

КУКЕРСИТ, ЕГО ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА И ПРОИСХОЖДЕНИЕ *

А. С. ФОМИНА,

кандидат технических наук

Как уже указывалось в сообщении первом ^[2], природа 35—40% углерода керогена кукурсита остается неизвестной, причем этот углерод относится к таким видам соединений, которые при взаимодействии со щелочным перманганатом калия разрушаются до окислов углерода и частично щавелевой кислоты. Как известно, при полукоксовании кукурсита образуется смола с высоким содержанием фенолов и практически без твердых парафинов. Подобный состав смолы характерен для горючих ископаемых гумусового происхождения, т. е. органических материалов, содержащих ароматические структурные элементы, в том числе и фенольного характера. Исходя из свойств смолы кукурсита, представляется вполне логичным заключить, что кероген этого сланца содержит ароматические структуры, в частности фенольные, которые при термическом воздействии высвобождаются из разрушающегося высокомолекулярного вещества и вместе с другими компонентами поступают в смолу и подсмольные воды. Кроме того, это заключение удовлетворительно объясняет природу неопределяемого углерода при анализе керогена щелочным перманганатом калия, так как фенольные соединения этим окислителем разрушаются с образованием двуокиси углерода и щавелевой кислоты. Однако логические заключения требуют подтверждения, и лишь тогда о них можно говорить как о непреложных фактах. В данном случае наличие или отсутствие фенольных структур в керогене также могло быть проверено аналитическим способом. В частности, таким реагентом является азотная кислота, которая вследствие различного характера взаимодействия с ароматическими и алифатическими структурами дает возможность сделать заключение о природе исследуемого вещества ^[1].

При взаимодействии с азотной кислотой фенольные структурные элементы были установлены и в сложных веществах. В. Фукс ^[3] путем обработки гуминовых кислот азотной кислотой получил нитрогуминовые кислоты с выходом 86—100% по весу; продукты имели отношение C/N в пределах 14,2—15,6. Фукс и Штенгель ^[4] при жестком окислении гуминовых кислот азотной кислотой получили 10% (по весу от исходного вещества) кристаллических веществ, которые состояли на 50% из бензолкарбонных кислот и на 50% из нитрофенолов; среди последних преобладала пикриновая кислота.

Основные результаты исследований по взаимодействию керогена кукурсита с высококонцентрированной азотной кислотой изложены в соответствующей статье ^[5]. Однако некоторые результаты следует упомянуть и здесь. Азотная кислота действовала на кероген главным образом

* Сообщение второе.

как окислитель, т. е. по типу ее взаимодействия с алифатическими соединениями. Поскольку оксibenзольные соединения нитруются легко даже разведенной азотной кислотой и она использовалась для изучения химической природы горючих ископаемых, то более подробные исследования были проведены с разведенной HNO_3 . А. Беннинг [6] проводил окисление угля 15—35% азотной кислотой в автоклаве. В результате проведенных исследований им было установлено, что угольное вещество начинает взаимодействовать уже при 80°C и затем оживление реакции наблюдается при 105 и 130°C , т. е. окисление протекает как бы в две ступени. Основными продуктами жесткого окисления были бензолкарбоновые кислоты и двуокись углерода. Выход алифатических кислот из навески угля, эквивалентной 100 г углерода, составил, по данным автора, всего 2,5 г, т. е. не более 1,5% от исходного углерода.

С целью выяснения химической природы веществ, реагирующих при вышеуказанных температурных точках, автор провел исследование на соединениях известного строения. Полученные Беннингом результаты сводятся к тому, что при 105°C реагируют ароматика с оксиалкильными заместителями ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$), частично гидрированная ароматика (тетралин), гидроароматика и ее производные (декалин, циклогексанол), частично горючие ископаемые (каменный и бурый уголь). При этом только циклогексанол дает алифатические кислоты, в то время как остальные структуры дают как алифатические, так и бензолкарбоновые кислоты. Гексан не реагирует ни при 105 , ни при 130°C . При 130°C гексанол реагирует с образованием также алифатических кислот. Материалы, содержащие структурные элементы ароматической природы (каменный и бурый угли, антраценовое масло и полукокс), образуют бензолкарбоновые кислоты различной основности, вплоть до меллитовой. Недостатком данных Беннинга является то, что он приводит только качественные результаты взаимодействия, а с точки зрения изучения химической природы керогена кукурсита отсутствуют также данные по оксibenзольным соединениям.

В связи с этим в условиях, принятых Беннингом, были поставлены опыты по изучению взаимодействия азотной кислоты с соединениями вышеуказанной природы: фенолформальдегидной смолой (резит), анизолом и фенолом (20% HNO_3 в автоклаве при 105°C). В результате взаимодействия фенол дал нитроароматических продуктов по весу от исходного 147,6%, или по углероду на исходный углерод фенола — 57,3%, в том числе пикриновой кислоты было получено по весу от взятого фенола 23,4%, по углероду 0,6%. Анизол дал по весу от исходного сырья 103% и по углероду — 46,8%; резит дал по весу 25,7%, по углероду — 12,4%. Таким образом, даже жестко связанное в резите оксibenзольное кольцо не только окисляется, но и нитруется, образуя устойчивые нитроароматические продукты. Отношение C/H в полученных нитроароматических продуктах колебалось от 14,6 до 24, за исключением небольшого количества вещества, полученного из резита с отношением $\text{C}/\text{H} = 10,2$. Эта группа продуктов, по-видимому, содержит алкильные боковые заместители.

В тех же условиях подвергался обработке кероген кукурсита и продукт его термического разложения — термобитум [7]. Кукурсит реагировал полностью на первой температурной ступени (105°), при этом было получено по весу от исходного керогена 61,7% продуктов, или по углероду — 39,5%. Отношение C/H полученных продуктов колебалось в пределах 7,1—8. 28% углерода было получено в виде алифатических двухосновных насыщенных кислот выше щавелевой. Никаких признаков нитроароматических продуктов при этом не обнаруживается. В зависи-

мости от изменения режима обработки (температура, время и др.) выход кислот и их индивидуальный состав меняется, но бензолкарбоновые кислоты или нитрофенолы не образуются.

