

УДК 537.635:538.113:548.737:552.578.3

СТРУКТУРНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ХЕЛАТОВ VO^{2+} В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ НЕФТЕЙ И БИТУМОИДОВ ПО СПЕКТРАМ ЭПР**Л.Г. Гилянская¹, Л.С. Борисова², Е.А. Костырева²**¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: lgilinskaya@igm.nsc.ru

²*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила 5 июня 2014 г.**С доработки — 9 июля 2014 г.*

Методом ЭПР изучены металлоорганические комплексы ванадила (VO^{2+}) в генетически разнородных фракциях природных нефтей и битумоидов. Отождествлены фенольные комплексы ванадила, спектр которых является изотропным с параметрами $A_o = 8,82$ мТл, $g_o = 1,996$, в отличие от ранее изученных аксиально-симметричных ванадил-порфириновых с $A_o = 9,46$ мТл, $g_o = 1,976$ ($A_{||} = 16,79$ мТл, $A_{\perp} = 5,78$ мТл, $g_{||} = 1,964$, $g_{\perp} = 1,983$). Одновременное присутствие обоих типов комплексов ванадила в исследуемых образцах приводит к сложному спектру, идентификация которого выполнена с помощью компьютерного моделирования по программе ESR1.

DOI: 10.15372/JSC20150305

Ключевые слова: комплексы ванадил-иона, спектры ЭПР, симуляция наложенных спектров.**ВВЕДЕНИЕ**

Изучение структуры и свойств металлоорганических соединений, всегда имеющих место в осадочных природных образованиях (уголь, нефть, торф, битумы, горючие сланцы), важно практически при анализе сложных геохимических процессов, протекающих в земной коре. Среди ~60 элементов, определенных в природном органическом веществе (ОВ), названных В.И. Вернадским "микроэлементами" (в сумме <1 %), первенство по изученности, значимости и интересу к нему принадлежит ванадию, который выполняет роль биомаркера, так как накопление его связано с биогенными органическими веществами. Несмотря на следовые количества ванадия в ОВ (10^{-1} – 10^{-8} %) он играет важную роль в биохимических процессах в живых организмах и в биосфере. Это определяет постоянный интерес к нему исследователей при анализе природных источников сырья (уголь, нефть, торф) для решения геолого-генетических проблем, а также в биологии, медицине [1–4].

Геохимической особенностью ванадия является его поливалентность — способность пребывать в разных состояниях окисления: V(II), V(III), V(IV) и V(V). В природе V(II) не устойчив, быстро переходит в V(III). V(III) образует катион V^{3+} , характерный для восстановительной среды. V(IV) образует кислородный катион — ванадил VO^{2+} . V(V) существует в окислительной среде, образуя ванадат-анион $[VO_4]^{3-}$. Это такое же проявление различных валентных состояний ванадия, как и для случая железа Fe(II) и Fe(III), каждый со своими геохимическими особенностями.

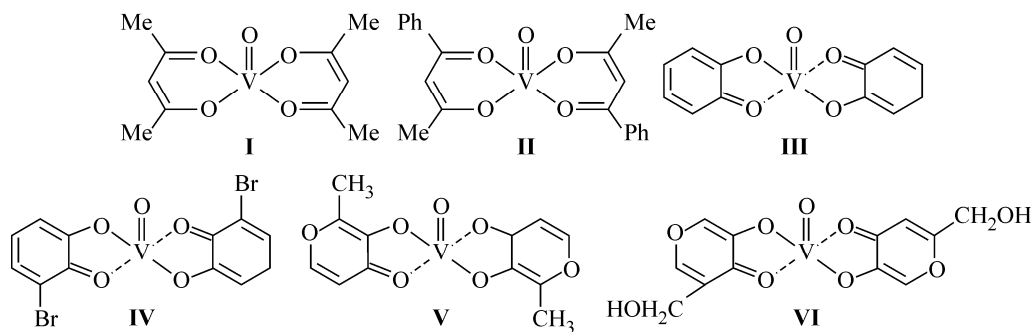


Рис. 1. Комплексы VO^{2+} с кислородными донорами-лигандами (рис. из работы [7])

Ванадил VO^{2+} надежно идентифицируется по спектрам ЭПР ($3d^1$, $S = 1/2$, $J = 7/2$). В нефтях, битумоидах он локализован внутри тетрапирольного кольца, вытеснив оттуда магний (в хлорофилле) или железо (в гемине), формируя устойчивый в литогенезе ванадиевый петропорфирин.

Для объяснения распределения и форм связи металлов с природным органическим веществом используется представление о внутрикомплексных соединениях — хелатах, которые состоят из центрального атома или иона (обычно металла), окруженного радикалами органических молекул, являющихся донорами электронов (лигандами). Если лиганды содержат две или более групп — доноров электронов, то такое сочетание с центральным атомом или ионом представляет структуру, называемую хелатом (клешневидным комплексом), примеры которых представлены на рис. 1 [5]. Комплексы ванадила, хелатные в том числе, по анализу методом ЭПР являются самыми изученными после ионов меди [6, 7]. В природном ОВ концентрированном (нефть) и рассеянном (битумоид) детально описаны спектры ЭПР только ванадилпорфириновых хелатов, несмотря на его разнообразный состав и логическое ожидание образования других вариантов замещения (в нефтях изучено 500 соединений, ~350 из них являются углеводородными [8]).

