

**В. И. Силаев, В.П.Лютоев, В.О.Ильченко,  
Е.А.Голубев, О.В.Ковалева**  
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН

## ТВЕРДЫЕ БИТУМЫ В РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ (НА ПРИМЕРЕ НОВОЗЕМЕЛЬСКОГО АНТРАКСОЛИТА)

Антраксолитами называют твердые, сильно метаморфизованные битумы, представляющие собой практически конечный продукт трансформации нефти и дисперсного органического вещества горных пород в геологических условиях [13, 14, 26, 27]. В соответствии с происхождением антраксолиты подразделяют на тектоногенные, т. е. образованные *in situ*, и пирогенные, являющиеся результатом миграции и многократного переотложения в гидротермальных условиях. По степени метаморфизации, прямо коррелирующей с длительностью и сложностью преобразования битумного вещества, антраксолиты принято делить на низшие, средние и высшие [28, 29].

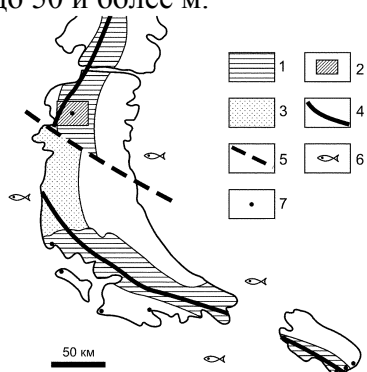
Одной из острых проблем генезиса природных твердых битумов является их образование в рудных месторождениях. В настоящее время эта проблема сильно обострилась в связи с открытием металлогенных месторождений с предположительно мантийным источником углерода [3, 7, 8, 9, 23]. На фоне новых научных задач выяснилось, что уровень понимания конституции и генетических свойств углеродистых веществ в рудных месторождениях остается все еще очень низким.

Важнейшей провинцией распространения антраксолита на территории России является Пайхойско–Новоземельская складчатая область [17, 20, 27, 30]. В рамках упомянутой области выделяются четыре структуры второго порядка (в направлении с юга на север): Пайхойский антиклинорий, Вайгач–Южноновоземельский антиклинорий, Кармакульский синклинорий и Североновоземельский антиклинорий. Все эти складчатые мегаструктуры характеризуются относительно простым геологическим строением, определяющимся непрерывностью разреза палеозойских отложений, сочетанием симметричных линейных и брахиформных складок и преобладанием субсогласных разрывных нарушений [12]. Согласно современным данным, рассматриваемое складчатое сооружение формировалось в период с перми по мел включительно, т. е. на 100 млн. лет позже уральского орогена [22].

Металлогения рассматриваемой складчатой области может быть сведена к двум рудным формациям – полиметаллической в карбонатных породах и карбонатно–марганцевой (рис.1). Площадь развития полиметаллической минерализации представлена здесь двумя ареалами – южным, приходящимся на Вайгач–Южноновоземельский антиклинорий, и северным, приуроченным к южному периклинальному замыканию Североновоземельского антиклинория. В промежутке между упомянутыми ареалами полиметаллической минерализации, на территории Кармакульского синклинория располагается марганцерудный район, рассматриваемый в настоящее время как весьма перспективный.

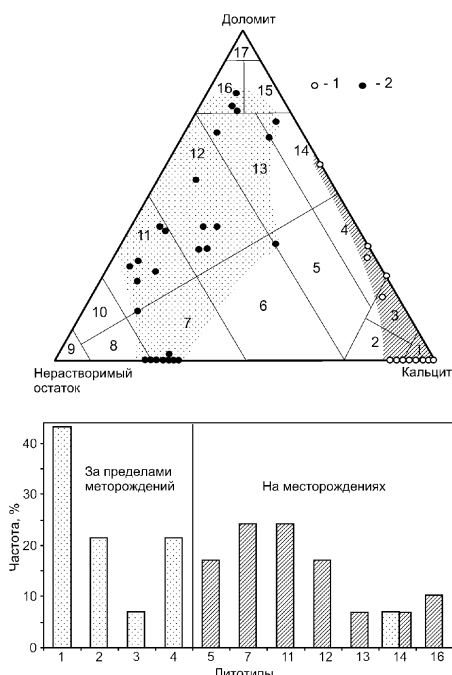
Многочисленные проявления антраксолита, выявленные к настоящему времени в пределах Пайхойско–Новоземельской складчатой области, практически нацело приурочены к ареалам развития полиметаллической минерализации. Непосредственным объектом наших исследований послужили твердые битумы Безымянского рудного узла, пространственно и парагенетически сопряженные с сульфидным оруденением в доломитолитах и известняках среднего девона. Наиболее крупными здесь объектами являются Павловское месторождение и рудопоявления Андреевское и Перья [11]. Пирит–сфалерит–галенитовые рудные тела на этих объектах представляют собой субсогласные с

вмещающими породами минерализованные зоны внутрипластового дробления карбонатных пород. Протяженность таких зон достигает 600–900 м, мощность колеблется от 5 до 50 и более м.



**Рис.1.** Основные черты металлогении и схема распределения наиболее крупных проявлений антраколита в центральной части Пайхойско–Новоземельской складчатой области. 1 – ареалы стратиформной полиметаллической минерализации; 2 – Безымянский рудный узел; 3 – район Рогачевско–Тайнинской группы марганцевых месторождений; 4, 5 – Вайгачско-Новоземельский (4) и Байдарацкий (5) глубинные разломы; 6 – океан; 7 – проявления антраколита.