Термобитум* ведет себя совсем по-другому. Как уже указывалось, кероген и оксибензолные соединения реагировали полностью при 105° в опытах, длившихся 4 часа. В этих условиях из термобитума получается 43,9% углерода в виде высших нерастворимых в кислой среде продуктов. Вторичная обработка этого остатка в течение 4-х часов также дает 37% остатка по углероду в виде нерастворимого продукта, и только после 4-часовой обработки второго остатка при 130° выход последнего снижается до 12,7%. Растворимые продукты бедны водородом; отношение C/H у них колеблется в пределах 10,1—12,1, а у нерастворимого остатка достигает 19,6. Таким образом, термически ароматизованное вещество керогена, несмотря на сравнительно жесткие условия обработки, дало 37,6% углерода в виде ароматических и алкилароматических производных с отношением C/H от 10,1 до 19,6, тогда как из керогена получают только продукты с отношением 7,1—8.

Наличие ароматических структур в термобитуме показано и исследованиями К. А. Каска^[8]. Обобщая полученный экспериментальный материал по взаимодействию азотной кислоты с керогеном кукерсита, его термобитумом и веществами известной оксиароматической структуры, а также литературные данные в этой области, можно сделать заключение, что химический анализ опровергает выдвигаемую рядом сланцехимиков гипотезу о том, что образование фенолов при полукоксовании кукерсита обусловливается нахождением в его веществе фенольных структур в виде эфиров, главным образом простых. Сколь угодно заметные количества подобных структур, например в количестве 10% углерода, должны были бы дать (даже при 10% выхода) нитроароматические соединения, которые не только могли бы быть обнаружены, но и детально проанализированы (проведено большое количество опытов с навесками, эквивалентными 84 и 252 г углерода керогена). Следовательно, если в керогене и содержится небольшое количество оксиароматических структур, то все же не они обуславливают образование того большого количества фенолов и других ароматических соединений, которые содержатся в смоле полукоксования. Наличие фенольных эфиров в керогене опровергается и данными спектрального анализа керогена кукерсита, опубликованными В. И. Касаточкиным и О. И. Зильбербранд^[9]. Кероген кукерсита дал отрицательные результаты на C—O фенолов ароматических эфиров и C—O ароматических простых эфиров, а также слабую полосу поглощения в области длины волны, характерной для ароматических циклов с алифатическими заместителями (6,65 μ); в то же время кероген волжских сланцев не дал в этой области полосы поглощения.

Полоса поглощения, определенная авторами как показатель алкилированного бензола (в области длины волны 6,65 μ), противоречит экспериментальному химическому анализу. При окислении подобных структур щелочным перманганатом калия получают бензолкарбоновые кислоты, которые не были получены из кукерсита и установлены при окислении керогена волжских сланцев В. А. Ланиным и М. В. Прониной^[10]. В данном случае либо неправильной является интерпретация полосы поглощения, что вполне допустимо для столь сложного гетероатом-

* Термобитум получен от доцента Таллинского политехнического института К. А. Каска из опыта термической обработки кукерсита при 330° С в течение 132 часов. При этом из керогена образовалось 48,2% термобитума и 51,8% летучих продуктов.

ного высокомолекулярного вещества, либо вещество, с которым имели дело авторы, уже не было исходным керогеном. Дело в том, что для большей деминерализации керогена, чем это может дать флотация и разделение в тяжелых жидкостях, авторы применили обработку соляной и фтористоводородной кислотами. Непригодность этого метода для кукурсита доказана Е. Гентце^[11] еще в 1922 г.

По поводу этого способа обогащения керогена кукурсита указанный автор пишет: «Примененный метод не приводит, как полагает Нарбут, к изолированию органического вещества, а дает только чрезвычайно обогащенный, но измененный продукт»^[11]. На керогене посидониевых сланцев непригодность этого способа обогащения доказана Х. Гэртнером и Х. Крёпелином^[12]. По аналогии с кислотно-каталитической ароматизацией можно допустить и здесь образование какого-то количества ароматических циклов, которые и были обнаружены спектральным анализом (слабая полоса поглощения). Однако и в этом продукте обогащения керогена эфиры фенолов не установлены, а алкилированная или конденсированная ароматика была бы обнаружена даже окислением щелочным перманганатом калия. Следовательно, необходимо искать другие объяснения образованию из кукурсита смолы полукоксования с высоким содержанием ароматических окиссоединений.

За последнее время сторонниками оксиароматической структуры керогена проведено ряд исследований по обоснованию и, как это формулируется некоторыми из них, прямому доказательству оксиароматических структурных элементов в керогене. Наиболее длительная работа по восстановительной деструкции керогена кукурсита йодистоводородной кислотой была проведена Х. Т. Раудсеппом^[13]. В результате этой работы автор делает заключение, что разработан метод прямого доказательства ароматического ядра в керогене горючих сланцев и в частности в кукурсите. Раудсепп рассчитал по количеству израсходованного водорода, что на каждые 15 атомов углерода керогена приходится одно ароматическое ядро, т. е. из 15 шесть атомов. Из этого следует, что 40% углерода керогена является ароматическим. Если, исходя из этой величины, рассчитать отношение углерода к водороду и сравнить это отношение с элементарным составом исходного керогена, то оказывается, что эта схематическая структурная единица более ненасыщена, чем взятый на исследование кероген. Уже одно это показывает, что расход водорода учтен не в соответствии с действительным местом его присоединения. Затем следует рассмотреть и условия, которые применены автором, а также возможные при этом направления реакций. Х. Т. Раудсепп после длительных исследований установил, что наилучшие условия восстановительного расщепления керогена достигаются при взаимодействии с высококонцентрированной HJ ($d = 1,98$) при температуре 200° в запаянных ампулах (под давлением) при длительности реакции 24—72 часа.

