

А. С. ФОМИНА, Л. НАППА

**О РОЛИ УГЛЕВОДНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ  
В ОБРАЗОВАНИИ ФЕНОЛОВ ПРИ ПОЛУКОКСОВАНИИ  
ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

В [1] авторы постулируют: «В любой экосистеме можно выделить три группы организмов: продуценты, консументы и деструкторы». Это положение не вызывает сомнений. Однако очевидно и то, что названные группы могут изменяться даже в рамках одной и той же экосистемы в зависимости от времени года, температуры и т. п. Соответственно, органическое вещество (ОВ) будет постмортально иметь различный химический состав. Окружающая среда, несомненно, влияет и на длительность превращения первичной комплексной системы ОВ в твердое полимерно-конденсированное вещество. Последующий путь его изменений зависит главным образом от температуры и давления в пластах, а при значительном содержании минеральной составляющей — и от каталитического воздействия вкуче с предыдущими факторами.

В связи с вышеизложенным возникает вопрос, что же могут представлять собой ОВ твердых горючих ископаемых. По известной гипотезе Фишера и Шрадера, первоисточником ОВ гумусовых углей является лигнин высшей растительности, но позднее было экспериментально доказано, что в образовании как гумуса почв [2], так и гумусовых кислот и гуминов концентрированных ископаемых — торфов [3] — принимают участие продукты ферментативного гидролиза протеинов и полисахаридов (меланоидинообразование). Вместе с тем давно уже известно, что нет таких классов органических соединений, которые не имели бы своих консументов и деструкторов [4, 5].

Если раньше при изучении гумусовой ветви ископаемого ОВ занимались преимущественно лигнином, то в последние десятилетия исследуя сапропелевую ветвь ОВ многие ученые стали отвергать все классы, кроме липидов. Так, Кейн [6] на примере куронгита и торбанита (ОВ последнего находится на более зрелой стадии) напрочь отвергает углеводы, лигнин, протеин и даже воски как вероятные источники ОВ, приходя, как он пишет, к неизбежному выводу, что единственным вероятным предшественником материала керогена являются липиды. Это крайнее суждение не может считаться правомерным даже для собственно сапропелитов. Куронгит и его аналог балхашит — это редкие образования из пресноводной водоросли *Botriococcus Braunii*, произрастающей и разлагающейся в условиях окружающей среды, аналогичных условиям образования куронгита. По [7], разложение начинается в восстановительной среде и завершается в окислительной. Исследуя балхашит как методом окислительной деструкции, так и рядом разновидностей термолиза, авторы [8] приходят к заключению, что он не является типичным сапропелитом. Поэтому результаты модельных опытов Кейна [9] по синтезу керогена куронгита — торбанита нельзя распространять даже на все собственно сапропелиты, в том числе керогены горючих сланцев. Нет сомнения, что липиды микро- и макрофлоры, микро- и макрофауны, в том числе и бактериальные, в большей или меньшей мере участвуют в образовании ОВ твердых горючих ископаемых, особенно собственно сапропелитов,



но нельзя исключать возможность и других предшественников — протеинов, полисахаридов (в зависимости от эволюции флоры), лигнина, смол, восков и др.

Поскольку проблема в целом весьма обширна, наши дальнейшие рассуждения и эксперимент ограничим ОВ горючих ископаемых морского происхождения, в основном с планктонным исходным материалом, и будем исходить из предпосылки, что в современном мировом океане не меньше консументов и деструкторов, чем в додевонский период. Исходя из этого обратимся к некоторым обширным работам по изучению состава ОВ как в водной толще, так и в донных осадках океана. Так, в [10] приведены данные Парсонса, где указывается, что «некоторые диатомовые используют до 20% углеводов для построения клеточных стенок, а они обладают большой стойкостью к распаду и минерализации, что дает им возможность длительное время сохраняться в водах океана, вплоть до захоронения в толще осадков, где они могут принимать участие в диагенезе осадков... Основным компонентом углеводного комплекса синезеленых водорослей являются слизеподобные полисахариды, образующие аморфную массу... Это трудногидролизуемые гидрофобные соединения».