Карбонатные породы девонской толщи, к которой на Новой Земле приурочено основное полиметаллическое оруденение весьма контрастно подразделяются на две группы. В первую входят в основном известняки, а во вторую – домериты (доломитовые мергели) и доломиты (рис.2). При этом обнаруживается, что известняки преобладают за пределами рудопроявлений и месторождений, а доломитовые породы – в пределах рудных объектов. Такой контраст в распределении карбонатолитов мы объясняем различиями в их тектонической компетентности: в поле деформаций известняки текут, и экранируют рудообразующие растворы, а доломиты дробятся с образованием зон, вполне проницаемых для таких растворов. Поэтому полиметаллическое оруденение, эпигенетически накладывающееся на осадочные карбонатные породы, тяготеет именно к доломитолитам, а не известнякам.

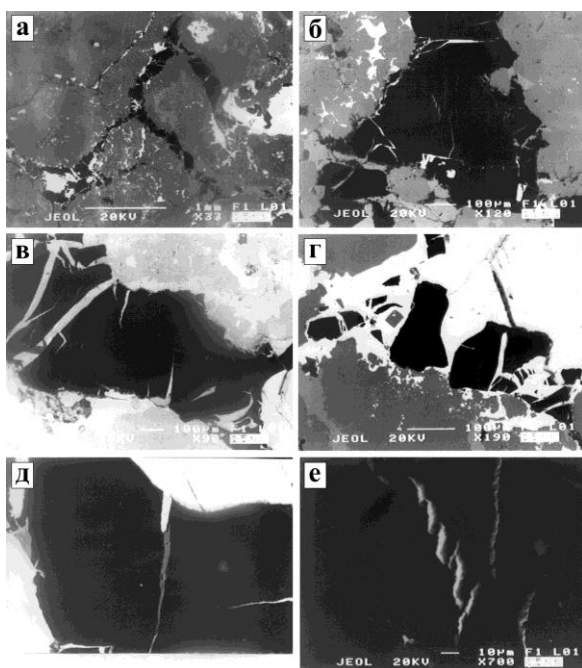


**Рис. 2.** Нормативно-минеральный состав горных пород рудовмещающей толщи. Литотипы: 1 – известняки, 2 – известняки глинистые, 3 – известняки доломитистые, 4 – известняки доломитовые, 5 – известняки глинистые доломитистые, 6 – мергели и мергели доломитистые, 7 – мергели глинистые, 8 – глина известковая, 9 – глина, 10 – глина доломитистая, 11 – мергели глинистые доломитовые, 12 – мергели доломитовые и известково-доломитовые, 13 – доломиты глинистые известковистые и известковые, 14 – доломиты известковые, 15 – доломиты известковистые, 16 – доломиты глинистые, 17 – доломиты.

Как показали исследования, антраколит на территории Безымянского рудного узла пользуется весьма широким распространением, встречаясь как на рудных месторождениях, так и за их пределами. В связи с этим для наших исследований были отобраны пробы, характеризующие четыре типа локализации (локатипы) антраколита: 1 – вкрапленность и мелкогнездовые выделения в девонских доломитолитах и известняках за пределами рудных месторождений; 2 – мелко–среднегнездовые выделения в кварц–карбонатных жилах на рудопроявлении Перья; 3 – крупногнездовые выделения на

Павловском месторождении; 4 – сростания с сульфидами в полиметаллических рудах Павловского месторождения.

По своим внешним свойствам исследуемый новоземельский антраксолит тождественен малозольной разновидности антраксолитов, изученной нами ранее на полиметаллических месторождениях острова Вайгач. В полиметаллических рудах твердый битум образует структуры пересечения, обрастания и цементации агрегатов первичных карбонатов и раннего пирита, пересекаясь, в свою очередь, более поздними прожилками сфалерита и галенита (рис.3). На основании таких данных положение антраксолита в общей последовательности минералообразования может быть определено следующим образом: *первичный доломит → пирит → антраксолит → сфалерит → галенит → эпигенетический кальцит*. Как показывают исследования, приведенная последовательность не является для новоземельского антраксолита единственно возможной. По некоторым данным он выделялся практически на всем протяжении кристаллизации рудных минералов и даже после них.



**Рис.3.** Выделения антраксолита в полиметаллических рудах: черное – битум, темно-серое – пирит, серое – сфалерит, белое – галенит

### Химический состав и кристалличность

Данные элементного анализа (табл.1) указывают на весьма высокую степень углеродизации исследуемого битума, отвечающую стадии высших антраксолитов (рис.4). Это подтверждается и результатами термогравиметрического анализа. Согласно полученным данным, кульминация выгорания исследуемого битума приходится на температурный интервал 600–650°C, что соответствует очень высокой степени метаморфизации битумного вещества. В нашем случае, кроме того, обнаружилось, что при достаточно медленном (в течении нескольких часов) нагревании до 1000°C антраксолит выгорает полностью без образования зольного остатка.