Хотя автор и указывает, что при 200° не наблюдается термического разложения керогена, однако это не соответствует экспериментальным данным. Так, Т. Е. Алумяэ^[14], нагревая кукурсит в атмосфере азота при 150° , установила выделение воды, двуокиси, окиси углерода и водорода. При 200° образование этих компонентов, особенно воды, возросло до заметных величин (через 6 часов 0,3%). Это указывает, что уже в интервале температур $150—200^\circ$ процессы термической перестройки вещества керогена проходят сами по себе. Следовательно, принятая температура опыта не может быть признана нейтральным фактором, в данном же случае в реакционной среде участвует концентрированная кислота, которая, помимо своего восстановительного действия, обладает сильными

каталитическими свойствами. Кроме того, как известно из литературы, йодистоводородная кислота, помимо омыления простых и сложных эфиров, т. е. разрыва кислородной связи, разрывает и С—С связи. Это показано, в частности, и К. А. Каском^[15] на опыте с п-гидроксидифенилом. Х. Т. Раудсепп не учитывает, да собственно и не в состоянии учесть это действие НI, так как химическое строение керогена неизвестно. К. А. Каск^[8] также показал, что НI не дает полного восстановления ароматических ядер. Следовательно, расход водорода йодистоводородной кислоты невозможно отнести однозначно, а органическое вещество кукерсита, нагревавшееся при 200° от 24 до 72 часов, вообще уже нельзя считать исходным керогеном. Следовательно, на основе результатов, полученных Х. Т. Раудсеппом, нельзя делать и однозначных заключений и тем более считать этот способ прямым методом установления ароматического ядра.

Развивая далее свою точку зрения, Х. Т. Раудсепп^[16] выдвигает гипотезу образования в керогене фенольных структур. Он считает, что белковая и углеводная части планктона полностью разложились, а жирные кислоты подвергались циклической полимеризации по способу Дильса-Альдера, т. е. подвергались диеновому синтезу. Автор считает, что путем дальнейшего окисления производных циклогексена и последующей их дегидрации происходило образование кислородных мостиков между ядрами и превращение цикленов в ароматические оксипроизводные с образованием фенольных групп. Выше уже показано, что Х. Т. Раудсепп не доказал наличия фенольных структур в керогене. Поэтому гипотеза об их образовании доказывает недоказуемое. Кроме того, из учебной литературы известно, что природные жирные кислоты с диеновыми связями (сопряженная двойная связь) встречаются весьма редко. Искусственно диеновый синтез осуществляется и на жирных кислотах с разобщенными двойными связями, но этот процесс происходит при температурах 300° и выше и при отсутствии кислорода. При этом указывается, что осуществление такого процесса без побочных реакций — линейной полимеризации — почти невозможно. Из данных геологического изучения кукерских отложений известно, что эти осадки не подвергались действию высоких температур, а в период отложения исходного материала вода имела нормальный кислородный режим. Исходя из этого, нет основания предполагать, что в подобных условиях двойные связи были инертны к кислороду, а кислоты не полимеризовались по обычному типу, с образованием диоксановых циклов, С—С связей и т. д.

Серию исследований по доказательству оксиароматических структур в веществе керогена кукерсита провел также А. Я. Аарна с сотрудниками. К экспериментальным исследованиям, направленным на доказательство наличия фенольных структур в керогене (главным образом в виде простых эфиров), относятся проделанные ими реакции взаимодействия керогена кукерсита с безводным бромистым алюминием.

Для определения ароматического ядра указанные авторы использовали диазосочетание, хлорметилирование и реакцию с уксуснокислотой^[17, 18]. Известно, что бромистый алюминий является катализатором такого же типа, как $AlCl_3$, только значительно более сильным. Бромистый алюминий осуществляет дегидрогенизацию, конденсацию с выделением воды, алкилирование и реакции замещения кислорода в карбонильных и карбоксильных группах, деструкцию с изомеризацией и перераспределение элементов и групп элементов, гидратацию простых ароматических и алифатических эфиров с выделением свободных фенолов и спиртов и т. д. Споры нет, что $AlBr_3$ можно применять для гидратации простых и сложных ароматических эфиров, однако любой химический ме-

тод целесообразно применять только в том случае, когда он может дать однозначные результаты. В данном случае приходится иметь дело со сложным высокомолекулярным веществом неизвестного строения и на такой исход рассчитывать трудно. Авторы обрабатывали концентрат керогена кукуерсита трехкратным количеством $AlBr_3$, при этом образовалась темная нерастворимая масса, и только при пятикратном количестве безводного $AlBr_3$ при 100° после 40 минут взаимодействия кероген растворяется в расплавленном $AlBr_3$. В балансовых опытах длительность реакции составляла 1 час, при этом 84,6—82,4% керогена получалось в виде растворимого органического вещества, а также примерно 118 мл газа на 1 г керогена. В составе газа имелся этилен (11,6%), предельные углеводы (20,7%), CO_2 (5,6%), небольшие количества CO и H_2 . Растворимый продукт состоял из двух частей: растворимой в воде с отношением $C/H = 7,1$ и растворимой в органических растворителях (водный раствор диэтиламина, пиридин, дифиниламин) с отношением $C/H = 9,4$. Исходный кероген имел отношение $C/H = 7,9$. Кероген содержал 13,48% ($N + O + S + Cl$), 12,47% растворимой в органических растворителях и 1,85% воднорастворимой части.

Эти данные указывают на сложные и глубоко проходящие процессы разложения и изменения вещества керогена. В том числе, очевидно, происходили и реакции дегидратации. Об этом можно судить по экспериментальным данным Э. Х. Лийва^[19], применившего условия обработки бромистым алюминием, разработанные А. Я. Аарна и Э. Т. Липпмаа^[17], для определения фенольных эфиров в асфальтенах сланцевых смол и окисленных битумах. При этом констатировано отщепление гидроксидов и увеличение ароматических соединений (в некоторых продуктах в два с лишним раза). Так, асфальтены смолы полукоксования с твердым теплоносителем в результате обработки $AlBr_3$ потеряли 41% исходного гидроксила. Исходный продукт содержал ароматического углевода (определено хлорметилированием) 14—15%, а после обработки бромистым алюминием 29—30%.

Приведенные результаты говорят сами за себя. Поэтому не вызывает никакого сомнения, что на основании анализа продуктов расщепления керогена бромистым алюминием нельзя делать никаких выводов о химической природе исходного керогена: это уже новое вещество и его характеристика относится только к нему самому.