В многочисленных исследованиях порфириновых комплексов ванадила отмечались особенности спектра ЭПР. 1. Линия $m = +1/2$ имеет "аномальную" интенсивность, что обусловлено эффектом наложения параллельной и перпендикулярной компонент аксиально-симметричного спектра. 2. Отсутствие, а иногда присутствие (но ожидаемого всегда, исходя из позиции ванадила в порфирине) суперсверхтонкого расщепления от четырех атомов азота.

Детальное исследование фракций природных нефтей и битумоидов позволило объяснить неоднозначность проявления суперсверхтонкой структуры (ССТС) от четырех атомов азота в спектрах ЭПР ванадил-порфиринов (ее присутствие или отсутствие). Структура порфириновых комплексов, а именно замещения в метиновых мостиках — второй координационной сфере окружения иона ванадила — определяют наблюдаемую картину по ССТС [9].

3. Воздействием температуры и различных химических растворителей на нефтяные асфальтены авторами работы [10] были получены два типа спектров ЭПР: анизотропный (16 линий), обусловленный связанным с ароматическими слоями асфальтена хелата ванадила и изотропный (8 линий) от "свободных" ионов. Объяснение предложенных моделей сами авторы назвали размышлением ("speculation"); никакого анализа, расчета изотропного спектра сделано не было.

До настоящего времени спектры ЭПР комплексов ванадила, кроме порфириновых, в нефтях не описаны. Однако в некоторых публикациях отмечается присутствие дополнительных, неотожествленных линий в спектре ванадил-порфиринов. Кроме того, количественные оценки показывают, что из общего количества ванадия, присутствующего в исследуемых образцах, только 15—20 % связано с порфиринами [11].

Кроме ванадила в нефти регистрируется свободный органический радикал (СР), представленный в спектре ЭПР одиночной изотропной линией ($S = 1/2$) с неразрешенной сверхтонкой

структурой, возникающей в результате взаимодействия неспаренного электрона, локализованного на разорванной связи углерода, стабилизированного системой ароматических колец, с окружающими протонами, как показано в работе [12].

Величина g -фактора органического радикала чаще всего близка к $g_e = 2,0023$, а ширина линии изменяется в пределах $\Delta H = 0,4—0,7$ мТл для образцов, содержащих ОВ разного состава, обусловленного, в частности, изменениями климата. Второй изменяющейся величиной СР является концентрация — N_x (спин/г), которая является надежным индикатором "зрелости" (maturation) ОВ, его преобразованности под влиянием природных процессов: дегидроксилирования, деметилирования, разрыва алифатических цепей при тепловых колебаниях связей углерод—водород, имеющих место при катагенезе или биодеградаци. Использование этого парамагнитного центра в практических геохимических исследованиях, особенно для керогенов, показано в многочисленных публикациях [13—15].

Таким образом, комплексы ванадия, входящие в состав сложных органических молекул порфиринового типа, и СР являются устойчивыми парамагнитными центрами, изменение концентрации и ширина линий спектров которых отражают геохимическую обстановку образования нефтепроизводящих пород.

Установлено, что ванадил проявляет исключительное сродство к ОВ, образуя форму металлоорганических соединений ванадия двух модификаций. Одна из них ванадил-порфирины, вторая — соединения ванадила с фенольными группами в дериватах лигнина [16, 17], т.е. ванадий способен образовывать соединения двойственной природы с азотным или кислородным донором электронов, порфириновые и фенольные соответственно. В углях образуются высокие концентрации фенольных комплексов с ванадием. Возможность образования таких комплексов доказана химическими исследованиями: изучалось взаимодействие комплексов ванадила с фенолами, имеющими гидроксильные группы в *орто*-положении, а также с серой [1, 17, 18]. Однако, в углях и нефти методом ЭПР они до сих пор не обнаружены.

Природа ОВ в нефтях и битумоидах разная: аквагенная и террагенная. Источником ОВ аквагенного (морского) типа является планктонное и бентосное вещество полимерлипидного состава, а террагенного — высшая наземная растительность [19]. Установлена большая приуроченность ванадия к аквагенному и меньшая к террагенному веществу [1].

Изучение нефтей и битумоидов методом ЭПР показало, что интенсивность "классического" спектра ванадил-порфиринов в генетически различных образцах изменяется от интенсивного до минимального, а иногда до полного отсутствия. Кроме того, в образцах, различающихся генезисом, кроме порфириновых, регистрируются дополнительные линии, а иногда и целиком другой спектр ЭПР комплексов VO^{2+} , более слабый, не изученный до настоящего времени. Анализ вариантов, наблюдаемых в природных образцах, посвящено настоящее сообщение.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучены природные нефти и битумоиды (хлороформенные экстракты органического вещества пород), а также их фракции из нефтепроизводящих пород различных месторождений Западной и Восточной Сибири, природа ОВ которых различная: аквагенная, аквагенно-террагенная и террагенная.