В [11], где также изучались донные осадки океана, указывается, что типичным процессом изменения исходного ОВ в толще вод океана является гумификация, при которой происходит резкое уменьшение содержания белков — в среднем в 100 раз, аминокислот — в 10 раз, липидов — в 3 раза и совсем незначительное углеводов — в 1,2—1,5 раза. Отмечено, что в осадках на дне Японского желоба большая часть углеводов прочно связана с минеральными компонентами и не извлекается при водном гидролизе. При этом, даже при наличии свободного кислорода, эти углеводы не могут использоваться микрофлорой и не участвуют в диагенезе. Белки же, обнаруженные в исследуемых осадках до максимальной глубины (8 м), присутствовали там в следовых количествах (0,2—0,4%). Указывается также на особое свойство карбонатных осадков Тихого океана, подавляющая часть ОВ которых (около 80%) уже в поверхностном слое прочно связана с минеральным скелетом осадка и не утилизируется микроорганизмами. Романкевич отмечает: «Изменение градиентов ОВ примерно одновозрастных осадков на разрезе берег—пелагиаль дает следующий ряд увеличения устойчивости: аминокислоты—липиды—гуминовые кислоты—гумины-углеводы... Из липидов лучше всего сохраняются жирные кислоты и углеводороды». Углеводы (в [12] их называют углеводоподобными соединениями) в осадках находятся в составе геополимеров и поэтому устойчивы к разложению.

Из приведенного следует, что существуют сейчас и, следовательно, могли существовать и раньше такие физико-химические условия, при которых определенная часть углеводов участвует в образовании геополимеров. Известно также [12], что в морском, типично планктонном ОВ отсутствуют специфические фенилпропановые структурные единицы лигнина. Их отсутствие на фоне существенного содержания в керогене ароматических структурных единиц может быть прослежено в ОВ до девонского и даже до силурийского периода, в частности на керогене диктионемового сланца (нижний ордовик). Хотя ОВ диктионемового сланца имеет более древнее происхождение, чем ОВ кукерсита (средний ордовик), его макромолекулярное вещество более ароматизировано за счет меланоидинообразования. В элементном составе его ОВ 2—3% азота, в соответствующих гидролизатах идентифицировано 11 аминокислот [13] и углеводы глюкоза, арабиноза, рамноза и аминсахар-глюкозамин [14].

Исследованиями почти 20-летней давности [15, 16] установлено, что промежуточные продукты ступенчатого окисления ОВ диктионемового сланца перманганатом калия при 50°C — полифункциональные кислоты (ПФК), образующиеся в количестве 39,1% от окисленного углерода (по углероду), — содержат значительно больше фенольного гидроксила,



чем алифатического. При исчерпывающем окислении (при 100°) были выделены и идентифицированы насыщенные дикарбоновые кислоты (ДКК), но выход их был значительно меньше, чем из керогена кукурсита [17]: Из ароматических кислот была обнаружена — и то в следовых количествах — только бензойная кислота, остальной углерод приходился на долю CO<sub>2</sub> и щавелевой кислоты. Следует, однако, отметить, что щелочной перманганат калия, особенно при 100°, является очень жестким окислителем, а техника анализа того периода (распределительная хроматография на силикагеле) имела невысокую разрешающую способность.

В более поздних исследованиях керогена этого сланца [18, 19] окислением азотной кислотой в полученных продуктах идентифицирован (при помощи газовой хроматографии и ПМР) весь ряд бензолкарбоновых кислот от бензойной до меллитовой включительно, при наибольшем содержании в смеси бензойной (26—35%) и наименьшем меллитовой (от 2% до следов). При этом ароматические кислоты составляли 16% от суммы хроматографируемых кислот, а насыщенные моно кислоты и ДКК — 84%. По интегральным кривым ПМР преобладают также алифатические протоны. Можно заключить, что в образовании геополимера диктионемового сланца участвовали не только жирные кислоты, но и протеины и углеводы материнского вещества, частично сохранившие гидролизующие пептидные и гликозидные связи, но в основном уже ароматизированные в процессе меланоидиновой реакции.

