

КУКЕРСИТ, ЕГО ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА И ПРОИСХОЖДЕНИЕ *

А. С. ФОМИНА,

кандидат технических наук

В Прибалтике (Эстонская ССР и Ленинградская область) в недрах земли имеются отложения горючих сланцев, относящихся к двум геологическим периодам — кембрию и силуру — палеозойской эры. В отложениях верхнего кембрия залегают так называемые диктионемовые сланцы. Выше, в нижнем силуре или ордовике, залегают кукрузеские или кукерские сланцы, названные в свое время кукерситом. Выше кукерских слоев располагаются йевские (йыхвиские) слои, включающие также горючие сланцы, которые в Ленинградской области представлены пачкой промышленного значения. Эти сланцы весьма детально разведаны в районе Чудова (Чудовское месторождение) [1]. Кукерсит и чудовские сланцы довольно близки по физическим и химическим свойствам, в то время как диктионемовые сланцы резко от них отличаются. Это видно хотя бы по данным элементарного состава органического вещества этих трех сланцев, приведенным в табл. 1.

Таблица 1

Элементарный состав органического вещества горючих сланцев Прибалтики

Название сланца	Элементарный состав в %				Отношение С/Н
	С	Н	N	O + S + Cl	
Кукерсит [3]	77,5	9,7	0,4	12,4	8,0
Чудовский сланец, нижний слой [1]	73,1	9,0	0,7	17,2	8,1
Диктионемовый сланец [2]	69,9	6,6	2,0	21,6	10,5

Из данных таблицы следует, что органическое вещество диктионемовых сланцев значительно беднее водородом, чем соответствующие компоненты кукерсита и чудовских сланцев. Кроме того, органическое вещество диктионемовых сланцев резко отличается по содержанию азота. Можно было бы указать и на многие другие различия между этими сланцами, однако это вышло бы за пределы предмета данной статьи.

Исторический обзор

Кукерсит впервые стал известен в литературе по сообщению академика Георги (1791) [4], который осветил данные доклада Энгельгардта, сделанного им в 1789 г. Экономическому совету Вольного экономического общества в Петербурге. Энгельгардт указывает, что порода обнаружена в Везенбергском уезде (ныне Раквереский район), однако местное население знало о горючих качествах этой, как он пишет, «коричневой, легкой, сланцеватой земли» уже значительно раньше, так как пастухи использовали ее в качестве горючего для своих костров. Под руководством

* Сообщение первое.

Георги был проведен анализ этой «земли», в результате которого он сообщает, что это топливо «дает много жара». Автор указывает, что состав «земли», взятой из различных слоев, неодинаков, и приводит нижеследующую характеристику сланца:

«100 частей земли содержат:

горной смолы	от 35 до 40 частей
водной влаги	от 6 до 10 „
глины	от 30 до 34 „
известняка	от 8 до 10 „

и следы поваренной соли и железа».

Классифицируя сланец как минерал, Георги относит его к глинистым горным смоляным землям, которые, как он указывает, употреблялись древними в фармации и для освещения.

На этом, собственно, и исчерпываются все данные о кукерских сланцах, которые были известны в XVIII в.

Следующие данные появились в 1839 г. в «Горном журнале», сообщенные подполковником Гельмерсенем^[5]. Автор пишет: «Так как, судя по главнейшим составным частям этого минерала, можно его считать глиною, проникнутою смолою, а по геогностическим свойствам видно, что он составляет принадлежность переходной формации, то, основываясь на этом, предлагаю его назвать горючим сланцем; а для отличия его от известного уже горючего сланца * придать ему эпитет бурого и назвать бурым горючим сланцем». На основании данных анализа образцов этого сланца он считает, что его можно употреблять только там, где нужен «большой пламенный жар». Анализ этого сланца, проведенный сотрудником Корпуса горных инженеров Ивановым, характеризует образец следующим образом:

«Горючий минерал в 100 частях содержит:

летучих веществ	70,06 частей
кокса	11,08 „
пепла	18,86 „
	100,00».

Этот сланец был также обнаружен (по современному территориальному делению) в Раквереском районе, в местности около Вана-Мыйза. Гельмерсен пишет: «В прошедшем году осенью, во время рытья колодца мальчики собирали отрываемый камень, складывали из него небольшой очаг и хотели в нем сварить себе что-нибудь. Но едва только подложили дров, как весь очаг их загорелся и продолжал гореть ярким пламенем». Сланцем заинтересовались и даже была проведена сухая перегонка его в примитивном чугунном котле, вмazanном в специально построенную цилиндрическую печь. В результате этого опыта из сланца было получено около 10—12% смолы. О смоле автор пишет следующее: «И опыт, произведенный в малом виде, показал, что добываемый продукт может иметь многообразные употребления, и в особенности же пригоден для покрытия кровель, по способу Дорна в Берлине».

Как видно из приведенных высказываний, уже в первой половине XIX столетия кукерсит определяется как горючий сланец, хотя совершенно неправильно называется «глиною, проникнутою смолою». Уже было установлено, что путем перегонки сланца можно получить смолу, пригодную для различных целей, в том числе для использования в качестве сырья для изготовления кровельных материалов. Хотя еще Энгель-

* Гельмерсен подразумевает диктионемовый сланец.

гардт указывает, что в сланце имеются окаменелости, однако ни он, ни Гельмерсен ничего не говорят о его происхождении.

Большая работа по изучению сланцев была проделана и опубликована Фридрихом Шмидтом (1881) ^[6], который дал обширную сводку с главным упором на стратиграфию и палеонтологию силура. Ф. Шмидт первый дал классификацию силура Прибалтики, и по месту, определенному им как центр бассейна этих отложений — Кукрузе (Кукерс), назвал слои, включающие горючие сланцы, кукерскими слоями. Главные залежи он ограничивал районом между Раквере (Везенберг) и Йыхви (Йеве). Ф. Шмидт установил в слоях сланца и включающих его известняках более 300 видов различных окаменелостей морской фауны. Основываясь на химических анализах А. Шамарина ^[7] и сообщении Гельмерсена, Ф. Шмидт приходит к заключению, что кукерский сланец мог бы быть использован для получения горючих и смазочных масел, но считает, что препятствием для его использования является недостаточная мощность слоев.