Спектры ЭПР изучены при $T = 77$ К и 260 К на радиоспектрометре Radiopan SE/X 2544 ($\lambda = 3,2$ см, $f_{\text{мод}} = 100$ кГц) с двойным резонатором. В один помещается исследуемый образец, а в другой — эталон MgO с Mn , который позволяет контролировать условия съемки спектра при количественных определениях концентраций наблюдаемых центров, которые проводились с использованием эталона $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Спецификой настоящего исследования являются малые ($0,0030 \pm 0,0n0$ г) навески природных образцов из скважин и их эксклюзивность, что ограничивало любое дополнительное воздействие. По известным методикам [20] выделены четыре фракции: асфальтены, асфальтогеновые кислоты, бензолные и спирто-бензолные смолы, спектры ЭПР которых проанализированы. Изучено более 600 образцов из разных скважин.

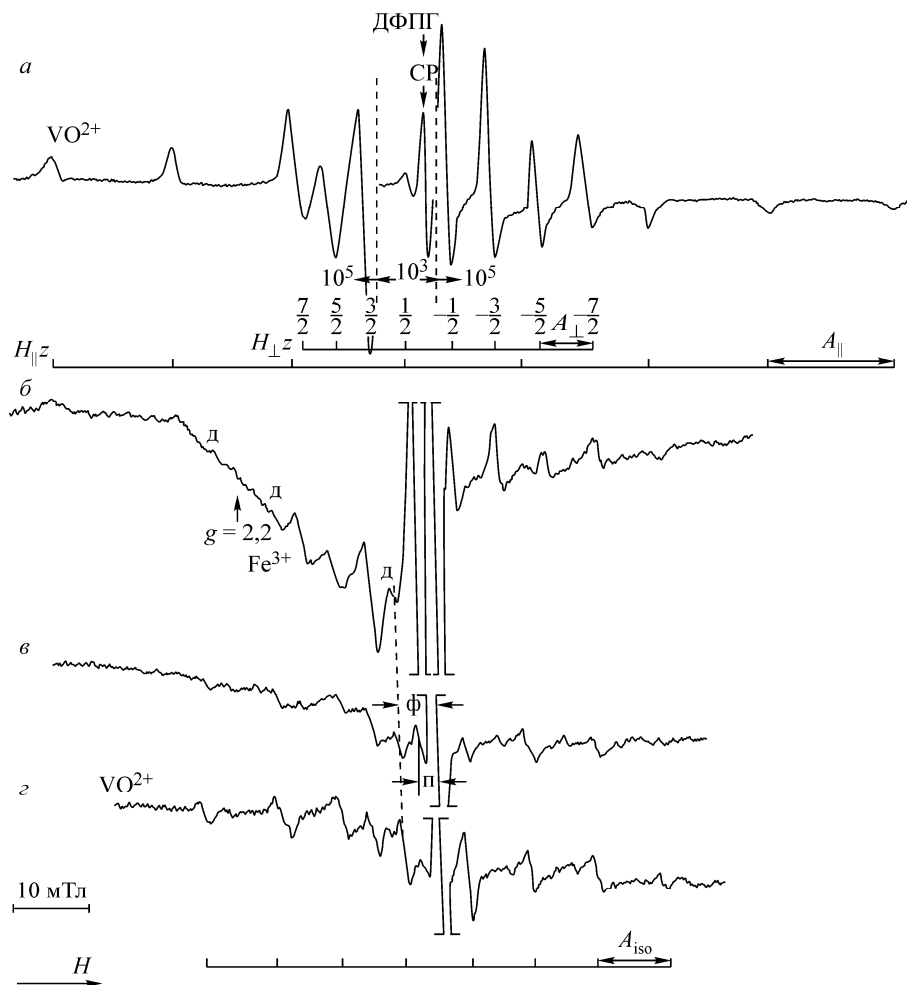


Рис. 2. Спектры ЭПР аквагенных (а), аквагенно-террагенных (б, в) и террагенных (г) нефтей и битумоидов. Анизотропный спектр VO^{2+} и линия СР в асфальтене баженновской свиты; центральный участок спектра записан с меньшим усилением; положение опорного сигнала ДФПГ (дифенилпикрилгидразила) показано стрелкой (а). Спектры VO^{2+} и СР с дополнительными линиями (д) и широкой линией комплексов Fe^{3+} (б); расстояние линии $m = +1/2$ до линии ДФПГ обозначено буквами ф для фенольных и п для порфириновых комплексов VO^{2+} (в). Изотропный спектр со следами анизотропного (г)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в образцах битумоидов и нефтей аквагенного, аквагенно-террагенного и террагенного генезиса. Спектр VO^{2+} (см. рис. 2, а) имеет аксиальную симметрию и состоит из 16 линий сверхтонкой структуры (СТС), соответствующей параллельной и перпендикулярной ориентации магнитных осей комплекса ванадила. Этот спектр ЭПР обусловлен ванадил-порфириновым комплексом.

В образцах аквагенно-террагенного генезиса (см. рис. 2, б, в) интенсивность спектра ванадила уменьшается и, кроме того, появляются дополнительные линии (д), не относящиеся к порфириновым комплексам.