Кероген кукурсита геологически более молодой, в его образовании продукты гидролиза протеинов — аминокислоты — практически не участвовали, поэтому в его элементном составе всего 0,3—0,4% азота, тогда как в керогене диктионемового сланца азот составляет 2—3%. И хотя из продуктов его гидролиза были выделены и идентифицированы 20 аминокислот, в том числе ароматические и гетероциклические (фенилаланин, тирозин, пролин, гистидин и триптофан), в целом они составляли микроколичества от ОВ. Из продуктов гидролиза также были выделены и идентифицированы, в мольных соотношениях (к сумме сахаров): 1 моль ксилозы, 2,8 моля глюкозы, 3,7 арабинозы и 3,6 галактозы. Рамноза установлена только в следовых количествах [20].

Иттекот считает сахарá геохимическими индикаторами исходного материала (морского или наземного), что в частности устанавливается по отношению глюкоза/рибоза и глюкоза/галактоза [21]. При отношении выше единицы осадок происходит из терригенного материала, при отношении меньше единицы, наоборот, — из морского планктонного. Достоверно известно, что кукурсит морского происхождения и что наземной растительности в то геологическое время не существовало, поэтому можно легко проверить этот тезис. И в самом деле, отношение глюкоза/галактоза составляет около 0,8.

Но Иттекот предупреждает, что указанный диагностический признак действителен только для ископаемого ОВ, не претерпевшего глубоких диагенетических изменений. Это положение проверяется присутствием среди сахаров наиболее стабильного к диагенетическим изменениям — арабинозы. Из вышеприведенных данных видно, что в продуктах гидролиза кукурсита арабиноза находится в наибольшем количестве, что подтверждает второй постулат Иттекота. С другой стороны, по данным геологического изучения кукурсита и мнению некоторых химиков, он относительно быстро превращался в минерал и его ОВ не подвергалось воздействию повышенных температур и давления, что также служит подтверждением малой измененности геополимера кукурсита.

По данным геологических и палеонтологических исследований, отложение ОВ кукурсита происходило при нормальном кислородном режиме не только в придонном слое воды, но и в иловой воде (петрифицированные ходы илоедов). Из микробиологической литературы известно, что в подобной водной среде микобактерии разлагают фитопланктон и водоросли, используя часть углеводов для синтеза весьма устойчивой к бактериям и плесени слизи.



В начале 50-х гг. в угле- и сланцехимической литературе не имелось каких-либо данных о существовании в природе соединений типа липоуглеводов. Поэтому нами было высказано предположение, что главными составляющими протокерогена ОВ кукурсита были вещества типа сложных эфиров жирных кислот и углеводов [22, 23]. Это позволило объяснить, с одной стороны, высокий выход насыщенных ДКК и монокарбоновых кислот, а с другой — высокий выход смолы полукоксования (65—66% на ОВ) с необычным для сапропелитов высоким содержанием фенолов (до 25% на смолу, или примерно 15% на ОВ).

Позднее появились данные о существовании в природе, в частности в патогенных бактериях, группы липоуглеводов, не расщепляющихся липазой. При гидролизе минеральными кислотами выяснилось, что их углеводная составляющая представлена трегалозой и неустановленным полисахаридом, состоящим из маннозы, галактозы и арабинозы, а жировая часть — широким диапазоном твердых и жидких (непредельных) кислот с числом углеродных атомов от 14 до 30 включительно.

В [24] проводили гидролиз гликозидной связи по [25] в керогене кукурсита с последующим определением гликозидного гидроксила весовым способом. Установлено, что на углеводные структуры приходится 5—6% вещества керогена. Однако исходя из общепринятого мнения о том, что уже при раннем диагенезе в отложившемся ОВ протекают различные процессы, такие как декарбоксилирование, дегидратация и т. п., можно предположить, что часть углеводного материала могла превратиться в карбоциклы. Легкость образования последних обусловлена конформацией пиранозного звена, в котором расстояние между первым и шестым углеродными атомами меньше, чем у любой другой пары атомов углерода. Поэтому, будучи алифатическими соединениями, эти звенья не сохраняют гликозидной связи и не могут быть учтены вышеупомянутым методом. Тем не менее результаты работы [24] весьма ценны уже и тем, что показывают: углеводы в керогене кукурсита составляют проценты, а не микроколичества.