Как об историческом курьезе следует упомянуть о статье К. Функа в некоей земледельческой газете, о которой с возмущением писал Карл Шмидт ^[8]. Функ сообщил, что залежи, найденные около Кукрузе, являются ископаемым гуано, подобно существующему в Перу. В сообщении было также указано, что это гуано содержит 17,1% азота. Поскольку земли Прибалтики бедны питательными веществами, это известие было подхвачено многими другими газетами. К. Шмидт, приводя имевшиеся к тому времени научные данные, показывает, что смешение горючего сланца с перуанским гуано геологически совершенно невозможно и что это может сделать только человек, не имеющий понятия о геологии.

Из последующих исследований по кукерским сланцам, внесшим значительный вклад в познание их природы, следует указать на работу Л. Ф. Фокина ^[9], опубликованную в «Горном журнале» в 1913 г. и представляющую собой весьма разностороннюю экспериментальную и теоретическую работу. Л. Ф. Фокин исследовал как минеральную, так и органическую часть кукерских сланцев, взятых из трех точек эстонского сланцевого бассейна. Он исследовал кероген на растворимость в различных органических растворителях; показал, что кероген относится к нерастворимым высокомолекулярным веществам; указал, что «применение термина битуминозный сланец в данном случае является факультативным». Фокин впервые применил по отношению к кукерским сланцам микроскопическое изучение тонких шлифов и первый указал на форменное строение части органического вещества. Он же сделал попытку определить место этого горючего ископаемого в ряду других ископаемых. Основываясь на новейших теориях того времени по классификации горючих ископаемых и их происхождения (Бертран, Потонье, Энглер), Фокин приходит к выводу, что кукерские сланцы являются материалом, образовавшимся из гниющего ила, осевшего совместно с минеральной компонентой в неглубоких водоемах, и относит его к промежуточной стадии ископаемых — нерастворимых битумов, из которых в ходе дальнейших превращений должна была бы образоваться нефть. Он даже высказывает предположение, что, возможно, в более южных частях месторождения, где сланец уходит в более глубокие слои земных отложений, могли создаваться условия повышенных температур и из этого сланца образовалась жидкая нефть. Фокин впервые указал, что в сланце нет веществ, которые можно в результате нагрева отогнать, а что минеральные масла, получающиеся из него, являются продуктами термического разложения органического вещества. Автор провел исследование получающихся из сланца жидких продуктов. Правильно установил выход летучих (80—85%) из органиче-

ского вещества и т. д. Следует, однако, отметить, что Фокин имел дело с уже заметно окисленными образцами и в связи с этим, естественно, получил некоторые величины, не характерные для неокисленного сланца, например: 11% выхода экстрагируемых щелочью кислых органических соединений, пониженный выход смолы на органическое вещество (около 60%), пониженное содержание углерода и водорода, повышенное содержание кислорода и т. д. Тем не менее, для начала нашего столетия эта работа была столь глубока, что по ее значению для познания кукерских сланцев ее можно сравнивать только с работой Ф. Шмидта, представляющей многолетний обширный труд в области изучения стратиграфии и палеонтологии силура Прибалтики. Работа Фокина определила пути и направления дальнейших исследований по кукерским сланцам по крайней мере на 10—15 лет вперед и представляет интерес до настоящего времени.

После опубликования работы Л. Ф. Фокина кукерскими сланцами заинтересовался палеоботаник М. Д. Залесский, который провел специальные микроскопические исследования тонких шлифов кукерских сланцев. В опубликованной им статье^[10] Залесский приходит к выводу, что форменная структура органического вещества кукерских сланцев обусловлена скоплением в нем колоний микроводорослей, напоминающих по виду современную водоросль из рода *Gloeocapsa*, для которой характерно расположение клеток колонии в систему слизистых оболочек. Исходя из этого, он дал ей название *Gloeocapsomorpha prisca*.

При изучении шлифов кукерских сланцев Залесский установил, что скопления органического вещества в сланце не перемешаны с минеральной частью, а представляют собой чистое органическое вещество, как бы окруженное неорганической минеральной частью. На этом основании Залесский считал неправильным название, данное в свое время этому горючему ископаемому Гельмерсеном — горючий сланец — и совместно с геологами Н. Ф. Погребовым и П. Ф. Крутиковым предложил назвать его кукерситом, с тем чтобы в наименовании сохранить название места, где были собраны наиболее характерные и многочисленные окаменелости морской фауны, послужившие Фридриху Шмидту основанием для установления отложений кукерского яруса. Об этом факте А. Эпик^[11] пишет следующее: «Наименование «кукерсит» было предложено 17 ноября 1916 г. геологами Погребовым и Крутиковым на заседании Академии наук в Петербурге. С тех пор это название укоренилось». Залесский указывает^[10], что хотя Фокин и ставил исследования гораздо глубже своих предшественников, вопроса о природе кукерсита ему разрешить не удалось. Эта задача, как указывает автор, до конца доведена им, так как ему удалось «... окончательно доказать природу этого горючего, как настоящего сапропелита». Интересно отметить следующие высказывания Залесского: «Потоны называют затвердевший чистый сапропель современной и четвертичной эпохи сапроколлем, а третичного периода сапродиллом, тогда как для более древних сапропелей употребляет, как мы уже показали в начале статьи, название сапантракон, что в переводе значит сапропелевый уголь. Если держаться предложенной классификации, то кукерсит, как чистый сапропель глубокой древности, должен был бы быть назван сапантраконом. Однако против этого определенно говорит видимое отсутствие в нем гумусового студня, который всегда на лицо в богхедах и кеннелях и который сообщает этим последним свойственный им черный цвет. Это отсутствие гумусового студня не дает право назвать его углем в том смысле, какой придается обычно этому названию и делает необходимым видеть в кукерсите древний сапроколль... Сапроколлем, на мой взгляд,

следует назвать всякий затвердевший сапропелит независимо от его возраста, отложившийся в условиях отсутствия гумусового студня».

Рассуждая о различиях в процессе образования кукерсита и богхедов, Залесский пишет: «Различие в процессе очевидно определялось отсутствием при образовании кукерсита одновременного отложения с водорослями того гумусового студня, какой оседал из воды или получался из окончательно сгнившего планктона при образовании богхедов».

