pH} = 6,2$. Забуференная бумага высушивалась, и на нее наносился раствор анализируемого вещества — в данном случае раствор гидролизата в изопропиловом спирте в количестве 0,05 и 0,1 мл — и свидетели (раствор аминокислот известного строения). Затем бумага с анализируемыми растворами одним концом погружалась в лодочку и вставлялась в камеру для хроматографирования. В лодочку заливалась смесь растворителя с буферным раствором (фенол или о-крезол) в отношении 1 : 1. После того, как растворитель прошел через хроматографирующую бумагу (48 часов), хроматограммы вынимались и подвергались высушиванию (1 час на воздухе, затем в сушильном шкафу при 60°C , причем фенольная хроматограмма находилась здесь в течение 1 часа, а о-крезольная — 2 часов).

Для проявления фенольной хроматограммы использовался 2%-ный раствор нингидрина в ацетоне с 4% ледяной уксусной кислоты и 3% воды; для о-крезольной хроматограммы — 2%-ный раствор нингидрина в ацетоне с 2% ледяной уксусной кислоты и 1% воды.

Для каждой хроматограммы использовалось 20 мл проявителя. После обработки хроматограммы проявителем она высушивалась.

В результате применения вышеизложенной методики на фенольной хроматограмме (фиг. 3) были установлены серин, глицин, аланин и, в виде следов, глутаминовая кислота; на о-крезольной хроматограмме (фиг. 4) — серин, аланин, глутаминовая кислота, валин, лейцин, изолейцин и следы γ -аминомасляной кислоты и фенилаланина.

Таким образом, в результате солянокислого гидролиза из керогена диктионемового сланца удалось получить до 30% растворимых форм азота. Качественный анализ сернокислотного гидролизата на аминокислоты способом одномерной бумажной хроматографии позволил установить в его составе ряд моноаминокислот, главным образом алифатической природы, относящиеся к рядам одноосновных, двухосновных и оксикислот, а именно:

- 1) глицин — $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \text{COOH}$
- 2) α -аланин — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2) \text{COOH}$
- 3) γ -аминомасляная кислота — $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \text{CH}_2\text{CH}_2 \text{COOH}$ (следы)
- 4) валин — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3) \text{CH}(\text{NH}_2) \text{COOH}$
- 5) лейцин — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3) \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2) \text{COOH}$
- 6) изо-лейцин — $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3) \text{CH}(\text{NH}_2) \text{COOH}$
- 7) серин — $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2) \text{COOH}$
- 8) глутаминовая кислота — $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2) \text{COOH}$
- 9) фенилаланин — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2) \text{COOH}$ (следы)

По мнению Манской [26], азот в керогене диктионемового сланца происходит из хитина захороненных в нем раковин граптолита. По этому поводу С. М. Манская пишет: «Образованием меланоидинов из хитина может быть объяснено своеобразие органического вещества диктионемовых сланцев» ([26], стр. 28).

Установленные аминокислоты свойственны продуктам гидролиза широкого круга протеннов как растительного, так и животного происхождения. Поэтому, очевидно, нельзя отнести весь азот диктионемы за счет продуктов гидролиза хитина.

По-видимому, в синтезе первичного вещества керогена можно предположить участие продуктов разложения протеннов растительного и животного материала, а также бактерий, участвующих в процессе их переработки.