Таблица 1

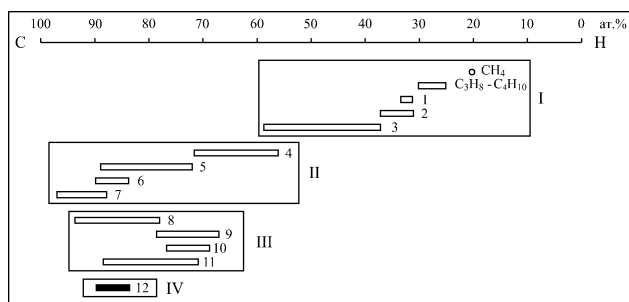
Химический состав новоземельского антраксолита, мас.%

№ п/п	C	H	N	S	Сумма
1	94.7	1.2	0.7	0.2	96.8
2	90.3	1.38	0.91	1	93.59
3	91.7	1.38	0.94	0.98	95
3*	97.1	0.94	0.76	0.94	99.74

4	89.8	1.22	0.83	0.92	92.77
5	91.8	1.34	0.87	0.96	94.97
6	78.2	0.82	0.7	0.6	80.32

\*Повторный анализ после нагревания до 600°C

На рентгеновских дифрактограммах в области углов  $2\theta$  26 и 44° выявились два диффузных пика, отвечающих в структуре углеродистых веществ отражениям от атомных сеток (002) и (004). Это вполне коррелируется с данными, полученными для графитоидов и высших антраксолитов [1, 10, 27]. С позиции турбостратной модели полученные нами отражения могут быть приписаны межмолекулярной волновой интерференции на разориентированных пакетах углеродных (графитовых) сеток [15]. В целом полученные результаты говорят об отсутствии в исследуемом битуме полноценной кристаллической структуры, хотя уровень его метаморфизации, как было отмечено выше, является достаточно высоким.



**Рис. 4.** Распределение газообразных, жидких и твердых углеводородных веществ по шкале углеродизации. I – углеводородные газы, нефти и растворимые битумоиды; II – номенклатуры антраксолитов (4, 5 – низшие и высшие антраксолиты по В. А. Успенскому; 6, 7 – нафтидо-нафтоиды и нафтоиды по М. М. Филиппову); III – антраксолиты из магматических и гидротермальных объектов; IV – исследуемые антраксолиты.

### Наноструктура

Исследования нано- и микроструктурных особенностей новоземельского антраксолита проводились методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии с использованием АСМ ARIS3500 (Burleigh Instrument Co), и РЭМ JSM-6400 (Jeol).

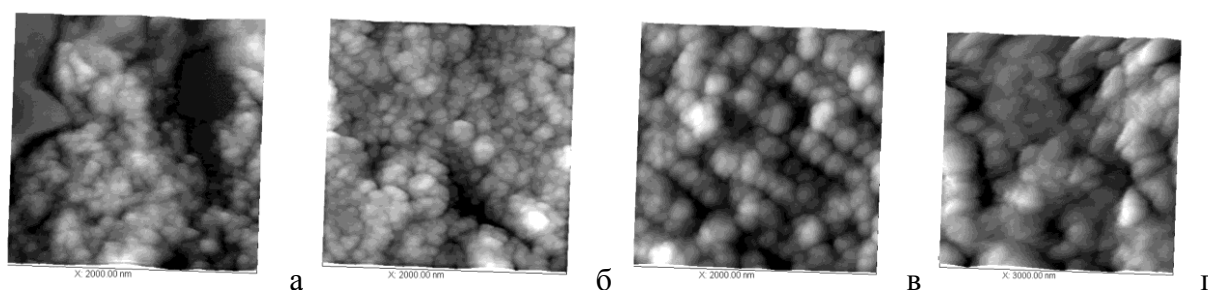
*Антраксолит из доломитов* (1-й локатип). Макроскопически на сколах он характеризуется шероховатой поверхностью с множеством очень мелких блестящих участков, что отражает значительную неоднородность микростроения битумного вещества. В АСМ примерно на трети исследуемой поверхности наблюдаются плоскогранные угловатые формы с зубчатыми выступами и ступенчатым изломом, что обычно показывают достаточно хорошо окристаллизованные твердые тела (рис.5, а). Минимальный размер упомянутых форм составляет несколько микрон. По данным рентгеноспектрального микронзондового анализа упомянутые плоскогранно-угловатые формы имеют углеродистый состав. Пространство между ними заполнено рыхловато агрегированными глобулоподобными частицами мезонанометрового размера. Среди этих частиц по величине и форме можно выделить два типа. К первому типу относятся сравнительно крупные угловато-округлые образования диаметром 150–200 нм, а ко второму (преобладающему) – более сферичные глобулы диаметром 70–80 нм. В интерстициях глобулярного агрегата наблюдается множество пор.

*Антраксолит из известняков* (1-й локатип). Характеризуется гладкой и блестящей поверхностью. В АСМ выявляется однородная масса плотно сросшихся глобул, широко варьирующих по размеру от 50 до 200 нм (рис.5, б). Средний диаметр этих глобул составляет 80 нм. При более детальном рассмотрении слагающие исследуемый антраксолит частицы, казавшиеся при меньшем увеличении округлыми, показывают признаки таблитчатых форм.

*Антраксолит из рудопроявления Перья* (2-й локатип). Отличается волнистым изломом с веерообразной штриховкой на поверхности скола. В АСМ обнаруживает истинную глобулярную структуру, будучи сложным плотным агрегатом сферических, вытянуто-сферических и угловато-сферических частиц (рис.5, в). Средний размер этих

частиц составляет 190 нм. Распределение глобул в рассматриваемом антраксолите подчиняется некоторой закономерности, выражающейся в тенденции к локальной агрегации с образованием цепочек. Длина слегка изогнутых цепочек, состоящих из глобул, не превышает 2 мкм. На некоторых участках антраксолита упомянутые цепочки располагаются параллельно друг другу, обрываясь или перекрываясь множествами глобул с иным мотивом агрегации. Достоверность цепной агрегации глобул подтверждается характером Фурье–образа зондово–микроскопических изображений.