С целью определения ароматического ядра в керогене авторы использовали еще diaзосочетание, хлорметилирование и реакцию с уксуснокислой ртутью. Однако и в данном случае имеется тот же самый недостаток, а именно: авторы не могли использовать получающиеся результаты для однозначного заключения, так как все три реагента взаимодействуют не только с ароматическим ядром, но и с другими классами соединений. Например, с формальдегидом в водном растворе d-глюкоза образует метилен-d-глюкозу, лактоза легко присоединяет формальдегид с образованием продуктов колеблющегося состава. Так же реагирует с формальдегидом и сахароза^[20].

А. П. Терентьев, Е. В. Виноградов и Г. Д. Гальперн^[21] при определении непрелых соединений с помощью diaзосоединений предвзительно удаляют нейтральные кислородные соединения, так как в результате проведения качественных реакций ими установлено, что ряд кислородных соединений, как аллиловый спирт, цитраль и другие, вызывают изменение окраски diaзония.

Л. Физер и В. Кемпбелл^[22] провели исследование взаимодействия целой серии соединений с п-нитробензолдиазонийхлоридом. При этом, помимо соединений с сопряженной двойной связью, реагировали насы-

щенные кетоны, как стерол и кислоты серии желчных. Авторы указывают, что ими был выделен кристаллический дериват адипиновой кислоты с п-нитробензолдиазонийхлоридом. К. Мейер и С. Ленгардт [23] получили положительные результаты взаимодействия с алифатическими соединениями, двойная связь которых сопряжена с кетонной, сложноэфирной и карбоксильной группами и т. д. В отношении реакций с уксуснокислотой ртутью А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко и И. И. Верещагина [24] указывают, что для ацетона известно большое количество разных соединений с ртутными солями. Изучены производные простых эфиров и разнообразных кислот алифатического ряда. Следует, правда, отметить, что в целом ртутноорганические соединения алифатического ряда изучены еще мало.

Р. Я. Левина и В. И. Костин [25] описывают размыкание цикла у 1,1,2,2-тетраметилциклопропана при взаимодействии с уксуснокислотой ртутью (реакция протекает в водной или водно-спиртовой среде).

Приведенные примеры показывают, что присоединение к веществу керогена вышеуказанных реагентов совсем еще не означает, что реагировало ароматическое ядро. Следовательно, на основании этих опытов нельзя также говорить об установлении в керогене ароматических ядер.

К экспериментальным исследованиям С. С. Семенова по установлению в керогене кукерсита фенольных эфиров относятся опыты по полукоксованию предварительно обработанных керогенов [26]. Авторы показали, что смола полукоксования, получающаяся после обработки керогена щелочью, содержит меньше фенолов, а после обработки соляной кислотой — больше. Семенов считает это доказательством того, что обработка кислотой освобождает фенольные гидроксилы, в результате чего выход фенолов при термическом разложении керогена увеличивается и, наоборот, обработка щелочью приводит к образованию фенолят, термическое разложение которых вызывает значительное разрушение ароматических ядер. Это, без сомнения, верно по отношению к фенолам, но такое поведение при термическом разложении свойственно и другим кислым гидроксилам.

Применимость графостатистических методов для установления химической природы керогена кукерсита, как и других горючих ископаемых, нами уже рассматривалась [27]. Можно только добавить, что в своей последней статье С. С. Семенов [28] завершил логический круг возможностей познания этим методом химической структуры органических соединений. Химически равноценными оказались флюорантрен и дифенилацетилен, нафтилацетилен и ацинафтилен и т. д. Авторы, отстаивающие правомочность графостатистического метода для установления химической структуры, основывающегося на элементарном составе, забывают о том, что при равном элементарном составе никакими математическими манипуляциями невозможно установить внутренние количественные изменения, зависящие от химического строения. Сказанное остается в силе даже при возможности установления истинного содержания некоторых гетероатомных функциональных групп (распределение электронной плотности, межатомное расстояние и т. д.).

Закljučая этот раздел, приходится отметить, что установить наличие фенольных структур в керогене кукерсита не удалось. С другой стороны, является ли образование ароматических соединений и фенолов при термической обработке органических соединений возможным только из ароматических структур? Общеизвестно, что нет. В доказательство этого можно было бы привести обширный список литературы, но достаточно указать на работы Н. Д. Зелинского [29], И. С. Саттар-заде и А. В. Фроста [30], монографию Ч. Х. Хёрда [31] и работу А. И. Богомо-

лова^[32], чтобы ответить отрицательно. Более сложным вопросом является образование фенолов из неароматического сырья. Однако и в этом случае можно указать на общеизвестный факт образования небольшого количества фенолов при термическом разложении целлюлозы. Подробнее к вопросу об источниках образования фенолов мы вернемся ниже.

Химическая природа и происхождение керогена кукурсита

Для того, чтобы правильно решить рассматриваемую задачу, не следует отдельно решать вопросы химической природы и происхождения, равно как и нельзя ограничиваться материалами, относящимися только к изучению данного горючего ископаемого.

Как уже указывалось выше, геологами экспериментально доказано, что образование основной массы органического вещества отложений современного кукурсита происходило в морской воде с нормальным кислородным режимом. При этом оседавший материал представлял собой уже унифицированное, сложное, коллоидного характера вещество, довольно устойчивое как к бактериальному воздействию, так и к растворенному в воде кислороду. Иначе говоря, последующие изменения коллоидных осадков этого вещества не были бурными и не создавали антисептической среды. В силу этого создавались благоприятные условия для пышного развития донной фауны и в самих осадках — илоедов. Поскольку пышный расцвет фауны а priori обуславливает и пышный расцвет флоры, в данном случае фитопланктона, то необходимо рассмотреть в свете современных данных путь посмертных превращений водорослей в условиях среды, которая констатирована для материнских отложений кукурсита. Исходя из основных групп химического состава планктона — белки, углеводы и жиры, — необходимо рассмотреть изменение углеводов в аэробных и факультативно аэробных условиях как группы химических соединений, которая многими исследователями исключается в качестве компонента, участвующего в образовании органического вещества горючих ископаемых.