Следовательно, Залесский обращает внимание на то, что при петрографическом изучении органического вещества кукерсита не обнаруживается гумусовых веществ, отличающихся своеобразной темной окраской. Автор статьи указывает, что гумусовые студни имеются и в австралийском сланце торбаните, хотя и в незначительном количестве по сравнению с массой вещества водорослей (около 10%). По мнению Залесского, отложение материнского органического материала кукерсита происходило в мелководных лагунах или гафах, которые то углублялись вследствие наступления моря, то мелели при его отступлении. Исходя из этого, он допускает превращение этих водоемов даже в приморские озера. Большая часть заключений Залесского как о происхождении, так и о природе органического вещества кукерсита широко внедрились в мировой литературе по твердым горючим ископаемым и до сего времени фигурируют во многих трудах палеонтологов, геологов и углехимиков. Однако нужно сказать, что заключения Залесского не были основаны даже на всех тех данных химического и геологического исследований, которые уже имелись к тому времени, а, как показало дальнейшее изучение, они во многом противоречат фактическим данным.

П. К. Когерман^[12] считал, что такая сохранность водорослей, которую определяет Залесский на основании микроформенного строения органического вещества кукерсита, не соответствует элементарному составу керогена. Он считает, что белковые вещества, являющиеся одной из главных составных вещества водорослей, почти совсем исчезли (азота 0,2%). Когерман высказал мнение, что форменные образования, принятые за водоросли, в такой же мере могут быть и «синтетическими образованиями».

А. Ф. Добрянский^[13] также считает, что форменные остатки, в том числе и водоросли, не играют значительной роли в составе органического вещества керогена и что их роль сводится лишь к диагностическим функциям.

Из целого ряда последующих работ геологов, появившихся в более позднее время, следует остановиться на ранее цитированной статье А. Эпика^[11], так как в ней проводится обстоятельный анализ фактического материала по вопросу о происхождении кукерсита, который подтверждается новейшими работами.

К 30-м годам текущего столетия было неопровержимо доказано, что кукерсит морского происхождения. На основании анализа неорганической части кукерсита было установлено, что минеральные вещества его представлены известняком и терригенными компонентами высокой дисперсности. В отношении терригенной компоненты Эпик указывает, что она представлена весьма мелким кварцевым песком и глиной. Он пишет: «Необходим длинный путь, чтобы осели такой тонкой формы глина и песок». Таким образом Эпик, основываясь на составе минеральной компоненты кукерсита, показывает, что гипотеза Залесского о прибрежной зоне образования отложений кукерсита не подтверждается. Он приводит геологические данные, которые подтверждают, что береговые отложения этого моря отстоят примерно на 700 километров севернее от места отложений кукерсита (в высокогорной Скандинавии), где констатируются грубые пески и

другие более крупные береговые терригенные материалы. Южную границу этого района Эпик проводит в Бёме, примерно в 1500 км от северной и, следовательно, на расстоянии 700—800 км от бассейна кукерских отложений.

Исходя из данных гранулометрического состава терригенной компоненты и наличия в отложениях двойной плиты донной водоросли (открыта Беккером — *Coelossphaeridium Koblense*), нуждающейся для своего существования в солнечном свете, Эпик приходит к выводу, что это далеко отстоящее от берегов место открытого моря имело небольшую глубину (порядка 200—400 м).

На основании изучения окаменелостей, включенных в слои сланцев и вмещающих из известняков, которые часто захоронены в прижизненном положении, он заключает, что вода этого места была довольно спокойна. Эпик полагает, что в месте образования кукерсита открытое море представляло собой нечто подобное Багамской банке или Саргассову морю.

Учитывая наличие в слоях кукерсита весьма многочисленных остатков донной фауны и (в некоторых слоях) обилия ходов червей, он утверждает, что придонная вода, в которой отлагалось материнское вещество кукерсита, содержала нормальное количество кислорода, ибо в противном случае было бы невозможно развитие этого животного мира, способного существовать только в воде с нормальным кислородным режимом.

Исходя из всего вышеизложенного, Эпик делает вывод: «... приходим к особенному случаю ... кукерсит является сапропелитом, образовавшимся в присутствии кислорода...» В самом деле, сапропелем или гниющим илом Р. Потонье назвал отложения застойных водоемов, образующихся в результате разложения в анаэробных условиях остатков водных растительных и животных организмов планктона.

Таким образом, еще в 30-х годах А. Эпик показал, что кукерсит неправильно назван сапропелитом, ибо он не является ископаемым, возникшим из сапропелевых отложений в анаэробной среде (как обычно принято понимать сапропелиты).

С 20-х годов нашего столетия, наряду с геологическими и петрографическими исследованиями, начинает уделяться большое внимание и химическому изучению органического вещества кукерсита. Х. Клевер и К. Маух^[14] исследуют действие на него щелочи, органических растворителей и термической обработки. Они устанавливают, что из керогена извлекаются незначительные количества растворимых в органических растворителях веществ и гуминовых кислот. Уже тогда (1927) они указывают, что при термической обработке кукерсита «СО₂ первичного газа к 340° выделяется полностью, подсмольная вода и Н₂S в своей большей части...».

Х. Линденбейн^[15] подвергал органическое вещество окислению смесью концентрированной ННО₃ и КСlО₃. Однако для окисления он использовал концентраты органического вещества, полученные в результате удаления минеральной части обработкой химическими реагентами, в частности соляной и фтористоводородной кислотами. Этим, очевидно, и объясняется, что продукты окисления, в зависимости от способа предварительной обработки, получались качественно различного характера. Е. Гентце (1922)^[16] показал, что получение концентрата органического вещества из кукерсита путем обработки его соляной и фтористоводородной кислотами приводит к внутренним изменениям самого органического вещества кукерсита. П. К. Когерман^[17] изучал продукты окисления органического вещества кукерсита азотной кислотой и нитрующей смесью (ННО₃ + Н₂SO₄). Автору удалось получить только часть органического веще-

ства в виде растворимых продуктов, причем в виде сложных соединений, которые могли быть охарактеризованы в общем виде. П. К. Когерман и Х. Т. Раудсепп [12] изучали взаимодействие керогена с хлором. Наиболее интересным в этом исследовании является то, что авторы установили характер взаимодействия. Оказывается, хлор присоединяется главным образом путем замещения атома водорода. Прямое присоединение хлора составляло примерно $\frac{1}{5}$ часть от суммы присоединяемого хлора. Такой ход реакции свойственен соединениям ароматического, нафтенового ряда, а также, как показывают литературные данные, и соединениям углеводной природы [18].