В группе (г) чаще всего порфириновый спектр VO^{2+} очень слабый или отсутствует, но регистрируется другой, изотропный, тоже сравнительно слабый спектр ванадила, который не изменяется с температурой (см. рис. 2, г), одинаковый при 77 К и 290 К. Положение его линий

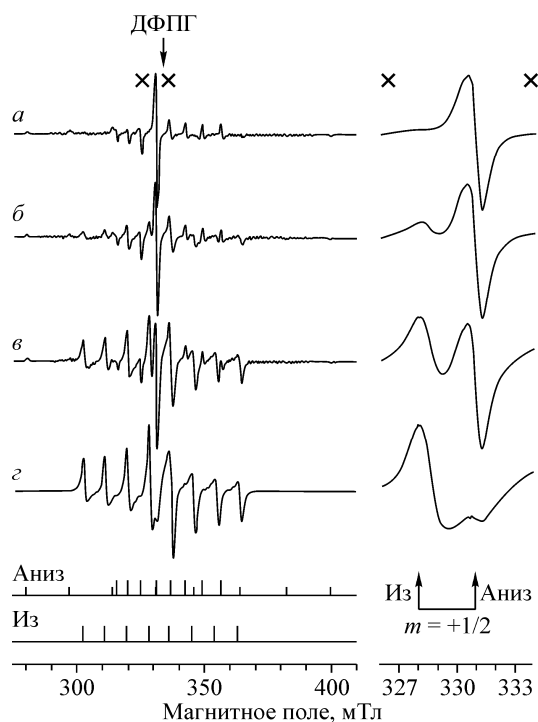


Рис. 3. Симулированные спектры от наложенных комплексов хелатов ванадила VO^{2+} : анизотропного и изотропного. Вклады нормированы к 100 %. Соотношение вкладов анизотропного к изотропному в %: 93:7 (а); 60:40 (б); 30:70 (в); 2:98 (г).

Линия $m = +1/2$ изотропного и анизотропного спектров для этих соотношений представлена на рисунке справа (фрагмент $x-x$ общего спектра)

совпадает с дополнительными линиями д спектров 2, б, в; наиболее отчетливо это видно на линии $m = +1/2$. Ширина линии радикала СР составила $\Delta H = 0,6$ и $0,7$ мТ соответственно для порфиринового и изотропного спектров, что свидетельствует о различиях в составе органического вещества в группах аквагенного и террагенного генезиса. Параметры изотропного спектра оказались равны $A_0 = 8,82$ мТл, $g_0 = 1,996$, а рассчитанные из аксиального спектра для порфириновых комплексов ванадия составили $A_0 = 9,46$ мТл, $g_0 = 1,976$ ($A_{||} = 16,79$ мТл, $A_{\perp} = 5,78$ мТл, $g_{||} = 1,964$, $g_{\perp} = 1,983$ [9]). Заметим, что наиболее отчетливо изотропный

спектр проявляется во фракции асфальтогеновых кислот.

При анализе экспериментальных спектров с двумя комплексами VO^{2+} обратило на себя внимание взаимное положение линий $m = +1/2$. Они надежно разделены и расположены на разном расстоянии от линии ДФПГ (см. рис. 2, б, в). Т.е. положение этих линий от двух комплексов по отношению к g -фактору ДФПГ может играть роль индикатора присутствия комплексов особенно в слабых экспериментальных спектрах, когда проявляется всего одна или две линии.

Для идентификации наблюдаемых экспериментальных спектров было выполнено компьютерное моделирование вариантов сложения двух спектров VO^{2+} , анизотропного и изотропного, с помощью программы ESR1 [21]. Некоторые из рассчитанных вариантов соотношения их интенсивностей (вклады в %) представлены на рис. 3. Из полученной схемы видно, что некоторые линии (пять) изотропного спектра сливаются с линиями анизотропного или очень близки. Две линии ($+7/2$, $+5/2$) в области малых полей в экспериментальных спектрах отчетливы, но могут искажаться и уширяться линией от ионов железа, часто присутствующего в природных образцах. Надежно разделены только линии $m = +1/2$ обоих спектров. На рис. 3, а представлен вариант вкладов (%) 7:93, когда изотропная линия $m = +1/2$ еще слаба, но уже видна на общем спектре. Кроме того, положение перехода $m = +1/2$ рассчитанного изотропного спектра соответствует одной из дополнительных линий (д) в экспериментальном анизотропном спектре порфиринового ванадила. Количество дополнительных линий, проявляющихся в анизотропном спектре, возрастает с увеличением изотропного вклада (см. рис. 3, б, 40:60 %), при этом они имеют примерно равную интенсивность, что вызывает трудность при идентификации. В экспериментальном спектре наблюдается, как правило, высокополевая часть, а в низких полях линии сильно уширены. При дальнейшем увеличении изотропного вклада (70:30 %, см. рис. 3, в) отчетливо проявляется изотропный спектр, но еще с явными следами анизотропного. Этот вариант близок к экспериментальному спектру на рис. 2, в.