За последние десятилетия появилось много работ, в том числе и обобщающих [26], где сообщается, что клеточные стенки микобактерий и родственных им организмов содержат липиды, пептиды и углеводы. Клеточные стенки имеют три слоя; наружный содержит липополисахариды, средний — липополисахарид—липид—протеиновый комплекс и внутренний — липополисахарид—мукопептидный комплекс. В [27] указывается: «Наличие гликозилдиглицеридов в составе клеточных мембран является установленным фактом... наличие галактозилдиглицеридов в фотосинтезирующих бактериях, по-видимому, связано с их участием в фотосинтезе, как и в случае высших растений». В [28, 29] утверждается, что гликолипиды выполняют жизненно важные функции в мембранах клеток. Они ацилированы высшими жирными кислотами — насыщенными, ненасыщенными, разветвленными — и гидроксикислотами.

Как уже отмечалось, если судить по содержанию азота в керогене кукурсита, в нем не может быть сколько-нибудь значительного количества протеинов или аминокислот. Значит, эти составляющие фитопланктона либо были использованы микробами в качестве энергетического источника, либо оказались дезаминированными.

Исследование структурированной части керогена кукурсита методом сканирующей электронной микроскопии [30] показало, что часть шаровидных образований (20—30 мкм), имеют отверстия, открывающие оболочки с многослойной структурой (на диапозитивах, представленных на конференции, отдельные оболочки хорошо видны). По морфологическим признакам эти шарики и их скопления авторы относят к синезеленым водорослям.

Мы предполагаем, что эти оболочки и аморфная часть керогена (по [30], составляющая 50—80%) состоят главным образом из геополи-



меров липоуглеводного исходного материала с преобладанием продуктов превращения жирных кислот. По нашему мнению, этот преимущественно алифатический геополимер, в отличие от других собственно сапропелитов, при полукоксовании наряду с высоким выходом смолы дает необычайно большое количество фенолов вследствие превращения термически лабильных углеводных структур в термически более устойчивые оксиароматические соединения. Причем, возникшая *in statu nascendi*, они легче переходят в парогазовую смесь, чем если бы уже существовали в исходном ароматизированном геополимере, как, например, в ОВ диктионемового сланца, которое дает низкий выход смолы полукоксования с малым содержанием фенолов.

Уже в 20-х гг. было показано, что при термоллизе целлюлозы образуется деготь, существенной частью которого являются фенолы. Однако нам не известны опыты термоллиза полисахаридов из морской флоры. Во всяком случае такие опыты не проводились с минеральной частью кукурсита.

В нашей работе использовался известняковый прослой между пластами кукурсита С и D (двойная плита), по составу аналогичный минеральной части кукурсита. Проба известняка была отобрана на шахтном поле Кивиыли (ЭССР), где содержание ОВ в известняке колеблется от 0 до 4,2% [32]. Характеристика использованной пробы, %: условной горючей массы (УГМ) 0,8,  $A^d$  2,3,  $CO_2^d$  36,9.

Работа состояла из двух разделов. В первом в морской воде (вода Атлантического океана, взятая в 100 милях от побережья Гвинеи на глубине 57 м в точке 09°06' сев. широты, 16°21' зап. долготы) инкубировали две смеси. Состав первой, г: чилийский агар (пищевой) 231, линолевая кислота 301, известняк (двойная плита) 531. Инкубация в течение 14 мес. Состав второй, г: эстагар (пищевой) 239, линетол (этиловые эфиры кислот льняного масла медикаментозной чистоты) 405, смесь кислот, выделенных омылением линетола, 405, известняк 644. Инкубация 32,5 мес.

Краткая характеристика органических компонентов, %. Чилийский агар:  $A^d$  3,7; элементный состав ОВ:  $C^{daf}$  43,5,  $H^{daf}$  6,3,  $N^{daf}$  0,3,  $O + S^{daf}$  (по разности) 49,9. Эстагар:  $A^d$  1,1; элементный состав ОВ:  $C^{daf}$  35,0,  $H^{daf}$  5,5,  $N^{daf}$  — следы,  $O + S^{daf}$  (по разности) 59,0. Элементный состав линолевой кислоты ( $C_{18:1}$ ): С 76,0, Н 11,0, О 13,0. Состав льняных кислот, выделенных омылением линетола:  $C_{10}$  0,5,  $C_{12}$  2,8,  $C_{14}$  0,8,  $C_{16}$  4,5,  $C_{18}$  6,3,  $C_{18:1}$  21,3,  $C_{18:2}$  16,9,  $C_{18:3}$  40,1, неидентифицированных 6,8.