Ряд исследователей пытались изучить химическую природу органического вещества путем исследования характера термического разложения кукерсита и получающихся при этом продуктов [19–22]. Изучение термического воздействия на кукерсит несомненно помогло выявить ряд свойств этого своеобразного горючего ископаемого и весьма ценно во всем комплексе исследований по кукерситу. Так, например, исследования по термическому разложению показали, что до перехода керогена из нерастворимого состояния в термобитум происходят глубокие изменения с перестройкой всего вещества. При этом выделяются вода разложения, углерод в виде CO_2 и CO , сера в виде H_2S , частично образуются углеводородные газы и даже в небольших количествах отщепляется свободный водород. На основе изучения низкотемпературного разложения керогена кукерсита К. Лутс [19] показывает, что при этом происходит не деполимеризация — регенерирование исходных форм, а образование новых соединений. Он пишет: «Из черного экстрагируемого продукта, образовавшегося в результате термического разложения сланца, никак невозможно реконструировать первоначальное светлокориичное вещество кукерсита, Воздействие тепла сделало свое дело.»

Я. И. Хисин [22] указывает, что: «1) пирогенная вода к началу процесса битумообразования выделяется на 80%, в то время как выделение смолы равно лишь 14–15% от предельного; 2) значительная часть газа выделяется в начале образования пиробитума, после чего выделение газа замедляется и снова увеличивается при разложении пиробитума...»

Уже эти выдержки показывают, что кероген кукерсита относится к высокомолекулярным веществам, в структуре которых находятся термически малоустойчивые элементарные единицы, разложение которых и общая перестройка вещества позволяют более устойчивым элементарным структурам переходить в растворимые термобитум и летучие соединения.

Ряд исследователей [23–25] применяли для изучения керогена кукерсита метод, разработанный английским ученым Боном и его школой для изучения углей: обработку окислителем — марганцевокислым калием в щелочной среде (щелочным перманганатом калия). Однако условия проведения окисления, пригодные для углей, оказались слишком жесткими для кукерсита. В результате такого окисления получались не продукты частичного расщепления керогена, по которым можно было бы судить, из каких классов химических соединений он построен, а главным образом конечные продукты окисления органического вещества: двуокись углерода и щавелевая кислота. Поэтому результаты этих работ дали только частичные указания о химической природе керогена, об отсутствии в структуре керогена соединений некоторых ароматических конденсированных углеводородов, стойких к окислению в этих условиях, и об отсутствии также бензольных ядер с углеводородными боковыми заместителями, которые в условиях окисления по методу Бона образуют так называемые бензолкарбоновые кислоты. Последние при окислении кукерсита не были обнаружены.

Резюмируя исследования, проведенные по кукурситу до 1950 г., можно сказать, что хотя при их проведении применялись весьма разнообразные пути изучения, тем не менее, полученные результаты еще были недостаточны, чтобы, связывая их воедино, можно было бы представить химическую природу керогена и увязать это представление как с данными о его происхождении, так и его поведения при термическом разложении. Дело в том, что хотя по условиям образования (как показано А. Эпиком) кукурсит не может быть отнесен к типичным сапропелитам, тем не менее по элементарному составу (высокому содержанию водорода и выходу летучих) его следовало бы отнести именно к классу сапропелитов. К признакам этого класса относится также почти полное отсутствие в кукурсите растворимых в щелочи гуминовых кислот. Кроме того, для сапропелитов характерно образование смолы полукоксования с содержанием твердого парафина и небольшого количества фенолов. В то же время как из лабораторных исследований, так и из многолетней практики промышленного полукоксования кукурсита хорошо известно, что из него образуется смола, не содержащая практически твердых парафинов и, наоборот, содержащая большое количество фенолов. Такой состав смолы характерен как раз для горючих ископаемых гумусового происхождения — гумитов. Из-за недостатка экспериментальных данных углехимики и сланцехимики пытались объяснить эти противоречивые свойства различного рода гипотезами, исходя при этом из аналогии с другими горючими ископаемыми. Крупный углехимик Г. Л. Стадников [61] писал в 1935 г. по поводу изучения горючих сланцев: «В результате мы имеем огромную литературу, относящуюся к данной области, и тем не менее у нас нет сколько-нибудь основательных данных для суждения о природе и происхождении горючих сланцев из самостоятельных месторождений».

Г. Л. Стадников объяснял противоречивые свойства кукурсита смешанным сапропелитово-гумусовым происхождением его. Отсутствие в кукурсите гуминовых кислот и констант, характерных для лигнина, автор объясняет тем, что эти вещества подверглись до определенной стадии восстановлению, вследствие чего они утратили характерные свойства, а затем, вступив в реакции полимеризации и конденсации с жировыми компонентами планктона, превратились в высокомолекулярные нерастворимые соединения. Стадников считал, что гуминовые вещества были принесены водными потоками вместе с минеральным терригенным материалом, смешивались с планктоном и оседали на дно, где в анаэробной среде подвергались восстановлению только до известной стадии. Геологические исследования, как указывалось выше, не подтверждают возможности восстановительных условий.

Исследования периода 1951—1957 гг.

Всесоюзное совещание по вопросу происхождения и состава твердых горючих ископаемых, проведенное Академией наук СССР в 1950 г., в своем решении констатировало отставание научных исследований в области генезиса и химического состава горючих ископаемых. Совещание приняло решение усилить работы в направлении изучения условий происхождения твердых горючих ископаемых и их химического состава. Это решение в полной мере относилось и к горючим сланцам и в том числе к кукурситу. В последующие годы исследования по кукурситу были развернуты рядом организаций. При этом в качестве положительного факта следует отметить то, что эти исследования проводились в раз-

личных направлениях, не повторяя друг друга, и дали новый экспериментальный материал, позволяющий сделать более обоснованные фактическими данными обобщения.