Последние исследования горючих ископаемых показывают, что отрицать участие углеводов в образовании тех или иных горючих ископаемых неверно. Х. Крёпелин и К. Фишер^[33] при изучении органического вещества псидониевых сланцев (Лейас) выделили целлобиозу и в небольшом количестве глюкозу и оксиметилфурфурол. Н. М. Караваев^[34], изучая лигниты ряда бассейнов, выделил из органического вещества лигнитов пентозаны, уроновые кислоты и целлюлозу. В южноуральских лигнитах (Маячный) содержание целлюлозы составляет 25% от сухого вещества лигнита, притом «нелигнин» — образование которого, по Караваеву, может происходить самостоятельно, параллельно с гуминовыми кислотами — содержится в количестве 36%. А. А. Имшенецкий^[35] указывает, что целлюлоза и другие углеводы в аэробных условиях и при ограниченном доступе кислорода разлагаются в основном миксобактериями. Последние, используя для своей жизнедеятельности углеводы, образуют слизь — органический коллоид, белый или различных оттенков: желтого, оранжевого или розового. По данным С. Н. Виноградского^[36], эта слизь весьма устойчива; на ней не развиваются ни плесени, ни бактерии. В то же время Имшенецкий указывает, что сбраживание углеводов происходит только в строго анаэробных условиях, т. е. в условиях, которых не могло быть при образовании материнского вещества кукурсита. По данным анализа А. Крога и Э. Ланге^[37], органические коллоиды воды, наряду с высоким содержанием углеводов и

белков, имеют тенденцию накапливать жиры. С другой стороны, по данным Б. А. Скопинцева^[38], чем дольше это уже «косное», по терминологии В. И. Вернадского, вещество пребывает в воде, тем оно больше тратит азот и, следовательно, в сравнении с планктоном оно имеет тенденцию повышать отношение C/N. А. Д. Архангельский^[39] приводит пределы отношений C/N в древних морских сапропелитовых породах, которые колеблются в интервале 16—40, тогда как у керогена кукерсита отношение C/N составляет величину > 150 .

Подобное обеднение керогена кукерсита азотом нельзя объяснить геологической древностью этого ископаемого, так как более древний дикионемовый сланец имеет отношение C/N в нормальных пределах около 30. Таким образом, сопоставление условий образования кукерсита с процессами, происходящими в морской воде нормальной аэрации, и с данными микроскопического изучения керогена приводит к заключению, что в образовании материнского вещества этого керогена должны были играть значительную роль продукты бактериального изменения углеводов. Иначе говоря, исходное вещество керогена кукерсита может быть отнесено к типу особых природных тел, именуемых Б. А. Скопинцевым «водным гумусом», хотя содержание в нем гуминовых кислот или гуминов в обычном понимании углехимиков и не обязательно. Дальнейшие физико-химические превращения этого углеводного коллоидного комплекса — этерификация гидроксидов за счет продуктов неполного разложения белков и жиров (жирными кислотами и спиртами) — могли только увеличивать биохимическую стабильность этого коллоида. Г. А. Петропавловский^[40] показал, что метил- и этилцеллюлоза с содержанием замещающих групп 7,4—8,1% не дают роста *cytophaga*. Петропавловский приводит данные Бокка^[41], по которым коммерческая водорастворимая метилцеллюлоза с содержанием — OCH_3 26—28% совершенно не подвергается бактериальному и грибковому разложению.

При диагенезе осадков (старение коллоида, дегидратация, отщепление CO_2 и CO) должна была происходить дальнейшая ангидризация углеводных элементов вещества. Судя по химическим свойствам керогена кукерсита, эта ангидризация происходила с образованием связей 1—6, т. е. с образованием элементарных единиц типа левоглюкозана. Образование этой формы свойственно и живой природе. Левоглюкозан установлен как составная часть некоторых растительных глюкозидов^[42, 43]. При термическом разложении целлюлозы и крахмала в вакууме левоглюкозан образуется уже в пределах температур 210—270°^[44]. В последующих работах выход левоглюкозана из целлюлозы достигал 60% и выше^[45, 46]. Эта форма ангидрида при термической обработке уже ниже 300° в результате дальнейшего отщепления гидроксидов образует смолу, состоящую главным образом из фенолов^[47]. При обработке простого эфира левоглюкозана (триметиллевоглюкозан) металлическим натрием в жидком аммиаке П. П. Шорыгин с сотрудниками^[48] получили жидкий продукт, содержащий одно- и двухатомные фенолы с выходом более 30% от теории. Отсюда следует, что образование фенолов в керогене кукерсита возможно при термическом и химическом воздействии на него из структур неароматической природы, но легко переходящих непосредственно в фенолы.

Остановка ангидризации углеводного компонента материнского вещества кукерсита на определенной стадии вполне возможна вследствие характера вмещающих пород, каковыми для кукерсита являются известняки, которым, по Н. М. Страхову^[49], свойственна ранняя литификация. Возможно, что частично сохранились и пектиновые вещества, качественно констатированные в кукерсите А. П. Виноградовым и Е. А. Бой-

ченко^[50]. Однако можно допустить, что положительная микрохимическая реакция была обусловлена не веществом керогена, а некоторыми сопутствующими ему формами микрофоссилей, открытыми в кукерсите Н. Л. Дилакторским. О том, что в кукерсите имеются структуры, содержащие нефенольный гидроксил или его производные (те же простые и частично сложные эфиры углеводных производных), говорит поведение керогена при термической обработке; выделение воды разложения при температурах ниже 300° до образования растворимого термобитума. Вследствие того, что кероген кукерсита по своим свойствам может быть охарактеризован как высокомолекулярное вещество трехмерной структуры, можно представить, что часть гидроксильных, помимо этерификации, используется на образование связей между самими цепями углеводной части (сшивка цепей).

Приведенное представление о химической природе керогена кукерсита согласуется с ненасыщенностью углеводородного скелета при отсутствии готовых фенольных структур в керогене, объясняет переход керогена в термобитум, содержащий фенольные структуры, которые при более глубоком расщеплении вещества образуют одно- и полиатомные фенолы, а также объясняет, почему при взаимодействии керогена с азотной кислотой не образуются нитрофенолы, а термобитум дает нитроароматические продукты.