*Антраксолит из Павловского месторождения* (3-й локатип). Характеризуется матовой поверхностью излома, на которой уже под биноклем обнаруживается микрошероховатость. В АСМ выявляется агрегат эллипсовидных, иногда сосковидных частиц с несколько заостренными окончаниями. Кроме того, в рассматриваемом битуме встречаются трапециевидные и тетраэдровидные формы, распределенные хаотично (рис.5, г). Средний размер всех этих частиц и форм колеблется от образца к образцу в пределах от 340 до 420 нм. Анализ показывает, что в целом микроструктура антраксолита из Павловского месторождения отличается некоторой слоистостью, не обнаруженной в других локатипах. Особенно наглядно такая слоистость видна на изображениях, полученных с помощью растровой электронной микроскопии.



**Рис. 5.** Наноструктура антраксолита в доломитолите (а), известняке (б), кварц-карбонатных жилах на рудопроявлении Перья (в) и Павловском месторождении (г). АСМ-изображения.

Полученные результаты атомно-силовой и растровой электронной микроскопии новоземельского антраксолита хорошо согласуются с данными исследований широкого круга аналогичных объектов [5, 6, 29]. Все эти данные приводят к выводу о том, что изученный нами битум по свойствам своего наноразмерного строения в целом соответствует достаточно высоко метаморфизованным антраксолитам с преимущественно глобулярной структурой.

### **Молекулярное строение**

Изучение молекулярного строения новоземельского антраксолита было осуществлено с помощью инфракрасной спектроскопии. Исследования проводились в ЭКО МВД РК (аналитик А.В.Андреев) на ИК–спектрометре AVATAR360 FT-IR фирмы NICOLET Instruments (США), оснащенный приставкой МНПВО «NICOLET Smart MIRacle» фирмы «PIKE TECHNOLOGIES» (США). Соответствующие спектры регистрировались в диапазоне волновых чисел  $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$  с погрешностью  $\pm 4\text{ см}^{-1}$  без предварительного прессования образцов. Оптическую плотность полос в ИК–спектрах определяли по высоте пиков методом базисных линий.

Были исследованы два наиболее характерных образца антраксолита, отобранных из кварц–карбонатных жил на рудопроявлении Перья (2-й локатип) и Павловского месторождения (3-й локатип). Полученные ИК–спектры оказались тождественными по общему составу, но различными по интенсивности оптического поглощения отдельными функциональными группами молекулярной структуры битумного вещества

ИК–спектр поглощения, полученный для антраксолита из рудопроявления Перья, отличается более высокой интенсивностью линий ароматических связей C=C (1600–1500 см<sup>-1</sup>), валентных колебаний связей C≡C (2050 см<sup>-1</sup>), колебаний гетеро-атомных групп (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C=S (1219 см<sup>-1</sup>) и C–H–групп в замещенных ароматических ядрах или конденсированных ароматических кольцах (772–610 см<sup>-1</sup>). Особое значение при этом имеет полоса при 772 см<sup>-1</sup>, характеризующая оптическое поглощение соединений с двумя конденсированными ядрами.

Антраксолит из Павловского месторождения, напротив, отличается более высокой интенсивностью оптического поглощения алифатическими группами –CH<sub>3</sub>, –CH<sub>2</sub> (2988, 2866, 1395, 1361 см<sup>-1</sup>), связями C–O в фенольных гидроксилах и S–O в сульфоксидных группах (1027 см<sup>-1</sup>).

Содержание выявленных в исследуемом антраксолите функциональных групп оценивалось по суммам соответствующих оптических плотностей. Полученные оценки приводят к вполне упорядоченной последовательности распределения этих групп: конденсированные ядра > алифатические группы > ароматические группы > гетероатомные группы. Наличие в новоземельском битуме значительного содержания конденсированных ароматических ядер, а также присутствие в его ИК-спектре полосы оптического поглощения связями C≡C могут свидетельствовать о высоком уровне метаморфизма битумного вещества. Кроме того, полученные данные позволяют судить о несколько большей степени метаморфизации антраксолита из рудопроявления Перья по сравнению с антраксолитом из Павловского месторождения.

Согласно данным пиролитической газовой хроматографии в исследуемом антраксолите содержится от 1 до 5 мас.% газовой фазы, состав которой на 80–95 % определяется водой. Существенных различий по этому признаку между локациями антраксолита не обнаружено. Однако обращает на себя внимание явная тенденция к снижению содержания элементарных газов (H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) при последовательном переходе от битума из карбонатолитов к битуму из кварц–карбонатных жил на Павловском месторождении.

Изотопный состав углерода новоземельского антраксолита варьирует в узком диапазоне 27–31 ‰, являющемся типичным для природных битумов. В более широком генетическом контексте углерод рассматриваемого нами антраксолита по изотопному составу отвечает морскому планктону, органическому веществу морских и континентальных осадков и нефти [21].