Из геохимических исследований последнего времени представляют интерес работы С. С. Баукова*, показавшего, что пиритная (марказитная) сера в слоях сланца и вмещающих породах не распределяется равномерно, а концентрируется в определенных участках — местах массового скопления остатков животных организмов (прослой биоморфного известняка и прослой со скоплениями мшанок) — или связана с поверхностями размыва. Исследования Баукова подтверждают то положение, что органическое вещество и терригенный компонент облекают остатки донной фауны часто в прижизненном положении. Автор установил, что валовое железо, находящееся в слоях промачки, на 6—48% представлено формой, растворимой в 3% HCl и является полностью карбонатным. На основе полученного экспериментального материала Бауков приходит к заключению, что органический материал кукерсита накоплялся в результате осадочного процесса и во время осадкоскопления сочетались окислительные и восстановительные условия. Он считает, что первая стадия была окислительной, а позднее создавались отдельные восстановительные участки, возникавшие в результате анаэробного разложения органического вещества, захороненной в осадках донной фауны и более поздних изменений пород — в трещинах усыхания, поверхностях размыва и т. д.

Весьма интересными являются также новейшие микроскопические исследования микросрезов керогена кукерсита, произведенные Н. Л. Дилакторским**. Изучая микросрезы керогена толщиной в 3—8μ, автор обнаружил, что форменное строение большей части керогена, определенное М. Д. Залесским на шлифах толщиной 25—30 μ как скопление колоний *Gloeocapsomorpha*, является глобулярной формой коллоидного вещества; внутри глобул заключены пузырьки газов, которые Залесским были приняты за ядра отдельных телец альг. Кроме визуальных наблюдений под микроскопом, Дилакторский проделал опыты экспериментальной проверки сделанных заключений. Им засняты частички керогена с вскрытыми и невскрытыми газовыми пузырьками. Невскрытые пузырьки, рассеивая свет, оказываются в сравнении с окружающим веществом более темными. Вскрытые пузырьки, более тонкие по сравнению с окружающей массой вещества, оказываются более светлыми. Затем он предпринял раздавливание частичек керогена в иммерсионной жидкости между толстыми плоско-параллельными стеклами, причем в жидкости появились микропузырьки газов. Н. Л. Дилакторский обнаружил в кукерсите и микрофоссилии, но они не имеют ничего общего с *Gloeocapsomorpha* и количество их весьма мало (тысячные доли процента от керогена).

Таким образом, новейшие данные подтверждают старые геологические наблюдения об условиях образования осадков (положение фоссилий); геохимические исследования также указывают, что при осаждении основной массы органического вещества существовали окислитель-

* С. С. Бауков, Геология и литология горючих сланцев Прибалтийского сланцевого бассейна, Отчет Института геологии АН ЭССР, Рукопись, Таллин, 1955.

С. С. Бауков, Формы нахождения железа и серы в горючих сланцах и вмещающих породах (эстонское месторождение), Отчет Института геологии АН ЭССР, Рукопись, Таллин, 1957.

** Н. Л. Дилакторский, Л. С. Архангельская, Л. Т. Тамм, Изучение состава и свойств неорганической составляющей кукерсита, Отчет Института строительства и строительных материалов АН ЭССР, Рукопись, Таллин, 1957.

ные условия (окисленные формы железа, сосредоточение сернистого железа только в местах захоронения скоплений фауны и последующих изменений пород).

Микроскопическое исследование более тонких срезов, чем изученные М. Д. Залесским, и более совершенная аппаратура позволили Н. Л. Дилакторскому показать, что форменное строение керогена обусловлено не законсервированными микроводорослями, а формой коллоидного вещества. Это открытие привело к соответствию микроскопические исследования с элементарным составом керогена. Теперь вполне понятно, почему в этом веществе так мало, по сравнению с другими горючими ископаемыми, азота.

Как показано в табл. 1, в диктионемовом сланце, который старше кукурсита по возрасту, содержание азота в органическом веществе составляет 2—2,5%. Это не означает, что в ордовикском море, в котором отлагался кукурсит, не было фитопланктона, наоборот, пышный расцвет фауны указывает на обилие питательных веществ и другие благоприятные условия (нормальный кислородный режим, благоприятная соленость, температура воды и т. д.). Очевидно, эти условия благоприятствовали и соответствующим бактериальным процессам разложения отмиравшего планктона и донной фауны, превращая их в унифицированные коллоидные новообразования еще до осаждения на дно. Ниже мы вернемся к этому вопросу подробнее.

В последнее время широко были развернуты и химические исследования. Под руководством автора настоящей статьи проводилось изучение химической природы керогена кукурсита методом окисления щелочным перманганатом калия (Фомина, Побуль) и взаимодействием его с азотной кислотой различных концентраций (Фомина, Дегтерева). Щелочный перманганат давно применяется в органической химии в качестве реагента при установлении структуры веществ неизвестного строения. В частности, и в настоящее время он рекомендуется в учебной литературе^[27] как один из методов количественного определения насыщенных кислот в смеси с ненасыщенными. Это показывает, что щелочный перманганат, в зависимости от условий его применения, может быть использован для установления химической природы широкого круга соединений. Условия, разработанные школой Бона для углей, являются жесткими, так как они рассчитаны на сохранность таких относительно стойких структур как ароматические кольца (неослабленные фенольным гидроксилом или альдегидной группой), дающих в результате окисления, в зависимости от строения, бензолкарбоновые кислоты вплоть до меллитовой ($C_{12}H_6O_{12}$). В связи с этим эффективное использование щелочного перманганата калия для изучения химической природы керогена кукурсита требовало большой предварительной работы по разработке условий окисления. В результате проведенных исследований удалось разработать многоступенчатый способ окисления щелочным перманганатом калия сначала непосредственно керогена, а затем высших, полифункциональных твердых и вязких кислот, получающихся из него наряду с низшими двух- и одноосновными насыщенными кислотами. Большая часть полученных при этом результатов опубликована^[28—32], в связи с чем здесь будут приведены только некоторые данные.