Инкубацию органо-минеральных смесей проводили в 10-литровых стеклянных сосудах (аквариумы). В каждый сосуд заливали 7 л морской воды, смешанные компоненты вносили при тщательном перемешивании. Затем почти до дна опускали стеклянную трубку, через которую при помощи насоса пропускали воздух, насыщающий кислородом воду и одновременно перемешивающий реакционную смесь, что обеспечивало создание аэробной среды. О протекании микробиологических процессов можно было судить по такому факту. В результате выхода из строя моторчика насоса, подающего воздух, (на 1 или 2 дня) создались, очевидно, анаэробные условия, и из реакционной среды начал выделяться сероводород. При восстановлении подачи воздуха выделение сероводорода прекратилось и больше не наблюдалось.

По окончании опытов органо-минеральную часть отфильтровывали (водную не исследовали), высушивали до воздушносухого состояния и досушивали в вакуумном шкафу при 40°. Полученная органо-минеральная масса имела следующие характеристики:

Опыт	$A^d$	$CO_2^d$ <sub>2 мин.</sub>	УГМ <sup>daf</sup>
1	42,4	19,8	37,8
2	43,4	19,5	37,1



Органо-минеральные остатки, а также смеси всех исходных органических компонентов с известняком в соотношении 30:70 (среднее содержание ОВ кукуерсита) подвергали полукоксованию в алюминиевой реторте по ГОСТ 3168-53 (таблица). Выяснилось, что оба агара образуют смолу со значительным содержанием фенолов (12—14%). Продукты инкубации агаров с липидами также дали смолу с высоким содержанием фенолов (~14%), тогда как одни липиды образуют смолу, содержащую не более 1,0% фенолов.

Простое выделение фенолов 5%-ным раствором щелочи [33] не дает ответа на вопросы, относятся ли они к собственно фенолам, и если относятся, то к какому ряду. Для выяснения этого группы суммарных фенолов разделяли тонкослойной хроматографией на силикагеле и затем газовой хроматографией по методикам [34, 35]. Из собственно фенолов смол неинкубированной органо-минеральной смеси с чилийским агаром и инкубированных агаро-липидных смесей были идентифицированы следующие соединения: оксibenзол, *o*-, *m*- и *p*-крезолы, *o*-этилфенол, 2,6-, 2,4-, 2,5- и 3,5-диметилфенолы и гомологи одноатомных фенолов, имеющие алкильные заместители с тремя и более атомами в углеродной цепи.

Смолы из инкубированных агаро-липидных смесей содержали в суммарных фенолах больше собственно фенолов с более высокой температурой кипения, а также с большими числом заместителей и длиной боковых цепей. Алкильные заместители были в основном в *o*-положении, хотя имелись и в *m*- и *p*-положении. В смоляных фенолах двухатомные фенолы не обнаружены\*, вопрос о них остается открытым, так как подсмольную воду не анализировали, а как известно, резорцин и другие двухатомные фенолы больше растворимы в воде, чем в смоле. В [36] отмечается, что работы многих биохимиков убедительно доказали гене-

\* Разделение и анализ проведены Ю. Риккен под руководством проф. И. Клесмента.