### **Атомно-молекулярная структура**

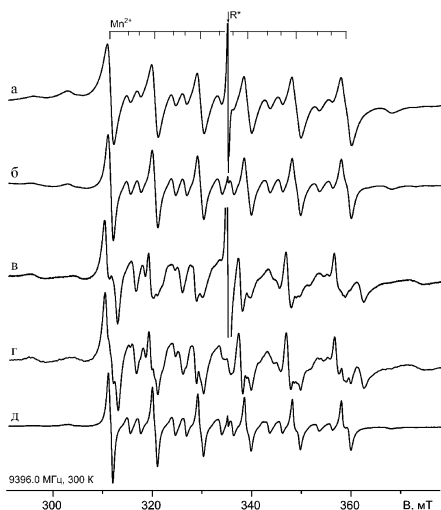
Исследовалась методом электронного парамагнитного резонанса на радиоспектрометре SE/X–2547 («RadioPAN», Poland) в X–частотном диапазоне с высокочастотной модуляцией 100 кГц при комнатной температуре и мощности СВЧ поля в 7 мВт. Запись спектров производилась при комнатной температуре, масса каждого образца составляла около 20 мг. Контроль над условиями записи спектров осуществлялся с помощью референтного образца MgO:Cr<sup>3+</sup>, ампула с которым была зафиксирована в резонаторе. Сигналы от исследуемого битумного вещества и линия хрома в референтном образце (g = 1.980) записывались в одном спектре. Оценка концентрации парамагнитных центров производилась с помощью эталона на основе ДФПГ с количеством спинов (7.0 ± 0.7)×10<sup>16</sup>. Эта процедура состояла в сравнении произведений интенсивности соответствующей линии в спектрах ЭПР на квадрат ее ширины, приведенных к равным интенсивностям сигнала от MgO:Cr<sup>3+</sup>. Для обработки спектров использовались компьютерные процедуры анализа формы линии и разложения спектра на составные компоненты методом наименьших квадратов. Исследованию были подвергнуты как битумсодержащие карбонатные породы, так и собственно антраксолит.

В спектрах ЭПР карбонатных пород были зарегистрированы линии ионов марганца и, кроме того, одиночные линии свободных органических радикалов (рис.6). Последние

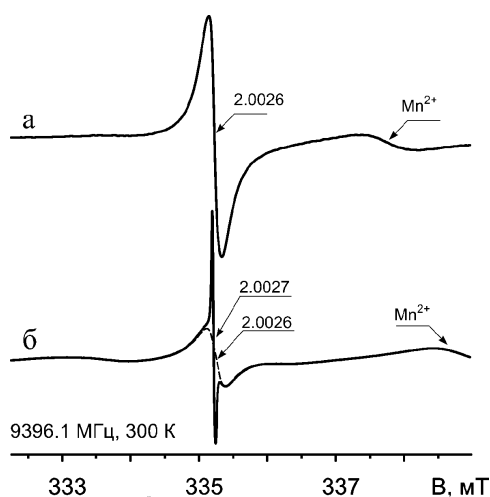
линии в спектрах доломитолита и известняка имеют различные параметры и природу. В ЭПР-спектре, полученном для доломитолита, имеется симметричная линия лоренцевой формы с  $g = 2.0026$  и  $\Delta B = 0.25$  мТ, явно обусловленная дисперсной вкрапленностью антраксолита (рис. 7, а). В ЭПР-спектре, полученном для известняка, на фоне линии с  $g = 2.0026$  присутствует узкий асимметричный сигнал со средним значением  $g = 2.0027$  и  $\Delta B = 0.05$  мТ (рис. 7, б). Аналогичная линия относительно низкой интенсивности и с несколько большей шириной (0.07 мТ) зарегистрирована и в спектре для кальцита из доломитолита. Этот суммарный сигнал был аппроксимирован суперпозицией двух лоренцевых линий: широкой с  $\Delta B_1 = 0.26$  мТ,  $g_1 = 2.0029$  и узкой с  $\Delta B_2 = 0.09$  мТ,  $g_2 = 2.0027$ . Как показали расчеты, широкий компонент дает 95%–вклад в интегральную интенсивность. После исключения фона в разностном спектре ЭПР остается почти аксиально-симметричная линия, хорошо описываемая следующими параметрами, полученными в ходе компьютерного моделирования ориентационно-усредненного спектра:

$$g_{xx} = 2.00284; g_{yy} = 2.00277; g_{zz} = 2.00255;$$

$$\Delta B_{xx} = 0.015; \Delta B_{yy} = 0.021; \Delta B_{zz} = 0.026 \text{ мТ.}$$



**Рис. 6.** Спектры ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  и свободных органических радикалов в карбонатных породах и карбонатах: а – известняк, б – кальцит из известняка, в – доломитолит, г – доломит из доломитолита, д – кальцит из доломитолита

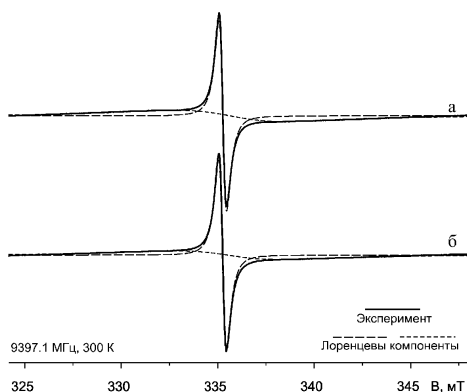


**Рис. 7.** Линии органических радикалов в спектрах ЭПР, полученных для доломитолита (а) и известняка (б)

Органические радикалы со спектрами ЭПР такого типа, как правило, характеризуются изотропным  $g$ -фактором, равным 2.0026–2.0027, и шириной линии лоренцевой формы около 0.1 мТ [31, 33]. В нашем же случае проявляется анизотропный сигнал, причиной чего, возможно, служит относительно малая ширина линий. Отметим, что компонент с изотропной лоренцевой формой линии, видимо, также присутствует в спектре ЭПР изученных образцов, но вклад его в общую интенсивность линии с  $g = 2.0027$  незначителен.