Если принять углерод окисленного керогена за 100, то выход продуктов окислительного расщепления керогена при многоступенчатом способе, считая по углероду на углерод окисленного керогена, представляется в следующем виде (в %):

1. Летучие с паром одноосновные насыщенные кислоты	2,5
2. Щавелевая кислота	3,9
3. Двухосновные насыщенные кислоты (суммарно эфирный и ацетоновый экстракты)	45,4
4. Остаток вязких кислот более сложного строения (нерастворимые в кислой водной среде)	6,2

Итого 58,0

Остальной углерод при этом окисляется до окислов углерода (главным образом CO_2). Остаток вязких кислот по элементарному составу представляет ближайшие производные тех же насыщенных кислот (отношение $\text{C}/\text{H}=6,1$). Эфирный экстракт кислот был разделен на индивидуальные кислоты методом распределительной хроматографии на силикагеле.

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Выход и состав двухосновных насыщенных кислот при ступенчатом окислении керогена кукерсита щелочным перманганатом калия

Наименование кислот	Выход кислот по углероду на окисленный углерод керогена (в %)	Выход кислот (в г/100 г керогена)
Янтарная (C_4)	5,6	10,7
Глутаровая (C_5)	6,9	11,8
Адипиновая (C_6)	7,5	11,8
Пимелиновая (C_7)	7,5	11,1
Пробковая (C_8)	3,3	4,6
Азелаиновая (C_9)	2,4	3,2
Себациновая и выше (C_{10} и выше)	5,2	6,7
Всего	38,4	59,9

Из приведенных данных следует, что одноосновные насыщенные кислоты представляют структурные элементы высокомолекулярного вещества керогена, играющие подчиненную роль в его строении и, по-видимому, могут быть отнесены главным образом к боковым цепям (так называемой «бахроме») молекул. Двухосновная щавелевая кислота, являющаяся конечным продуктом окисления, в ступенчатом процессе также получается в небольшом количестве. По этой кислоте нельзя ничего сказать о природе вещества, из которого она образовалась, так как при окислении щелочным перманганатом калия она образуется как конечный продукт окислительного расщепления широкого круга соединений (углеводы, оксибензолные соединения и т. д.). Двухосновные кислоты выше щавелевой представляют существенный интерес как по высокому выходу, так и по той возможности, которую они дают для суждения о веществах, из которых они могли бы образоваться. Как уже указывалось, выход сырых двухосновных кислот (эфирный и ацетоновый экстракты) составил 45,4% и вязких кислот 6,2%; суммарно это составляет 51,6% от окисленного углерода керогена. Таким образом, несколько более половины углерода керогена образует в условиях опыта

двухосновные насыщенные кислоты выше щавелевой. Примененный для расщепления реагент не может осуществить внутреннего перераспределения водорода. Следовательно, эти кислоты представляют собой осколки существующих в керогене насыщенных структурных элементов.

Из литературы известно^[33], что двухосновные насыщенные кислоты в условиях окисления щелочным перманганатом калия по Бону не являются устойчивыми к окислителю. Хотя примененные нами условия значительно мягче, чем у Бона, все же представляло интерес выяснить, насколько стойкой в условиях ступенчатого окисления оказывается смесь кислот, получаемая из керогена кукурсита. Для этого было поставлено два опыта по окислению смеси кислот выше щавелевой: в условиях расщепления исходного керогена (при 50°C) и в условиях расщепления смеси твердых и вязких кислот (при 20°C). Анализ остатков окисления показал, что при этом разрушается до окислов углерода от 23 до 27% углерода исходной смеси кислот и образуется ранее отсутствовавшая в смеси щавелевая кислота. Эти опыты позволяют считать, что полученное количество двухосновных кислот занижает истинное содержание метиленового углерода, находящегося в веществе керогена. Судя по этим данным, действительное количество углерода в насыщенных структурах можно оценить величиной по меньшей мере порядка 60—65%. Из каких же структур могут образоваться подобные кислоты? Поскольку главная масса двухосновных кислот представлена насыщенными кислотами нормального строения (по константам кислот и их дианилидов) с длиной углеродной цепи от C₆ и выше, а в керогене практически нет свободных углеводородов или их производных, то, по-видимому, эти кислоты образуются главным образом не из замещенных циклопарафинов или их производных, а скорее из замкнутых систем, возникших в результате полимеризации ненасыщенных жирных кислот по месту двойных связей.

Как показали опыты по обработке смеси кислот, щавелевая кислота, помимо указанных выше классов соединений, получается из высших ее гомологов. Это также подтверждается сравнением данных настоящего исследования с ранее цитированными работами Дауна и Химуса^[24] и Когермана, которые в результате использования более высоких температур и длительной обработки керогена кукурсита совершенно не получили гомологов щавелевой кислоты, а выход самой щавелевой кислоты (по углероду на окисленный углерод керогена) достигал (у П. К. Когермана) 43,5%. Это показывает, что окислитель разрушил все высшие гомологи до щавелевой кислоты и двуокиси углерода.

Подводя итоги опытам по расщеплению керогена с помощью щелочного перманганата калия, следует указать, что этим способом неоспоримо выяснены следующие вопросы:

1. В керогене кукурсита нет голаядерной конденсированной ароматики, способной сопротивляться окислителю.

2. В керогене кукурсита нет бензолалкильных соединений, способных при окислении перманганатом калия образовать бензолкарбоновые кислоты.

3. В керогене кукурсита содержатся метиленовые цепи, составляющие, по-видимому, главным образом элементы замкнутых систем, возникших в результате полимеризации непредельных жирных кислот (продуктов омыления жировой части и продуктов неполного разложения белков).

4. Содержание метиленового углерода в керогене (считая образующиеся насыщенные двухосновные и одноосновные кислоты) может

быть оценено, судя по экспериментальным данным, по меньшей мере величиной порядка 60—65%.

5. Исходя из максимальных величин углерода неустановленной природы, 35—40% углерода можно отнести по крайней мере к двум классам соединений: оксиароматическим и углеводам.