#### Выход продуктов полукоксования (на органо-минеральную массу) и групповой состав смолы, %

Показатель	Чистый известняк	Смеси					
		неинкубированные			после инкубации		
		чилийский агар + известняк	эстагар + известняк	смесь жирных кислот + известняк	линетол + известняк	чилийский агар + линолевая кислота + известняк	эстагар + линетол + смесь кислот + известняк
Смола	0,5	4,2	2,7	24,3	28,2	9,7	11,0
Вода							
разложения	0,3	11,4	10,3	1,1	0,4	11,6	10,8
Полукок	98,3	78,6	79,9	68,6	68,6	73,1	73,5
Газ + потери	0,9	5,8	7,1	6,0	2,8	5,6	4,7
Смола на УГМ	62,5	14,2	8,9	80,0	94,1	25,6	29,6
Групповой состав смолы:							
основания	—	1,6	1,3	0,1	0,1	3,4	0,9
карбоновые кислоты	—	2,5	2,8	1,1	0,4	7,0	3,9
фенолы*	—	13,7	12,0	следы	1,0	13,6	13,8
нейтральные масла	—	82,2	83,9	98,8	98,5	76,0	81,4
фенолы на УГМ	—	1,9	1,0	следы	0,9	3,5	4,4

\* Определялись по Стадникову [33].



тическую связь углеводов с разнообразными карбоциклическими и ароматическими соединениями, широко распространенными в растениях. Авторы [37] указывают, что при карбоциклизации углеводов большое значение имеет реакция ароматизации алкиловых эфиров. Так, из эфиров 1,6-ангидро-D-гексапираноз выход оксибензола составил 50—56%, а двухатомных фенолов — около 15% (пирокатехин, резорцин и монометиловый эфир резорцина).

Обобщая литературные данные и результаты моделирования термических превращений полисахаридов морских водорослей и смесей липидов с минеральной составляющей кукуерсита, а также инкубированных в морской воде смесей чилийского агара и этагара с липидами и той же минеральной составляющей, можно заключить, что углеводы, равно как и углевод-липидные смеси, при полукоксовании образуют смолу, содержащую значительное количество монофенолов, а липиды при высоком выходе смолы на ОВ их почти не содержат (от следов до 1%). При этом в суммарных фенолах из инкубированных углевод-липидных смесей содержится больше собственно фенолов с большим числом алкильных заместителей и с более длинными цепями.

Хотя двухатомные фенолы в смоляных фенолах не обнаружены, вопрос об их образовании в продуктах превращения углеводов пока остается открытым, так как не исследовали подсмольную воду. Возможно, что алкилрезорцины смолы полукоксования кукуерсита образуются, согласно гипотезе Клесмента [38], в результате превращений полиеновых жирных кислот фитопланктона. Это предположение достаточно убедительно обосновано, хотя известно, что из многих сапропелитов явно липидного происхождения алкилрезорцины не образуются. Пока они установлены еще лишь в смоле полукоксования девонских горючих сланцев Белоруссии [39]. Вместе с тем надо отметить, что алкилрезорцины обнаружены в фенолах подсмольной воды высокоскоростного пиролиза бурого угля Ирша-Бородинского месторождения (юра) [40].

## Выводы

1. Наличие углеводных составляющих в керогене кукуерсита доказано прямым выделением их из продуктов его гидролиза. Количественно они определены по расщепляющимся гликозидным связям в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета.
2. Модельными опытами полукоксования смесей чилийского агара и этагара (агар и агароза из морских водорослей) с минеральной частью горючего сланца кукуерсита, а также их смесей, инкубированных в морской воде (с нормальным кислородным режимом) с липидным материалом и той же минеральной частью, показано, что полисахариды водорослей и их смеси с липидами образуют смолу со значительным содержанием фенолов (12—14%).
3. Газовой хроматографией в суммарных фенолах и выделенных из них тонкослойной хроматографией собственно фенолах идентифицированы оксибензол и его алкильные замещенные — *o*-, *m*- и *p*-крезолы, *o*-этилфенол, пять гомологов диметилфенолов и гомологи, имеющие в боковых цепях три и более атомов углерода.
4. Смолы из проб инкубированных в морской воде агаро-липидных смесей содержали больше собственно фенолов и имели больше алкильных заместителей с более длинными углеродными цепями. В основном заместители были в *o*-положении, но имелись также в *m*- и *p*-положении.
5. В смоляных фенолах двухатомные фенолы не обнаружены, но на фенолы не исследовали подсмольную воду, поэтому вопрос об образовании из полисахаридов фенолов этой атомности остается открытым.