Выводы

1. Несмотря на опубликование первых данных о кукерских горючих сланцах в 1791 г., исследования, освещающие вопрос их происхождения, были начаты только с середины прошлого столетия, когда была установлена стратиграфия нижнего силура Прибалтики (Ф. Шмидт). Изучение химической природы кукерсита в связи с его происхождением относится только ко второму десятилетию текущего столетия (Л. Фокин).

2. Несмотря на довольно четкий геологический экспериментальный материал, имевшийся к началу текущего столетия, до геолога А. Эпика (30-е годы текущего века) вопрос об условиях образования кукерских слоев детально не анализировался. Вследствие этого и до настоящего времени в литературе был широко распространен взгляд М. Д. Залеского о сапропелитовом происхождении кукерсита.

3. Геохимические данные показывают, что кукерсит является горючим ископаемым морского происхождения, образовавшимся в условиях, отличных от общеизвестного пути сапропелеобразования (при наличии нормального кислородного режима воды).

4. По данным геологических исследований, кукерсит образовался осадочным путем из органического коллоидного вещества, не сохранившего форменной структуры организмов, послуживших исходным материалом для синтеза этого светлого «водного гумуса».

5. В кукерсите имеются микрофоссилии, но они носят, как определяет значение подобных тел А. Ф. Добрянский, диагностический характер.

6. Органический коллоид, образовавший кукерские слои, по-видимому, был достаточно устойчив как по отношению к бактериальному воздействию, так и кислороду, растворенному в воде; только этим можно объяснить постепенные изменения основной массы органического материала, обеспечивавшие благоприятные жизненные условия для донной фауны, развития илоедов в самих осадках и образование пирита только в скоплениях (кладбищах) донной фауны.

7. Отложения органического коллоидного материала с увлеченными им терригенными компонентами, по-видимому, периодически были

массовыми (возможно, годовые периоды пышного расцвета и отмирания водного планктона), чем можно объяснить захоронение некоторых видов фауны в прижизненном положении.

8. Согласно современным исследованиям бактериального разложения углеводов при доступе кислорода, а также данным состава органического коллоидного вещества морских вод и химических свойств керогена кукерсита, можно считать, что одним из основных компонентов материнского коллоидного вещества кукерсита являлись продукты превращения углеводов.

9. Частичная этерификация гидроксильных элементарных звеньев углеводной части продуктами неполного разложения жиров и белков способствовала дальнейшей стабилизации «водного гомуса». Полимеризация углеводородных радикалов по имевшимся и возникавшим двойным связям приводила к увеличению молекулярного веса и возникновению замкнутых полиметиленовых систем.

10. Возможно, в процессе синтеза новообразований, но, вероятнее, в период диагенеза осадков (при дегидратации, декарбокислировании) происходила дальнейшая ангидридикация углеводной составляющей с образованием в элементарных звеньях связей 1—6.

11. Ранняя литификация вмещающих карбонатных пород и последующие мягкие условия пребывания в залежи (отсутствие повышенных давлений и температур) создали, очевидно, консервирующие условия для органического материала, в котором не происходило дальнейших процессов дегидратации элементарных ангидридных форм углеводной компоненты. Поэтому процесс не дошел до образования в керогене оксибензольных или бензольных колец. Старение коллоида, по-видимому, привело к тому, что на определенном этапе прекратилась дегазация вообще (изолированные микропузырьки газов в глобулах керогена).

12. Изложенное представление о происхождении и химической природе керогена кукерсита согласуется с его химическим поведением при воздействии температуры, щелочного перманганата калия, азотной кислоты и др.

13. При окислительном расщеплении керогена щелочным перманганатом калия ангидридные формы элементарных звеньев углеводной компоненты, являющейся остовом, на котором возникли сложнэфирные и, главным образом, простые эфиры алифатических радикалов, разрушаются до щавелевой кислоты и окислов углерода; сшитые по двойным связям в замкнутые системы остатки алифатических кислот и спиртов окисляются с размыканием замкнутых систем; при этом образуются в основном двухосновные насыщенные кислоты нормального строения, частично двухосновные кислоты изостроения и одноосновные насыщенные кислоты.

14. В мягких условиях взаимодействия керогена с азотной кислотой сначала происходит главным образом присоединение группы NO_2 по месту третичного углерода и частично этерификация свободных гидроксильных групп. При энергичном воздействии азотной кислоты остатки ангидридных форм углеводной компоненты разрушаются, как и при перманганатном окислении, до щавелевой кислоты и двуокиси углерода, а полиметиленовые звенья замкнутых систем и их боковые цепи — до соответствующих насыщенных кислот.

15. При термической обработке керогена производные ангидридных форм углеводной компоненты уже при низких температурах, в пределах от 200 до 300°, теряют часть кислорода гидроксильных, ангидридных и эфирных групп, превращаясь в термически более устойчивые фенольные