С помощью щелочного перманганата калия последнее установить невозможно, так как оба эти класса органических веществ дают одни и те же продукты — щавелевую кислоту и окислы углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. С. Куратова и др., Труды ВНИИПС, вып. 1, Гостоптехиздат, Ленинград, 1948, стр. 5—13.
2. А. К. Сийрде, Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 73, 1956, стр. 3—22.
3. Х. Т. Раудсепп, А. С. Фомина и др., Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 57, 1954, стр. 3—21.
4. J. G. Georgi, Auswahl Ökonomischer Gesellschaft in St.-Petersburg in Deutscher Sprache, Bd. III, 1791, S. 330.
5. Г. Гельмерсен, Горный журнал, ч. III, кн. VIII, Петербург, 1839, стр. 149.
6. F. Schmidt, *Memories of the Academie Imperiale des Sciences de St.-Petersbourg*, VII S., T. 30, nr. 1, 1881.
7. A. Schamargin, *Chemische Untersuchung des Brandschiefers von Kukers*, Dorpat, 1870.
8. C. Schmidt, *Baltische Wochenschrift*, Nr. 34—35, 1869, S. 442.
9. Л. Фокин, Горный журнал, год изд. 89, т. 2, 1913, стр. 117—142.
10. М. Д. Залесский, Изв. Акад. Наук, Серия VI, т. XI, №№ 1—11, 1917, стр. 3—18.
11. H. Winkler (Herausgeber), *Der Estländische Brennschiefer. Untersuchung, Gewinnung und Verwertung*, Reval, 1930, S. 16.
12. П. Когерман, К. Лютс, И. Хюссе, Химия эстонских сланцев, Госхимтехиздат, М.—Л., 1934.
13. А. Ф. Добрянский, Геохимия нефти, Гостоптехиздат, М.—Л., 1948.
14. H. W. Klever und K. Mauch, *Über den estländischen Ölschiefer «Kukkersit»*, Halle, 1927.
15. H. A. P. Lindenbein, *La kukkersite*, *Archives des Sciences physiques et naturelles*, période 5, vol. 3, Geneve, 1921.
16. E. Hentze, *Zeitschrift f. angewandte Chemie*, 35, Nr. 48, 1922, S. 330.
17. П. К. Когерман, Изв. АН ЭССР, т. I, № 1, 1952, стр. 108—116.
18. Р. В. Керр (ред.), Химия и технология крахмала, Пищепромиздат, М., 1956.
19. K. Luts, *Der Estländische Brennschiefer-Kukersit. Seine Chemie, Technologie und Analyse*, Reval, 1934.
20. J. Korwille, *Über die thermale Zersetzung von estländischen Ölschiefer Kukersit*, Tartu, 1929.
21. В. А. Ланин и В. П. Цыбасов, Химия твердого топлива, т. 7, № 4, 1936, стр. 334.
22. Я. И. Хисин, Термическое разложение горючих сланцев, Гостоптехиздат, Л.—М., 1948.
23. П. К. Когерман, Химия и генезис твердых горючих ископаемых, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 368—375.
24. A. L. Down and G. W. Nimus, *J. Inst. Petrol.*, Vol. 27, 1941, pp. 426—445.
25. В. А. Ланин, М. В. Пронина, Изв. АН СССР, ОТН, № 10—11, 1944.
26. Г. Л. Стадников, Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы, асфальты и нефти, ОНТИ НКП СССР, М., 1935.
27. А. А. Зиновьев, Химия жиров, Пищепромиздат, М., 1952.
28. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Изв. АН ЭССР, т. II, № 1, 1953, стр. 91—102.
29. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Изв. АН ЭССР, т. II № 4, 1953, стр. 551—562.
30. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 1, 1955, стр. 48—56.
31. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 4, 1955, стр. 587—598.
32. Л. Я. Побуль, А. С. Фомина, Изв. АН ЭССР. Серия техн. и физ.-мат. наук, т. VI, № 2, 1957, стр. 190—197.
33. R. V. Randall, M. Bengel and C. M. Groosock, *Proceedings of the Royal Society, Series A*, Vol. 165, No. 992, 1938, pp. 432—452.

KUKERSIIT, TEMA TEKKIMINE JA KEEMILINE OLEMUS *

A. Fomina,

tehniliste teaduste kandidaat

Resümee

Töös võrreldakse lühidalt Balti basseini põlevkivi kolme teisendit: kukersiiti, tsudovo põlevkivi ja diktüoneema-kiltkivi. Uhtlasi vaadeldakse neid põhilisi töid, mis käsitlevad kukersiidi tekkimist ja keemilist olemust, alates esimestest vastavas kirjanduses avaldatud andmetest (Georgi [4]). Eriti tähtsatena tõstetakse esile Friedrich Schmidt (1881) ja insener L. Fokini (1913) töid. Näidatakse, et paleontoloog M. Zaleski poolt (1917) ainuüksi kukersiidi õhukeste lihvide mikroskoopilise uurimise põhjal kukersiidi tekkimise ja olemuse kohta püstitatud hüpoteesid pole kooskõlas isegi tol ajal teada olnud geoloogiliste ja keemiliste andmetega, ehkki nad on sügavalt juurdunud nii meil kui ka välismaal ilmunud kirjanduses, vaatamata rea eriteadlaste juures tekkinud kahtlustele. Erielse tähelepanuga analüüsitakse A. Öpiku (1930) geoloogilisi andmeid ja järeldusi, mis näitavad, et kukersiit ei võinud tekkida mere rannikulähedases võõndis ega tema algaine koguneda põhjamuda kujul, vaid normaalse hapnikurežiimiga põhjalähedaste vete tingimustes, mis on erinevad sapropeeli tekkimise tingimustest.

Kuni 1950. aastani avaldatud uurimustest käsitletakse Kleveri ja Mauchi, Lindenbeini, Kogermani, Lanini, Pronina jt. omi. Näidatakse, et kuni viimase ajani on teadlastel puudunud küllaldane katsematerjal kukersiidi kerogeeni erinevate omaduste väljaselgitamiseks. Üks osa teadlasi asub seisukohal, et kukersiidi kerogeeni tuleks lugeda spropeliitide hulka, mida iseloomustavad humiinhapete puudumine, kõrge lenduvate ainete saagis ja kõrge vesinikusisaldus. Teine osa teadlasi peab kukersiidi kerogeeni kuuluvaks huumuslike või huumus-spropeliitsete maavarade hulka, mida iseloomustab see, et nende poolkoksistamisel saadud tõrvade fenoolisisaldus on kõrge. Esitatakse G. Stadnikovi (1935) arvamusi ja hüpoteese selle probleemi kohta.