Таким образом, компьютерное моделирование помогло разобраться с дополнительными линиями в спектре порфириновых хелатов, что позволило использовать линию изотропного спектра $m = +1/2$ как надежный индикатор присутствия качественно других органических комплексов ванадила, а именно фенольных.

Полученные из спектров ЭПР экспериментальные данные свидетельствуют о том, что комплексы ванадила в образцах аквагенного и террагенного генезиса являются электронно-вырож-

денной системой с сильной электронно-колебательной связью, в которой имеет место инверсионное (туннельное) расщепление. Реализуются два случая взаимодействия колебательных движений ядер и электронов в комплексах ванадила, которые определяются соотношением между величиной кванта колебаний ($h\nu$) и глубиной минимума (ΔE) адиабатического потенциала: $\Delta E > h\nu$ (*a*) и $\Delta E < h\nu$ (*b*) [22]. Спектры порфириновых комплексов ванадила в аквагенном ОВ соответствуют случаю (*a*), а фенольных в террагенном ОВ — случаю (*b*).

Варианту $\Delta E > h\nu$ соответствует наличие глубоких минимумов адиабатического потенциала, каждый из которых коррелирует с квазистационарным состоянием системы.

Туннелирование происходит тем реже, чем глубже ямы. Такое состояние называют статическим эффектом Яна—Теллера. Регистрируется анизотропный спектр ЭПР.

В случае $\Delta E < h\nu$ минимумы адиабатического потенциала мелкие, электронные и ядерные движения разделить нельзя. Между ними возникает особого рода связь, соответствующая так называемым вибранным состояниям [23]. Перескоки между минимумами происходят часто и быстро. Парамагнитная релаксация при высокой температуре, обусловленная взаимодействием с колебаниями решетки, протекает быстро, и наблюдается изотропный спектр ЭПР. Рассматриваемый в настоящей работе спектр остается изотропным и при температуре 77 К, т.е. для наблюдения туннелирования (динамический эффект Яна—Теллера) нужны более низкие (возможно гелиевые) температуры.

Полученные методом ЭПР результаты соответствуют генезису рассматриваемых групп, что подтверждено анализами образцов из конкретных месторождений (~600 образцов) и частично опубликовано с детальными геологическими данными, характеристикой ОВ и генезиса в том числе [24, 25].

ОВ осадков и пород образуется из растений и животных, состоящих из протеинов, липидов, углеводов, пигментов и лигнинов (табл. 1, 2). Эти вещества представляют сложные соединения, которые в процессах диагенеза, катагенеза и метаморфизма претерпевают существенные преобразования, что в конечном итоге приводит к образованию угля, нефти (рис. 4, 5).

Т а б л и ц а 1

Средний химический состав основных компонентов живой материи

Вещество	Элементный состав, вес. %				
	С	Н	S	N	O
Углеводы	44	6	—	—	50
Лигнин	63	5	0,1	0,3	31,6
Белки	53	7	1	17	22
Липиды	76	12	—	—	12
Нефть	85	13	1	0,5	0,5

Т а б л и ц а 2

Состав живого вещества

Вещество	Содержание основных веществ, вес. %			
	Белки	Углеводы	Липиды	Лигнин
Растения				
Еловая древесина	1	66	4	29
Листья дуба	6	52	5	37
Иглы обыкновенной сосны	8	47	28	17
Фитопланктон	23	66	11	0
Диатомовые	29	63	8	0
Споры	8	42	50	0
Животные				
Зоопланктон (смесь различных видов)	60	22	18	0
Копеподы	65	25	10	0
Устрицы	55	33	12	0
Высшие беспозвоночные	70	20	10	0