производные. При дальнейшем воздействии температуры разрушение и внутренняя перестройка приводят к высвобождению части фенольных колец, которые, вместе с продуктами разложения производных полиметиленовых звеньев, уходят в виде смоляных компонентов. Другая часть углеводной компоненты еще более обедняется водородом и, претерпевая процессы конденсации внутри себя и с остатками разложения насыщенной части, образует кокс. Подобно термической ароматизации, образование фенольных структур, по-видимому, происходит и при обработке керогена некоторыми химическими реагентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Титов, ЖОХ, т. 18, вып. 2, 1948, стр. 190.
2. А. С. Фомина, Изв. АН ЭССР, Серия техн. и физ.-мат. наук, т. VII, № 1, 1957, стр. 19.
3. W. Fuchs, *Brennst. Chem.*, Bd. 9, H. 18, 1928.
4. W. Fuchs u. Stengel, *Brennst. Chem.*, Bd. 9, H. 18, 1928, S. 298.
5. А. С. Фомина и З. А. Дегтерева, Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, Таллин, 1956, стр. 7.
6. A. Venning, *Brennst. Chem.*, Bd. 36, H. 3/4, 1955, S. 38.
7. А. С. Фомина, З. А. Дегтерева, Изв. АН ЭССР, Серия техн. и физ.-мат. наук, т. V, № 4, 1956, стр. 276.
8. К. А. Каск, Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 63, 1955, стр. 51.
9. В. И. Касаточкин и О. И. Зильбербранд, ДАН АН СССР, т. 111, № 5, 1956, стр. 1031.
10. В. А. Ланин и М. В. Пронина, Изв. АН СССР, ОТН, № 10—11, 1944.
11. E. Hentze, *Ztschr. f. angewandte Chemie*, 35, Nr. 48, 1922, S. 330.
12. H. R. Gaertner u. H. Kroepelin, *Erdöl und Kohle*, 9, H. 10, 1956, S. 680.
13. X. Т. Рaudсeпп, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 1954, стр. 130.
14. Т. Е. Алумяз, Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, Таллин, 1956, стр. 17.
15. К. А. Каск, Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 73, 1956, стр. 23.
16. X. Т. Рaudсeпп, Химия и технология топлива, № 12, 1956, стр. 33.
17. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, Труды Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 63, 1955, стр. 3.
18. А. Я. Аарна и Э. Т. Липпмаа, ЖПХ, т. 30, № 3, 1957, стр. 419.
19. Э. Х. Лийв, Изв. АН ЭССР, Серия техн. и физ.-мат. наук, т. VI, № 1, 1957, стр. 79.
20. Толленс-Эльснер, Краткий справочник по химии углеводов, ГОНТИ НКТП СССР, М.—Л., 1938.
21. А. П. Терентьев, Е. В. Виноградов и Г. Д. Гальперн, ДАН АН СССР, т. IV (IX), № 6—7, 1935, стр. 251.
22. L. Fieser and W. P. Campbell, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 60, No. 1, 1938, p. 159.
23. K. N. Meyer u. S. Lenhardt, *Lieb. Ann. d. Chemie*, Bd. 398, H. 1, 1913, S. 66.
24. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко и И. И. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 1947, стр. 63.
25. Р. Я. Левина и В. Н. Костин, ДАН АН СССР, т. 97, № 6, 1954, стр. 1027.
26. С. С. Семенов и Б. Е. Гуревич, Труды ВНИИПС, вып. 3, Гостоптехиздат, Л., 1955, стр. 22.
27. А. С. Фомина, Изв. АН ЭССР, т. III, № 4, 1954, стр. 538.
28. С. С. Семенов, Труды ВНИИПС, вып. 5, Гостоптехиздат, Л., 1956, стр. 29.
29. Н. Д. Зелинский, Избр. труды, т. I, Изд. АН СССР, М., 1948.
30. И. С. Саттарзаде и А. В. Фрост, Вестник Московского университета, № 10, 1949.
31. Ч. Х. Хёрд, Пиролиз соединений углерода, ГОНТИ НКТП СССР, 1938.
32. А. И. Богомолов, Происхождение нефти, ГНТИ нефтян. и топливн. лит-ры, М., 1955.
33. H. Kroepelin u. K. Fischer, *Brennst. Chemie*, Bd. 37, H. 21/22, 1956, S. 377.
34. Н. М. Караваев, Химия и технология топлива и масел, № 1, 1957, стр. 13.
35. А. А. Имшенецкий, Микробиология целлюлозы, Изд. АН СССР, М., 1953.
36. С. Н. Виноградский, Микробиология почвы, Изд. АН СССР, М., 1952.

37. A. Krogh u. E. Lange, Inst. d. Ges. Hydrob. und Hydroorg., 26, 1931.
38. Б. А. Скопинцев, Труды Госуд. океаногр. ин-та, вып. 10(22), Гидрометеониздат, М.—Л., 1948, стр. 3.
39. А. Д. Архангельский, Условия образования нефти на Северном Кавказе, М.—Л., 1927.
40. Г. А. Петропавловский, ЖПХ, т. 30, вып. 3, 1957, стр. 486.
41. L. Vock, Ind. Eng. Chem., 29, 1937.
42. Tanget, Bull., (3) 11, 1894, p. 949.
43. E. Vorgerichten u. Fr. Müller, Chem. Ber., B. 39, 1906.
44. A. Pictet u. H. Vogel, Physik u. physikal. Chemie, Bd. 20, N. 4, 1929, S. 1.
45. Г. Гесс, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимтехиздат, Л., 1934.
46. В. И. Иванов, О. П. Голова и А. М. Пахомов, Изв. АН СССР, ОХН, № 10, 1956, стр. 1266.
47. A. Pictet et J. Sarasin, Helvetica Chim. Acta, Vol. 1, F. 1, 1918, p. 87.
48. П. П. Шорыгин, Избр. труды, Изд. АН СССР, 1950, стр. 526.
49. Н. М. Страхов и др., Образование осадков в современных водоемах, Изд. АН СССР, М., 1954.
50. А. П. Виноградов, Е. А. Бойченко, ДАН АН СССР, т. 39, № 9, 1943, стр. 398.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22 X 1957

KUKERSIIT, TEMA TEKKIMINE JA KEEMILINE OLEMUS *

A. Fomina,
tehniliste teaduste kandidaat

Resümee

Autor osutab kukersiidi vastupidistele omadustele ja loeb täiesti loogiliseks mitmete põlevkivikeemikute arvamuse, mille kohaselt, lähtudes poolkoksistamise tõrva suurest fenoolidesisalduusest, on fenoolne struktuur omane juba kukersiidi kerogeenile enesele.

Kuna aga keemikute käsutuses on analüütiline fenoolse struktuuri määramise meetod, leiab autor, et seda loogilist arvamust peaks kinnitama eksperimentaalne uurimus. Sel eesmärgil uuriti lämmastikhappe toimet kukersiidi kerogeenisse (Fomina, Degterjeva) ja leiti, et see toimub alifaatsete ühendite tüübi järgi.

Võrdlevad katsed lämmastikhappe toimest fenooli ja tema derivaatidesse aga näitavad, et tekivad nitrofenoolid kuni piiriinhappyeni. Kukersiidi kerogeen annab neis tingimustes ainult kahe- ja ühealuselisi küllastatud happeid. Kukersiidi termilise töötlemise produkt — termobituumen — annab nendes tingimustes kuni pool süsinikust nitroaromaatsete ühendite kujul ($C/H = 15$), hapendamise kestuse pikendamisel aga tekib jääk, milles $C/H = 19,6$.