6. На основании полученных результатов и обобщений литературных данных можно предположить, что углеводные составляющие ОБ других ископаемых (сапропели, сапропелиты, торфы, бурые угли и др.) при термоллизе участвуют, наряду с другими классами, в образовании ароматических соединений, в том числе и фенолов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Заварзин Г. А., Крылов И. Н.* Цианобактериальные сообщества — колодец в прошлое. — *Природа*, 1983, № 3, 59—68.
2. *Кононова М. М.* Органическое вещество почвы. М., 1963.
3. *Маль С. С.* Углеводы и азотсодержащие вещества торфа. Минск, 1982.
4. *Таусон В. О.* Наследство микробов. М.—Л., 1947.
5. *Таусон В. О.* Основные положения растительной биоэнергетики. М.—Л., 1950.
6. *Кейн Р. Ф.* Происхождение и формирование горючих сланцев. — В кн.: *Горючие сланцы*. М., 1980, с. 34—65.
7. *Стадников Г. Л.* Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы, асфальты и нефти. М., 1935.
8. *Клесмент И. Р., Побуль Л. Я., Наппа Л. А.* Химическое строение и образование балхашита. — В кн.: *Геохимия горючих сланцев*. Таллин, 1982, с. 88—90.
9. *Sane R. F.* The constitution and synthesis of oil shale. — *Proc. 7th World Petr. Congr. III*. Elsevier, 1967, p. 681—689.
10. *Артемьев В. Е.* Углеводы в водах и донных осадках океана. В кн.: *Биогеохимия диагенеза осадков океана*. М., 1976, с. 20—58.
11. *Романкевич Е. А.* Органическое вещество донных осадков к востоку от Японии и его влияние на окислительно-восстановительные процессы. — Там же, с. 5—19.
12. *Романкевич Е. А.* Геохимия органического вещества в океане. М., 1977.
13. *Фомина А. С., Наппа Л. А.* К вопросу о природе азота органического вещества диктионемового сланца. — *Геохимия*, 1964, № 2, 163—170.
14. *Наппа Л., Фомина А.* О природе меланоидиновых веществ, участвовавших в процессе образования керогена диктионемового сланца. — *Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. н.*, 1964, 13, № 2, 143—147.
15. *Ерусенко В., Фомина А.* К вопросу об окислительной деструкции керогена диктионемового сланца щелочным перманганатом калия. 2. — *Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. н.*, 1964, 13, № 4, 319—327.
16. *Ерусенко В., Фомина А.* К вопросу об окислительной деструкции керогена диктионемового сланца щелочным перманганатом калия. 3. — *Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. н.*, 1966, 15, № 1, 106—111.
17. *Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтерева З. А.* Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. Таллин, 1965.
18. *Бондарь Е., Вески Р., Филимонова Н., Фомина А.* Об ароматических структурах керогена диктионемового сланца. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1978, 27, № 3, 176—178.
19. *Вески Р., Филимонова Н., Бондарь Е., Лумисте Т., Фомина А.* Исследование органического вещества диктионемового сланца окислением азотной кислотой. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1979, 28, № 1, 32—39.
20. *Фомина А. С., Наппа Л. А.* Углеводы и аминокислоты в керогенах древесных горючих ископаемых. — *Химия тв. топлива*. 1967, № 1, 8—16.
21. *Ittekkot V. A.* Verteilung von gelösten organischen Kohlenstoff, gelösten Zuckern und Aminosäuren in Fladengrund, nördliche Nordsee. (Flex, 1976). — *Mitteilungen aus dem Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Hamburg*. 1981, Heft 51, S. 115—187.
22. *Фомина А. С.* Кукерсит, его химическая природа и происхождение. 1. — *Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. н.*, 1958, 7, № 1, 19—33.
23. *Фомина А. С.* Кукерсит, его химическая природа и происхождение. 2. — *Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. н.*, 1958, 7, № 2, 91—104.
24. *Бурлов В. В., Яковлев В. Н., Кугуев Р. Х., Проскуряков В. А.* К вопросу об углеводородных структурных элементах керогена прибалтийского горючего сланца. — Л., 1977. Рукопись деп. в ВИНТИ, № 3425-77 Деп.