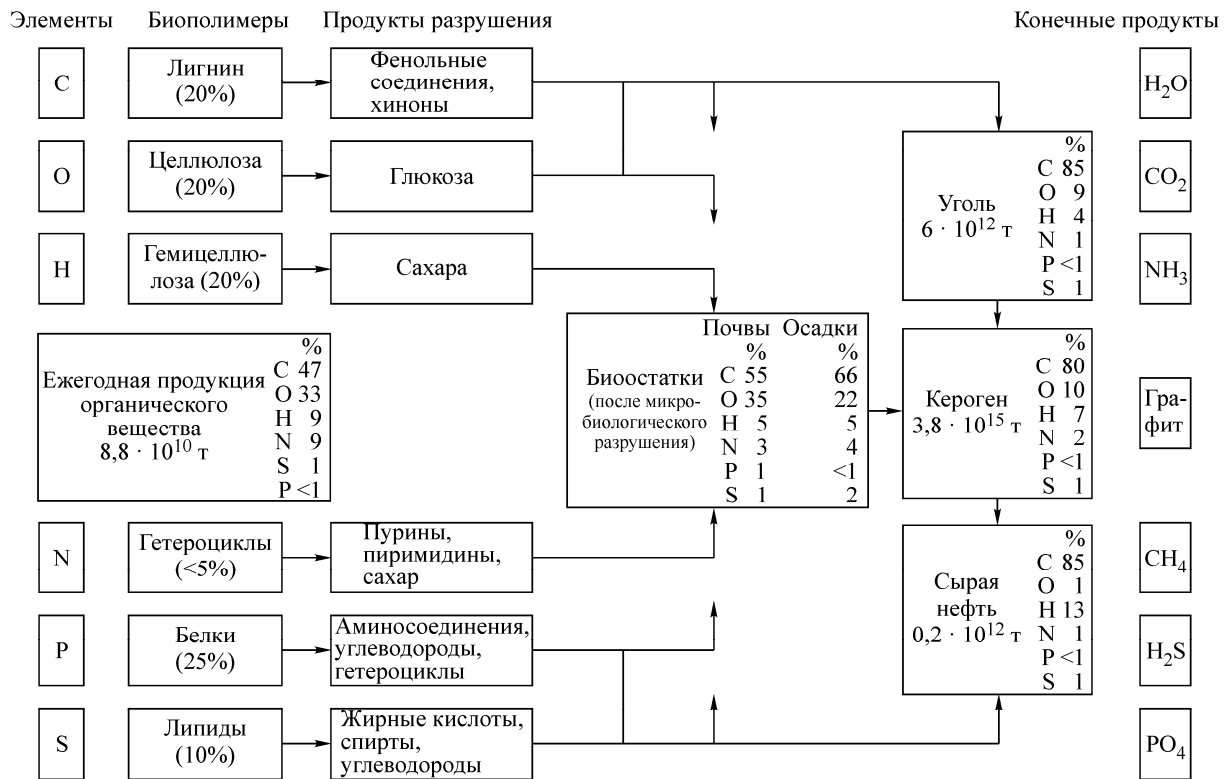


Рис. 4. Схема образования керогена, угля, нефти из биохимических соединений (рис. из работы [27])

Биомасса организмов Земли на континенте и в океане различается. На континенте ее составляют (% вес.) зеленые растения — 99,2 и 0,8 живые организмы (микроорганизмы в том числе), а в океане — 6,3 и 93,7 соответственно. В морской воде живые организмы — асцидии и голотурии обогащены ванадием. Выделенные центрифугированием кровяные клетки *Ascidia nigra* содержат 1,45 % ванадия [26, Ciereszko, 1963]. В самой морской воде ванадия мало

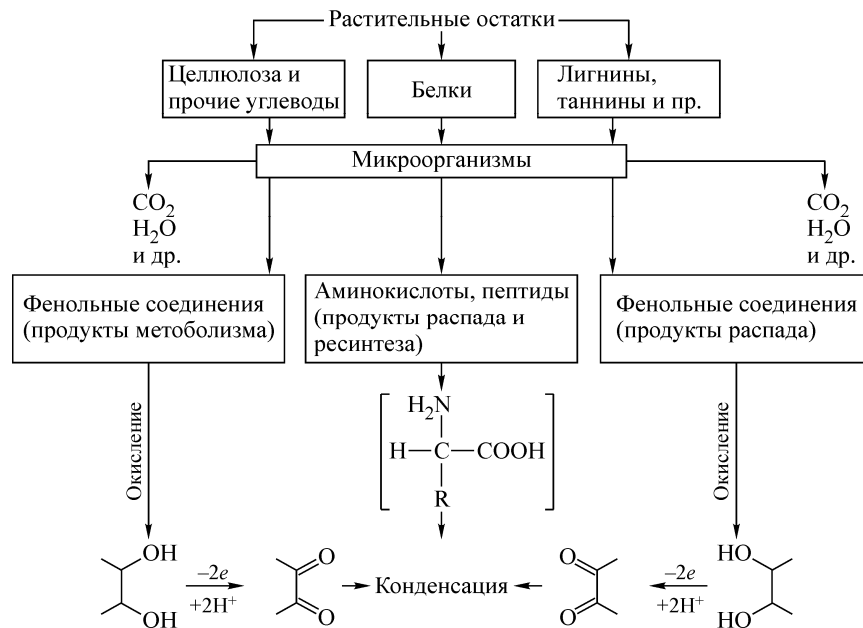


Рис. 5. Схема образования гуминовых кислот (рис. из работы [29])