Дальнейшие исследования по изучению качественного и количественного состава гидролизуемого азота керогена диктионемового сланца помогут более детально проанализировать поставленные вопросы.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору В. Л. Кретоичу и Ж. В. Успенской за помощь в освоении метода хроматографирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Кыль, А. А. Эленурм, Газовая промышленность, № 6, 1959, стр. 20.
2. П. М. Дудко, Ю. А. Стоумов, Л. И. Бабушкина, С. Е. Чурков, Отчет о геолого-разведочных работах на месторождении фосфоритов Маарду Эстонской ССР, т. I, Л., 1955, стр. 110.
3. E. Eichwald, Fossile Reste in Übergangskalk von Estland und Odinsholm, Leonhards u. Brohns Neues Jahrbuch, 93, 1840.
4. Fr. Schmidt, Untersuchungen über die silurische Formation von Estland, Nord-Livland u. Kurland, Archiv f. Naturkunde, Ser. I, B. II, Dorpat, 1858.
5. A. Tammekann, Eesti diktüoneema kihi uurimine, EV Tartu Ülikooli Toimetused, A, V, 1924.
6. Н. Ф. Погребов, Прибалтийские горючие сланцы, Сб. Естеств. производ. силы России, т. IV, Петроград, 1919, стр. 289.
7. A. Kupffer, Über die chemische Constitution der baltisch-silurischen Schichten, Archiv f. Naturkunde, Ser. I, B. V, Dorpat, 1870, S. 114.
8. N. Rägo, Beiträge zur Kenntnis des estländischen Dictyonemaschiefers, EV Tartu Ülikooli Toimetused, A, XIII, Tartu, 1928.
9. O. Kirret, N. Gerassimov, A. Tikk, Tead.-tehn. kogumik -10, Tallinn, 1948, lk. 47.
10. A. Siirde, Diktüoneema kultkivi terminline lagundamine, Kandidaadidissertatsioon, Tallinna Polütehniline Instituut, 1953—1956.
11. О. Г. Киррет, Н. К. Поликарпов, И. Л. Луцковская, Р. Г. Валдек и Ю. И. Эйзен, Изв. АН ЭССР. Серия техн. и физ.-мат. наук, т. VI, № 2, 1957, стр. 170.
12. O. Kirret, E. Koch, L. Ründal, ENSV TA Toimetised, tehn. ja füüs.-mat. tead. seeria, kd. VIII, nr. 4, 1959, lk. 243.
13. А. А. Архангельский, Избранные труды, т. II, М., 1954, стр. 424.
14. A. Luha, Eesti NSV maavarad, 79, Tartu, 1946.
15. W. E. Kirner, The Occurrence of Nitrogen in Coal, Chemistry of Coal Utilization, Vol. I, Ch. 13, New York, 1945.
16. S. L. Jodidi, J. Am. Chem. Soc., XXXIV, 1, 1912, p. 94.
17. C. W. Shalock, T. I. Drakley, J. Soc. Chem. Ind., 48, 52, 1927, p. 478 T.
18. P. H. Abelson, Science, 119, No. 3096, 1954, p. 576.
19. H. C. Ezra, S. F. Cook, Science, 126, No. 3263, 1957, p. 80.

20. J. G. Erdman, E. M. Marlett, W. E. Hanson, Science, **124**, No. 3230, 1956, p. 1026.
21. H. Gaertner, H. Kroepelin, Erdöl u. Kohle, **10**, 1956, S. 680.
22. F. Heijckenskjöld, H. Möllerberg, Nature, **181**, 1958, p. 334.
23. A. I. P. Martin, R. Gonsden, A. H. Gordon, Biochem. J., **38**, 1944, p. 224.
24. S. M. Patridge, Biochem. J., **42**, 1948, p. 240.
25. В. Л. Кретович, Ж. В. Успенская, Биохимия, т. XXVI, вып. 2, 1958, стр. 248.
26. С. М. Манская, Природа, № 1, 1957, стр. 26.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24. X 1959

DIKTÜONEEMAKILDA ORGAANILISE AINE LÄMMASTIKU OLEMUSEST

L. Nappa

A. Fomina,
tehnikakandidaat

Resümee

Artiklis esitatakse diktüoneemakilda lämmastikuühendite uurimise tulemused.

Diktüoneemakilda kerogeeni iseloomustab suhteliselt kõrge lämmastikusisaldus (2–3%). Katsed näitasid, et hüdroolüüsil on võimalik mineraalhapestega eraldada kuni 30% lämmastikust. Ühedimensioonilisel langeval paberkromatograafial identifitseeriti hüdroolüsaadis 9 amiinohapet: glütsiin, valiin, seriin, glutamiinhape, leitsiin, isoleitsiin,alaniin ja jäljed γ -amiinohapest ning fenüülalaniinist.

Katsete põhjal oletavad autorid, et diktüoneemakilda kerogeeni lämmastik pärineb loomsetest ja taimsetest proteiinidest.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
24. X 1959

ZUR FRAGE VOM STICKSTOFF DES ORGANISCHEN TEILS DES DICTYONEMASCHIEFERS

L. Nappa, A. Fomina

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit werden die Stickstoffverbindungen des Dictyonemaschiefers untersucht. Fürs Kerogen des Dictyonemaschiefers ist ein verhältnismässig hoher Stickstoffgehalt (2–3%) charakteristisch.

Die durchgeführten Versuche zeigten, dass bei der Hydrolyse mit Mineralsäuren bis 30% des Stickstoffs abgesondert werden können. Im Hydrolysat wurden mittels der Methodik der absteigenden, eindimensionalen Papierchromatographie 9 Aminosäuren identifiziert: Glysin, Serin, Valin, Alanin, Glutaminsäure, Leucin, Isoleucin sowie Spuren von Phenylalanin und γ -Aminobuttersäure.

Auf Grund der Versuche nehmen die Autoren an, dass der Stickstoff des Kerogens des Dictyonemaschiefers von tierischen und Pflanzenproteinen stammt.

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften
der Estnischen SSR

Eingegangen
am 24. Okt. 1959