Во всех изученных нами образцах собственно антраксолита выявлены свободные органические радикалы, диагностированные по узкой линии с параметрами  $g = 2.0024$ – $2.0027$ ,  $\Delta B = 0.25$ – $0.57$  мТ. Эта линия выделяется в спектрах ЭПР на фоне мало интенсивной широкой линии с параметрами  $g = 2.000$ ,  $\Delta B = 1.4$ – $6.7$  мТ (рис.8). Широкий компонент, вероятно, связан с парамагнитными примесями переходных металлов. Форма линии органических радикалов близка к лоренцевой. Причиной ее уширения являются протоны. Ширина  $\Delta B$  зависит от степени делокализации спиновой плотности, т. е. числа

групп С–Н в цепях, по которым перемещается неспаренный электрон [18]. Соответствующее уравнение имеет вид  $n \geq 1 + (\Delta B_0/\Delta B)^2$ , где  $n$  – число групп С–Н в цепях, а  $\Delta B_0 = 2.25$  мТ – величина расщепления, определяемая взаимодействием электрона с протоном на группе С–Н. Судя по ширине линии узкого компонента, число групп С–Н в углеводородных цепях исследуемого антраксолита колеблется от 16 до 80 (табл.2). В спектрах ЭПР, полученных для антраксолита из карбонатных пород, на фоне основной линии органических радикалов ( $g = 2.0024–2.0027$ ) присутствуют дополнительные узкие асимметричные линии центров с  $g = 2.0027$ .



**Рис. 8.** Типичные спектры ЭПР свободных радикалов в антраксолите и их декомпозиция на линии лоренцевой формы.

По характеру полученных спектров ЭПР исследуемый битум может быть сопоставлен с тектоногенной разновидностью высшего антраксолита [2] и с битумными включениями в северотиманских агатах [19].

Как известно, парамагнетизм твердых битумов обусловлен неспаренными электронами в свободных органических радикалах и комплексах переходных металлов [4, 35]. В изученных нами антраксолитах выявлены два типа таких радикалов. Свободные радикалы первого типа, которым в спектрах ЭПР отвечает узкая линия с  $g = 2.0027$  и  $\Delta B = 0.05$  мТ, обнаружены только в антраксолите из карбонатных пород. Они локализованы в поликонденсированных ароматических цепях органических остатков, происхождение которых считается исключительно животным [31, 32]. Свободные радикалы, которым приписываются линии с  $g = 2.0024–2.0027$  и  $\Delta B = 0.25–0.57$  мТ, зарегистрированы во всех локатипах антраксолита. Они принадлежат системе сопряженных углерод–углеродных связей и являются промежуточными продуктами метаморфогенной перестройки молекулярной структуры органических веществ в основном растительного происхождения.

Эксперименты с многоступенчатым нагреванием показали, что в процессе прокаливании антраксолита интенсивность линии органических радикалов в спектре ЭПР изменяется нелинейно, что свидетельствует о соответствующем изменении и их концентрации (табл. 2).

Для антраксолита из карбонатных пород (1-й локатип) установлено, что в ходе нагревания до 350°C интенсивность линии (концентрации) органических радикалов в ЭПР спектрах сначала снижается, достигая минимума при 400–450°C, затем в интервале от 500 до 600°C вновь быстро возрастает, после чего опять резко сокращается практически до нуля при температуре 800°C (рис.9, а). С повышением температуры отжига происходит сильное уширение основной линии органических радикалов с  $g = 2.0024–2.0027$ . Для узкого компонента с  $g = 2.0027$  уширение проявляется в меньшей степени.

Для антраксолита из Павловского месторождения (3-й локатип) наблюдается существенно иная картина. До температуры 310°C интенсивность линии органических радикалов немного возрастает, потом к температуре 450°C снижается, после чего вновь немного растет до температуры 550°C, а затем сокращается практически до нуля при температуре 800°C (рис.9, б).



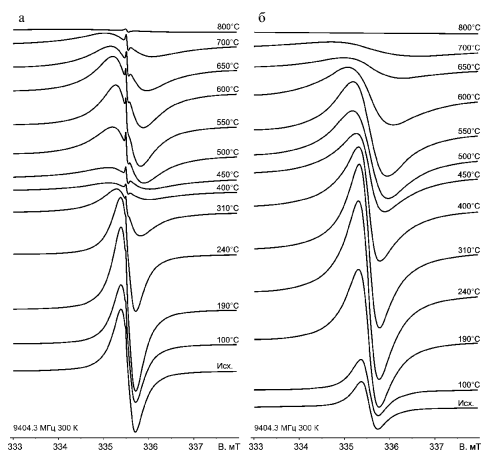
Для антраксолита из рудопоявления Перья (2-й локатип) картина варьирования интенсивности линии органических радикалов при нагревании имеет промежуточный характер.