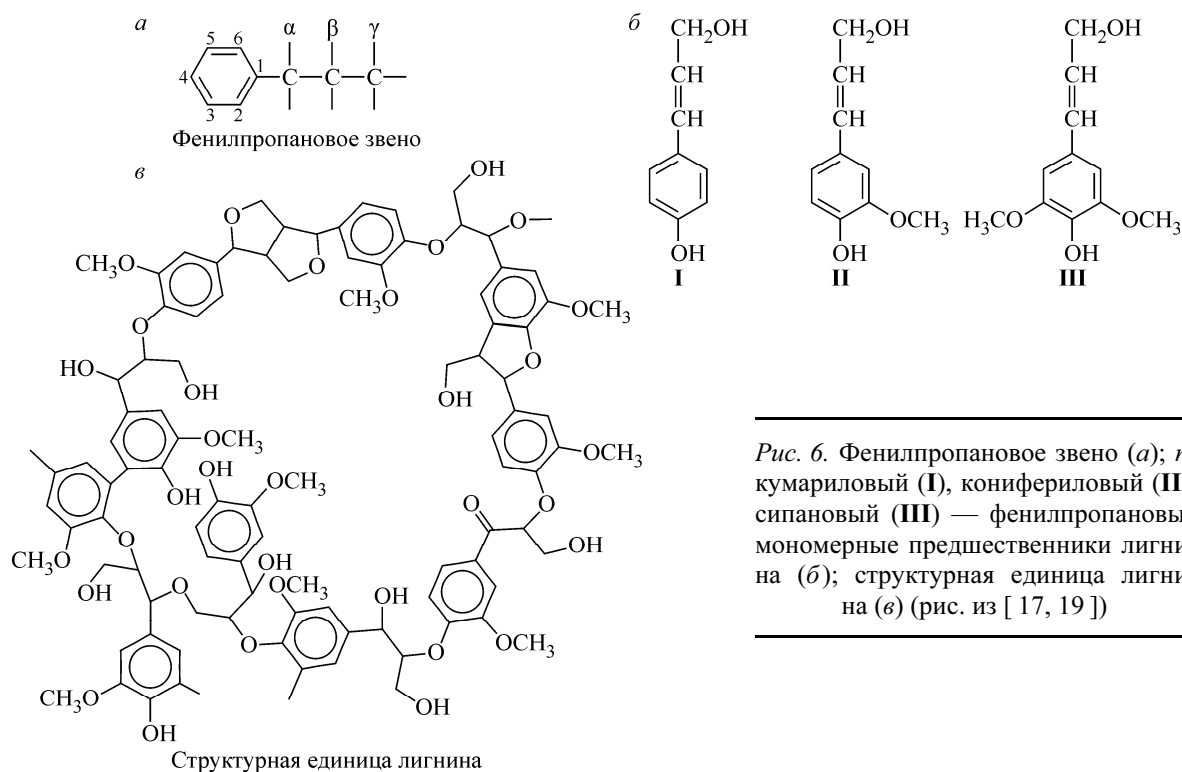


Рис. 6. Фенилпропановое звено (а); *n*-кумарильный (I), кониферильный (II), сипановый (III) — фенилпропановые мономерные предшественники лигнина (б); структурная единица лигнина (в) (рис. из [17, 19])

(1,5 р.р.б.), а в крови морских организмов 280 000 р.р.б.[2]. В крови асцидий ванадий находится в форме аниона ванадий-протеида — гемованадина, а после их гибели замещает железо в гемине или магний в хлорофилле, образуя ванадиевый петропорфирин, который наследуется ОВ, нефтями и их дериватами — твердыми битумами.

В живом веществе Земли ванадия существенно меньше: (вес%) $n \cdot 10^{-4}$, в почве — $1 \cdot 10^{-2}$. В террагенном ОВ, образованном из наземных растений, ванадия мало. Основу террагенного ОВ составляет лигнин, который в процессе диагенеза разлагается на дериваты, среди которых фенольные группы как источник кислорода представляют основу для хелатных комплексов ванадила.

Лигнину принадлежит особо важное место среди фенольных соединений, участвующих в природных процессах. Высокополимерное соединение—лигнин отличается разнообразием в строении (рис. 6). Структурными мономерами лигнина являются фенилпропановые звенья, состоящие из метоксилированного и гидроксильного ароматического ядра и боковой пропановой цепочки, несущей различные функциональные группы, содержащие кислород (см. рис. 6, а). Наиболее характерными функциональными группами лигнина являются метоксильные, а важной реакционноспособной группой лигнина, определяющей его свойства, является фенольный гидроксил. Фенилпропановыми мономерными предшественниками лигнина являются три спирта, различающиеся содержанием метоксильных групп в ароматическом кольце (см. рис. 6, б): *n*-кумарильный (I), кониферильный (II) и сипановый (III). Структурные единицы трех типов составляют основу лигнинов всех растений, но их соотношение различно. Лигнин содержит (% вес.) С 63,84, Н 6,04, О 29,68, ОСН₃ 15,75. При относительно простом и малом наборе исходных мономеров макромолекула лигнина характеризуется чрезвычайной сложностью химической структуры, что обусловлено разнообразием связей между мономерами и нерегулярностью их чередования (см. рис. 6, в).

Благодаря ароматической структуре лигнин устойчив к воздействию большинства микроорганизмов. Характерные свойства макромолекул лигнина — наличие гидроксильных групп в *орто*-положении (после деметоксилирования) и склонность к процессам конденсации. Изучена важная роль лигнина в концентрации таких элементов, как уран, ванадий, германий и дру-

гих в различных природных образованиях. Это активный комплексообразователь многих элементов с такими лигандами, как кислород или азот. Детали этих геохимических исследований приведены в монографиях [1, 17].

Полученные результаты позволяют методом ЭПР определять в исследуемом объекте (нефть, битумоиды) присутствие углеводородов морского и (или) наземного ОВ, характеризующих генезис. Анализ образцов по скважинам (глубины 2600—4500 м) позволил отчетливо выявлять по спектрам ЭПР порфириновых и фенольных комплексов VO^{2+} прослой разных генотипов ОВ в случае их присутствия, т.е. практически характеризовать течение (ход) процесса образования вещества — равномерное (монотонное) или прерывистое (изменяющееся), например, в результате процессов апвеллинга (и других) за время всего геологического периода, как правило, весьма длительного (миллионы лет).