Analüüsides ajavahemikus 1950—1957 valminud uurimusi, peatutakse eriti N. Dilaktorski poolt teostatud kukersiidi kerogeeni mikrolõigete mikroskoopilise uurimise tulemustel, mis kinnitavad, et kerogeeni struktuur sarnaneb orgaanilise kolloidaine globulaarse struktuuriga.

Viimastel aastatel kinnitavad S. Baukovi geokeemilised uurimused ühelt poolt A. Öpiku analüüsi tulemusi, teiselt poolt aga annavad uut materjali sadestumise tekkimise aeroobse olukorra ja orgaanilise materjali kogunemise iseloomu kohta. Töös esitatakse nii autori kui ka L. Pobuli andmeid kukersiidi kerogeeni lõhustumise kohta alkaalse kaaliumpermanganaadiga hapendamisel. Selgub, et mitte vähem kui 60—65% kerogeeni süsinikust esineb metüleense süsiniku derivaatidena.

Uurimistulemusi kokku võttes tehakse alkaalse kaaliumpermanganaadiga hapendamisel toimuva kukersiidi kerogeeni lõhustumise tulemuste alusel järgmisi vastuvaidlematuid järeldusi:

- 1) Kukersiidi kerogeenis pole paljatuumalisi aromaatseid ühendeid, mis oleksid võimalised hapendajale vastupanu avaldama.
- 2) Kukersiidi kerogeenis pole bensoolalküülseid ühendeid, mis alkaalse kaaliumpermanganaadiga hapendamisel oleksid võimalised moodustama bensoolkarboonhappeid.
- 3) Kerogeen sisaldab metüleenahelaid, mis nähtavasti koosnevad peamiselt suletud süsteemi elementidest ja tekivad küllastamatute rasvhapete, s. o. planktoni rasvse komponendi seebistumise ja valkude mittetäieliku lagunemise produktide polümerisatsiooni tulemusel.
- 4) Katsetulemuste põhjal võib metüleense süsiniku sisaldust kerogeenis hinnata (arvestades kahe- ja ühealuselisi happeid) 60—65%-ile kerogeeni süsinikust.
- 5) Lähtudes kindlaksmääramata omadustega süsiniku maksimaalsest hulgast, võib 35—40% sellest lugeda vähemalt kahte, ja nimelt oksiaromaatide ja süsivesikute klassi kuuluvaiks ühendeiks. Alkaalse kaaliumpermanganaadi abil pole võimalik nende klasside vahet määrata, sest mõlemad annavad ühesuguseid lõpp-produkte — oblikhapet ja süsihappegaasi.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
22. X 1957

* Esimene osa.

KUKERSITE, ITS CHEMICAL NATURE AND ORIGIN*

A. Fomina

Summary

The article gives a short comparison of three varieties of combustible shales of the regions adjoining the Baltic Sea (Kukersite, the Chudovo and Diktyonema shales). Fundamental works, consecrated to the study of the problems concerning the origin and chemical nature of kukersite from the moment of the publication of the first information (by Georgi in 1791, according to Engelhardt's report in 1789), are being examined. The most outstanding works in the historical aspect the author considers to be the works of Friedrich Schmidt (1881) and of engineer L. Fokin (1913). The author points out that the hypotheses expressed by the paleontologist M. Zalesski (1917) solely on the basis of a microscopic study of thin chips of kukersite did not even coincide with the geological and chemical data known at that time; nevertheless, despite the doubts expressed on this behalf by a number of specialists they took firm root in the literature of our country and abroad. The work pays special attention to the analysis of geological data and the deductions made by A. Öpik (1930), who has shown that kukersite could not have been formed in the sea coastal zone and that its matrix substance got accumulated not in the form of putrified slime, but in normal oxygen-regime conditions of bottom-region waters, i. e. in conditions different from those existing during the course of sapropelitic formation.

Out of the number of chemical researches carried out up to the year 1950, the works of Klever and Mauch, Lindenbein, Kogerman, Lanin and Pronina are being examined. The author shows that up to the present the scientists did not yet possess at their disposal sufficient experimental material for the elucidation of the contradictory properties of kukersite kerogen according to some of which the latter should be considered as belonging to the sapropelites (absence of humic acids, high contents of volatile matter, high contents of hydrogen) and according of others — as belonging to humic or humic-sapropelitic minerals (high contents of phenols in semicoking tar). The article quotes the opinions and the hypothesis expressed on these problems by G. Stadnikov (1935).

In analysing the research work carried out during the period from 1951 to 1957, the author pays special attention to the results of microscopic studies of microsections of kukersite kerogen by N. Dilaktorski, who has proved that the form structure of kerogen represents nothing else but the globular structure of organic colloid substance. Geochemical researches of recent years made by S. Baoukov, on one hand, confirm the analyses made by A. Öpik, and on the other — afford new material proving the aerobic conditions of sedimentation and the character of the accumulation of organic material. The article quotes the author's and his collaborators' data regarding the separation of kukersite kerogen by alkaline potassium permanganate (Fomina, Pobul), which proved that not less than 60–65% of kerogen carbon exist in the form of methylene carbon derivatives.

In concluding the first report the author points out that as a result of the oxidizing separation of kukersite kerogen by potassium permanganate the following uncontestable deductions have been obtained about its chemical nature:

1. In kukersite kerogen there are absent the unsubstituted condensed aromatics able to resist the oxidizer.

2. Kukersite kerogen lacks the presence of benzole-alkyl combinations apt to form benzene carboxylic acids when oxidized by alkaline permanganate.

3. Kerogen contains methylene chains, which, in the main, constitute the elements of closed systems resulting from a polymerization of unsaturated fatty acids (products of the saponification of an aliphatic (fatty) plankton constituent and products of an incomplete decomposition of proteins).

4. The content of methylene carbon in kerogen (counting the saturated dibasic and monobasic acids) can be — according to experimental data — estimated at the value of the order of 60–65% of kerogen carbon.

5. Issuing from the maximum values of carbon of unidentified nature — 35–40% — kerogen can be regarded as belonging to at least two classes of combinations: to oxyaromatics and to carbohydrates.

It is impossible to establish the difference between these two classes by means of a treatment with alkaline potassium permanganate, for they both result in identical final products: oxalic acid and carbon dioxide.

* First Report.