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР свободных органических радикалов в антраксолите и число (n) групп С–Н в углеводородных цепях

№ п/п	Узкий компонент					Широкий компонент	
	g	ΔB, мТ	n*	C, 10 <sup>19</sup> сп/г	C <sub>T</sub> /C <sub>0</sub> **	g	ΔB, мТ
<b>1, исх.</b> 350°С, 10 мин. 600°С, 10 мин.	2.0026	0.25	80	3.12	–	–	–
	2.0026	0.42	30	11.2	3.6	–	–
	2.0026	0.42	30	18.6	6.0	–	–
<b>2, исх.</b> 350°С, 10 мин. 600°С, 10 миню	2.0025	0.32	50	12.7	–	2.002	1.4
	2.0025	0.57	16	13	1.0	2.003	1.7
	2.0025	0.65	13	46	3.6	–	–
<b>3, исх.</b> 350°С, 10 мин. 600°С, 10 мин.	2.0024	0.57	16	8.46	–	2.003	4.5
	2.0024	0.68	12	12.9	1.5	2.003	2.6
	2.0024	0.86	8	74.1	8.8	–	–
<b>4, исх.</b> 350°С, 10 мин. 600°С, 10 мин.	2.0025	0.38	37	1.95	–	2.001	5.9
	2.0025	0.51	21	9.2	4.7	2.003	2.1
	2.0025	0.81	9	22	11	–	–
<b>5, исх.</b> 350°С, 10 мин. 600°С, 10 мин.	2.0025	0.37	38	1.97	–	2.000	6.7
	2.0027	0.53	19	9.98	5.1	2.003	1.5
	2.0025	0.81	9	20	10	–	–
<b>6, исх.</b> 350°С, 10 мин. 600°С, 10 мин.	2.0027	0.40	33	0.34	–	2.000	5.7
	2.0027	0.44	27	5.9	17	2.002	1.6
	2.0025	0.89	7	16.7	49	–	–
<b>7, исх.</b> 350°С, 10 мин. 600°С, 10 мин.	2.0027	0.40	33	0.33	–	2.001	5.3
	2.0027	0.45	26	6.2	19	2.002	1.5
	2.0025	1.04	6	20	61	–	–

Примечание. \*  $n \geq 1 + (2.25/\Delta B[\text{мТ}])^2$ . \*\* Отношение концентрации радикалов в прогретом образце к ее исходному значению.



**Рис. 9.** Изменение спектров ЭПР свободных радикалов в антраксолите из известняков (а) и из кварц–карбонатных жил на Павловском месторождении (б) в процессе многоступенчатого отжига (с 30 мин. остановками на каждой ступени нагревания).

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что в ходе нагревания новоземельского антраксолита свободные органические радикалы претерпевают как распад, так и восстановление, что уже отмечалось в литературе [2]. В нашем случае последовательность этих явлений оказалась более сложной, а для различных локатипов антраксолита даже противоположной. Однако во всех случаях завершающей стадией нагревания (600–800°C) является полное исчезновение радикалов, что, очевидно, связано с разрушением С–Н связей в процессе термоокислительной деструкции битума.

Можно предполагать, что противоречивая картина изменения спектров ЭПР, выявленная в ходе отжига новоземельского антраксолита, является экспериментальным отражением хорошо известного феномена нелинейного изменения концентрации парамагнитных центров в ходе естественной метаморфизации твердых битумов [24]. Причину возникновения такой «нелинейности» можно объяснить следующим образом. Если процесс углеродизации битумов дошел до завершающей стадии, то отжиг, вероятно, не должен приводить к формированию новых свободных радикалов. Напротив, если процесс углеродизации твердых битумов не завершился, то при их нагревании новые органические радикалы сначала будут образовываться в количестве, обратно пропорциональном степени углеродизации исходного вещества, а затем, при дальнейшем нагревании распадаться, что фактически и происходит при экспериментальном отжиге антраксолита.

Результаты наших исследований показали, что из всех локатипов новоземельского антраксолита именно битум из карбонатных пород за пределами рудных месторождений обнаруживает при нагревании наименьшую тенденцию к новообразованию органических радикалов и, напротив, наиболее резкую и последовательную тенденцию к ее снижению. На основании этого можно предположить, что упомянутый локатип антраксолита характеризуется относительно наиболее высокой степенью естественной метаморфизации, степень которой снижается в направлении от битума из карбонатолитов за пределами рудных объектов к битуму из жил на рудопроявлении Перья и далее к битуму из жил на Павловском месторождении.

Весьма важный результат проведенных исследований состоит также в том, что в исследуемых антраксолитах не было обнаружено признаков ванадил-ионов, часто регистрирующихся в углях [16], обогащенных ванадием нефтях [34] и низко метаморфизованных битумах [27]. Как известно, спектр ЭПР таких ионов представляет собой хорошо разрешенный сикстет линий, совершенно отсутствующих в спектрах изученного нами новоземельского антраксолита.

#### *Библиографический список*

1. Биске Н.С. Результаты рентгено- и термографического изучения графитов Ладожского комплекса // Записки ВМО, 1982. Ч. 111. № 5. С. 598–604.
2. Галеев А.А., Филиппов М.М. Парамагнитные свойства высших антраксолитов // Углерод. Минералогия, геохимия, космохимия. Материалы Международной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С.115–116.
3. Галимов Э.М., Миронов А.Г., Жмодик С.М. Природа углеродизации высокоуглеродизированных пород Восточного Саяна // Геохимия, 2000. № 4. С. 355–360.
4. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М. Парамагнитный резонанс в антраците и других содержащих углерод веществах // Журнал ЭТФ, 1956. № 2. С. 272–276.
5. Голубев Е.А. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Петрозаводск, 2000. С. 106–110
6. Голубев Е.А., Ковалева О.В. Надмолекулярная микро- и наноструктурная упорядоченность в твердых углеродистых веществах // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб: Наука, 2005. С. 232–246.