Autor toob kirjandusest andmeid fenoolse struktuuri määramise kohta humiinhapetes ja söes lämmastikhappe toime meetodil. Üldistades eksperimentaalseid ja kirjanduses leiduvaid andmeid tuleb autor järeldusele, et kerogeenis ei ole märkimisväärsel hulgal valmis kujul fenoolset struktuuri. Edasi käsitletakse mitmete autorite eksperimentaalsete uurimusi, mis puütavad tõendada, et kukersiidi kerogeenis esineb bensoolne tuum. Näidanud, et kõnesolevate autorite poolt kasutatud meetodid ei taganud samaväärsete tulemuste saamist, ei pea autor võimalikuks kanda neid tulemusi bensoolringi reaktsioonide arvele.

Lähtudes geoloogide uurimustest, mis kinnitavad, et kaasaegse kukersiidi orgaanilise aine ladestumine toimus hapenduvais tingimustes, esitab autor mikrobioloogide uurimistulemusi planktoni süsivesikute muundumisest samasugustes tingimustes. Selgus, et süsivesikud täielikult ei hääbu, vaid taluvad bakterioloogilisi muundumisi, moodustades ümbritsevale keskkonnale vastupidavaid kolloidseid limaseid süsteeme. Kirjanduse andmeil on neil kolloidseil limaseil süsteemidel omadus akumulierida rasvu. Autor peab neid aluseks, millele süsivesikute ahelate elementaarsete lülide hüdroksüülide ja rasvade ning valkude mittetäielikkude lagunemisproduktide eterifikatsiooni ja esterifikatsiooni teel tekkin tulevane kõrgmolekulaarne kerogeen.

Oletatakse, et sademete diogeneesi perioodil toimus dehüdratsiooni degasifikatsiooni juures edasine orgaanilise aine süsivesikute anhüdreerumine, mille tulemusena moodustus elementaarne süsivesikuis lüli sidemega 1—6. Autor oletab, et aheraine (lubjakivi) varasema litifikatsiooni tõttu ei tekkinud süsivesikute anhüdrüidseid vorme.

* Artikli esimene osa on avaldatud käesolevas ajakirjas 1958, nr. 1.

Ülaltoodut arvestades leiab autor, et fenoolide moodustumine kukersiidi poolkoksistamisel saadud tõrvas on tingitud hüdroksüülide edasisest kaost süsivesikute anhüriidsetes lülides. Selliste muundumiste võimalust põhjendatakse kirjanduses leiduvate andmete põhjal levoglükosaani ja tema etreite muundumisega.

Järeldustes esitab autor oma seisukoha kukersiidi kerogeeni tekkimisest ja keemilisest olemusest.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
22. X 1957

KUKERSITE, ITS CHEMICAL NATURE AND ORIGIN *

A. Fomina

Summary

The author points out the contradictory qualities of kukersite and considers the conclusions of a number of oil-shale chemists to be entirely logical, who, considering the high content of phenols in the semicoking tar, made the supposition that the phenolic structures are inherent in kukersite kerogen.

As the chemists possess an analytical method of determining the phenolic structures, the author finds that the logical conclusions should be confirmed by experimental studies. To this end a study of the interaction of kukersite kerogen and nitric acid have been carried through (by Fomina and Degtereva). The results of the investigation have proved that kukersite kerogen interacts with concentrated nitric acid according to the type of aliphatic compounds.

Comparative experiments with diluted nitric acid and phenol and its derivatives have proved that this results — with different yields — in the formation of nitro-phenols up to picric acid. In these conditions kukersite kerogen yields only saturated monobasic and dibasic acids. In these conditions the product of thermal treatment of kukersite kerogen — the thermobitumen — yields up to a half of carbon in the form of nitro-aromatic compounds, the ratio being C/H = 15; a prolongation of the time of oxidation leads to the formation of a residue with a ratio of C/H = 19.6.

The author quotes literary data on the determination of phenolic structures by means of a method of interaction with nitric acid in humic acids and carbons. In generalizing the experimental and literary material, the author comes to the conclusion that the matter of kerogen does not enclose any considerable contents of ready phenolic structures. Further the author analyses the existing experimental data of tests made by other authors in order to confirm the existence in kukersite kerogen of a benzol ring. She proves that the applied methods did not ensure the obtaining of well-defined results and, consequently, she does not consider it possible to regard them as a result of reactions with a benzol ring.

Proceeding from the results of investigations by geologists who have established that the deposits of the organic matter of contemporary kukersite have taken place under oxidizing conditions, the author quotes microbiologists' materials regarding the problem of the metamorphoses of the carbohydrate constituent of plankton in similar conditions, proving that the carbohydrates do not completely disappear, but are subject to bacterial transformations forming colloidal slimy systems, stable in the surrounding medium. These slimy systems, according to data quoted in corresponding literature, have the property of accumulating fats. The author considers them to be the basis on which has been built up the matter of high molecular weight of the future kerogen, viz. by means of an etherification and esterification of hydroxyls of the elementary links of carbohydrate chains by the products of an incomplete decomposition of fats and proteins.

The author assumes that during the period of the diagenesis of residues, at the dehydration and degassing, a further anhydridization of the carbon hydrate constituent of the organic matter has taken place, entailing the formation of bonds 1—6 in the elementary carbohydrate link. Owing to an early lithification of the enclosing rocks (limestone) the processes did not — according to the author's opinion — go further than the formation of the anhydride forms of carbohydrate links.

On the basis of the above-mentioned, the author considers that the formation of phenols in kukersite semicoking tar depends on a further loss of hydroxyls in the anhydride links of carbohydrates. The author proves the possibility of such transformations on the basis of data quoted in literature about the transformations of levoglucosan and its ethers.

In conclusion the author gives her own deductions on the origin and chemical nature of kukersite kerogen.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry*

Received
Oct. 22, 1957

* The first part of the report was published in No. 1, 1958, of the present Journal.