25. Методы химии углеводов / Пер. с англ. под ред. Н. К. Кочеткова. М., 1967.
26. *Ледерер Э.* Клеточная стенка микобактерий. — Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1971, 16, № 2, 180—196.
27. *Швец В. И.* Гликозиды 1,2-диглицеридов. — В кн.: Успехи биологической химии. М., 1974, т. 15, с. 166—194.
28. *Bader H., Rigsdorf H., Skura J.* Liposomen aus polymerisierbaren Glycolipiden. — *Angew. chem.*, 1981, 93, N 1, 109—110.
29. *Евстигнеев Р. П., Звонкова Е. Н., Серебрянникова Г. А., Швец В. И.* — В кн.: Химия липидов. М., 1983.
30. *Вауков С. С., Паап Ю. А.* О материнском веществе керогена кукерсита. — В кн.: Геохимия горючих сланцев. Таллин, 1978, с. 16—18.
31. *Гесс К.* Химия целлюлозы и ее спутников / Пер. с нем. под ред. П. Л. Шорыгина. М.—Л., 1934.
32. *Райдсепп Х. Т., Фомина А. С., Торпан Б. К., Норман Х. К.* Технико-химическая характеристика кукерского сланца западного крыла Эстонского сланцевого бассейна. — Тр. Таллинск. политех. ин-та. Сер. А., 1954, № 57, с. 3—21.
33. *Стадников Г. Л.* Анализ горючих сланцев. Л., 1933.
34. *Салусте С., Клесмент И., Эйзен О.* Состав фенолов туннельных печей. 1. — Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. н., 1965, 14, № 1, 141—146.
35. *Клесмент И., Лагеда Э., Эйзен О.* Тонкослойная хроматография фенолов. — Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. н., 1965, 14, № 2, 266—272.
36. *Давыдова Г. В., Лозанова А. В., Шорыгина Н. Н.* Влияние пиранового цикла на карбоциклизацию 1,6-ангидроальдогексоз при действии натрия в жидком аммиаке. — Матер. IV Всесоюз. конф. «Химия и биохимия углеводов.» М., 1969, с. 81—83.
37. *Шорыгина Н. Н., Перфинова Г. В.* О превращении левоглюкозана в ароматические соединения. — ДАН АН СССР, 1957, 114, № 5, 1040—1042.
38. *Клесмент И. Р.* Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., 1974, с. 122—129.
39. *Уров К. Э., Листрем А. И.* О составе и свойствах керогена припятских гоучих сланцев Белоруссии по данным термической деструкции. — Химия тв. топлива, 1979, № 5, 86—92.
40. *Казаков Е. И., Корнев К. Д., Молчанова И. В., Белов П. С.* Получение концентратов одно- и двухатомных водорастворимых фенолов, образующихся при высокоскоростном пиролизе бурых углей. — Химия тв. топлива, 1982, № 6, 92—95.

Представил К. Уров

Поступила в редакцию  
7. 12. 1983

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин



## THE ROLE OF CARBOHYDRATES IN THE FORMATION OF PHENOLS BY SEMICOKING OF SOLID FUELS

The literature on the composition of organic sediments of marine origin and their initial material, thermal and chemical transformation of carbohydrates into oxyaromatic compounds is discussed.

Data are presented on the incubation of polysaccharides from seaweeds (agar and agarose) with the mineral part of Estonian oil shale kukersite in seawater (*in vitro*) as well as on their mixtures with lipids and the same mineral part and as well as on the results of semicoking of the subsequent model by standard Fisher assay. The oils obtained from both agar and agarose as well as from the incubated lipid carbohydrate mixtures contained a considerable amount of oxybenzene and its allyl derivatives (12—14%), whereas the high yields of oils obtained from the lipid mineral mixtures contained up to 1% of phenols.

Gas and thin-layer chromatography on silica gel of both total and individual phenols showed the incubated lipid carbohydrate mixtures to be rich in higher boiling individual phenols with a higher amount of alkyl substituents and longer hydrocarbon chains. The presence of hydrocarbon elements in kerogen, established earlier, and the qualitatively determined part of them having a glycoside bond allowed a conclusion to be made that the carbohydrate structures also contribute to the formation of phenols from kukersite.

It is supposed that carbohydrates take part in the formation of phenols by thermolysis of other solid fuels as well.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Chemistry  
Tallinn*