7. Жмодик С.А., Миронов А.Г., Агафонов Л.В. и др. Углеродизация гипербазитов Восточного Саяна и золото-палладий-платиновая минерализация // Геология и геофизика, 2004. Т. 45. № 2. С. 228-243.
8. Зубков В.С. Мантийная углеводородно–неорганическая модель образования золотых месторождений карлинского типа // Руды и металлы, 2001. № 1. С. 76–82.
9. Зубков В.С., Андреев В.В., Артименко М.В. Гипотеза образования мантийных рудонафтидно–гидротермальных месторождений // Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока. Т. 1. Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2005. СМ. 59–62.
10. Иевлев А.А., Беляев А.А., Петраков А.П. Антраксолит из визейских известняков сланцевой зоны Пай-Хоя // Минералоиды. Сыктывкар, 1989. С. 29.
11. Каленич А.П., Крюков В.Д., Ласточкин А.В. и др. Новое месторождение серебросодержащих свинцово–цинковых руд на архипелаге Новая Земля // Разведка и охрана недр, 2002. № 9. С. 20–23.
12. Каленич А.П., Орго В.В., Соболев Н.Н. и др. Новая Земля и остров Вайгач. Геологическое строение и минералогия. СПб: Изд–во ВНИИ Океангеология, 2004. 174 с.
13. Карпов П.А., Степанов А.Н., Твердова Р.А., Шейкина А.Ф. К вопросу о формировании твердых битумов Тенгизского месторождения // Литология и полезные ископаемые, 2005. № 2. С. 205–214.
14. Карцев А.А. Основы геохимии нефти и газы. М.: Недра, 1987. 279 с.
15. Касаточкин В.И., Золотаревская Э.Ю., Разумова Л.Л. Изменения тонкой структуры ископаемых углей на различных стадиях метаморфизма // Доклады АН СССР, 1951. Т. 79. № 2. С. 315-318.
16. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов–примесей в углях. Ростов-Дон: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. 296 с.
17. Клубов Б.А., Безруков В.М. Антраксолиты Новой Земли // Советская геология, 1992. № 4. С.55-64.
18. Кузина С.И., Демидов С.В., Шилова И.А. и др. Химические процессы образования свободных радикалов в лигно–целлюлезных материалах // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2002. Т. 44. № 8. С. 1286–1294.
19. Лютнев В.П. Структура и спектроскопия халцедона. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 115 с.
20. Силаев В.И. Минералогия и генезис стратиформной сульфидной минерализации. Л.: Наука, 1982. 234 с.
21. Силаев В.И., Хазов А.Ф. Изотопное диспропорционирование карбонатного углерода в процессах гипергенно–экзогенной перегруппировки вещества земной коры. Программы фундаментальных исследований РАН. № 3. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 41 с.
22. Тимонин Н.И. Юдин В.В., Беляев А.А. Палеогеодинамика Пай-Хоя. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 260 с.
23. Томсон И.Н., Полякова О.П., Полохов В.П., Нивин В.А. Условия образования эндогенных «черных сланцев» в Приморье // Геология рудных месторождений, 1993. Т. 35. № 4. С. 344–351.
24. Гуманян Б.П., Артемьев В.Ю. Парамагнитные свойства природных битумов // Тезисы докладов на Междунар. конф. по химии нефтей. Томск, 1991. С. 252–253
25. Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А. и др. Основы генетической классификации битумов. Л.: Недра, 1964. 267 с.
26. Филиппов М.М., Черевко Н.К. Классификационные признаки высших антраксолитов (на примере антраксолитов нижнего протерозоя Карелии) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2003. № 2. С.9–13.
27. Черевко Н.К. Твердые битумы европейского северо–востока России. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 101 с.

28. Черевко Н.К., Филиппов М.М. Высшие антраксолиты // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2004. № 5. С. 5–8.
29. Черевко Н.К., Филиппов М.М., Голубев Е.А. Антраксолиты нефтидного, нефтидо–нефтидного и нефтидного рядов природных битумов // Углерод. Минералогия, геохимия, космохимия. Материалы Международной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 113–115.
30. Юшкин Н.П. Опыт среднемасштабной топоминералогии (Пайхойско–Южноновоземельская минералогическая провинция). Л.: Наука, 1980. 376 с.
31. Bulka G.R., Nizamutdinov N.M., Mukhutdinova N.G. et al. EPR Probes in Sedimentary Rocks: The Feature of Mn 2+ and Free Radicals Distribution in the Permian in Tatarstan // Appl. Magn. Resonance, 1991. V. 2. P. 107–115.
32. Conard J. EPR in fossil carbonaceous minerals. Magnetic Resonance. Introduction, Advanced Topics and Application to Fossil Energy (Petraakis L., and Fraissard J.P., eds). Dordrech: Reidel, 1984. P. 441–459.
33. Franco R.W.A., Pelegrini F., Rossi M. Identification and valuation of paramagnetic radicals in natural dolomites as an indicator of geological events // Phys. Chem. Minerals. 2003 V. 30. P. 39–43.
34. Saraceno A.J., Fanale D.T., Coggeshall N.D. An electron paramagnetic resonance investigation of vanadium in petroleum oils // Analyt. Chem., 1961. V. 33 (4). P. 500–505.
35. Sun J., Jervis R.E. Concentrations and distributions of trace and minor elements in Chinese and Canadian coals ashes // Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference MTAА Modern Trends Activation Analysis (Copenhagen, 23–27 June, 1986). Pt.5. Lausanne: Elsevier Seguoia, Budapest. Akad. Kiado, 1987. P. 89–99.