Несмотря на малую интенсивность спектра фенольных комплексов ванадия в большинстве случаев по изложенной выше причине линия $m = +1/2$ изотропного спектра всегда отчетливо регистрируется даже на фоне интенсивного порфиринового, так как она не перекрывается аналогичной порфириновой линией и находится на другом (большем) расстоянии от линии ДФПГ, как показано на рис. 2, в.

Таким образом, в результате выполненного исследования появилась возможность различать порфириновые и фенольные комплексы VO^{2+} , т.е. надежно определять генетическую принадлежность исследуемого объекта (тип ОВ) по спектру ЭПР.

Принимая во внимание изученные особенности спектра ЭПР фенольных комплексов (симметрию, температурное поведение, генетическую привязку), можно ожидать, что полная структура фенольных хелатов VO^{2+} с кислородными донорами-лигандами окажется сложнее тех, что приведены на рис. 1, также изученных методом ЭПР [28].

Полагаем, что дальнейшие исследования, возможно, позволят конкретизировать полную структуру фенольных комплексов ванадия несмотря на малую интенсивность их спектров ЭПР.

ВЫВОДЫ

Анализ методом ЭПР генетически разнородных нефтей и битумоидов показал присутствие в них двух типов хелатов ванадила: порфириновых с азотными донорами-лигандами, характерных для аквагенных (морских) образований, и фенольных с кислородными донорами-лигандами, отмеченных в террагенных разностях. Одновременное присутствие тех и других металлоорганических комплексов ванадия в спектре ЭПР является индикатором изменений в течение геологического процесса образования изучаемого конкретного объекта, в результате которых проявляются две группы углеводородов — морского и наземного ОВ. Идентифицированный спектр ЭПР фенольных комплексов ванадила является изотропным с параметрами: $A_0 = 8,82$ мТл, $g_0 = 1,996$ в отличие от аксиально-симметричных порфириновых с $A_0 = 9,46$ мТл, $g_0 = 1,976$. Компьютерное моделирование позволило изучить варианты соотношений двух наложенных спектров от различных хелатов ванадила — порфириновых и фенольных, что способствует правильной идентификации экспериментальных спектров природных нефтей и битумоидов.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам ИК СО РАН А.А. Шубину и Г.М. Жидомирову за предоставленную для использования программу ESR1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. — М.: Наука, 1964.
2. Frausto da Silva J.J.R., Williams R.J.P. The biological chemistry of the elements: The inorganic chemistry of life. — Oxford University Press, 2001.
3. Ноздрюхина Л.П. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. — М.: Наука, 1971.
4. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, патология. — М.: Медицина, 1991.

5. *Келлер И.Д.* Основы химического выветривания. Сб. Геохимия литогенеза. – М.: ИЛ, 1963.
6. *Куска Х., Роджерс М.* ЭПР комплексов переходных металлов. – М.: Мир, 1970.
7. *Stewart C.P., Porte A.L.* // J. Chem. Soc. A. – 1972. – P. 1661.
8. *Браунлоу А.Х.* Геохимия. – М.: Недра, 1984.
9. *Гилинская Л.Г.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 2. – С. 259.
10. *Тунан Е.С., Yen T.F.* // Fuel. – 1969. – **XLVIII**. – P. 191.
11. *Насиров Р.Н.* Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. – М.: Недра, 1993.
12. *Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н.* Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука, 1995.
13. *Arzenshtat Z., Pinsky I., Spiro B.* // Org. Geochem. – 1986. – **9**, N 6. – P. 321.
14. *Bakr M., Akiyama M., Sanada Y., Yokono T.* // Org. Geochem. – 1988. – **12**, N 1. – P. 29.
15. *Nansheng Q., Jiyang W.* // Org. Geochem. – 1998. – **28**, N 1/2. – P. 77.
16. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Ванадий в углях. – Сыктывкар: КНЦ УрО РАН, 2004.
17. *Манская С.М., Кодина Л.А.* Геохимия лигнина. – М.: Наука, 1975.
18. *Шнайдерман С.Я.* // Укр. хим. журн. – 1960. – **XXVI**, № 5. – С. 653.
19. *Хант Дж.* Геохимия и геология нефти и газа. – М.: Мир, 1982.
20. *Конторович А.Э.* Современные методы анализа в органической геохимии. Труды СНИИГИМС; вып. 166. – Новосибирск, 1973. – С. 4.
21. *Шубин А.А., Жидомиров Г.М.* // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 1. – С. 67.
22. *Берсукер И.Б.* Строение и свойства координационных соединений. – Л.: Химия, 1971.
23. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных металлов. – Т. 2. – М.: Мир, 1973.
24. *Конторович А.Э., Данилова В.П., Костырева Е.А. и др.* // Геология и геофизика. – 2000. – **41**, № 4. – С. 459.
25. *Конторович А.Э., Ефимов А.С., Кригин В.А. и др.* // Геология и геофизика. – 2000. – **41**, № 12. – С. 1615.
26. *Cieresko L.S., Cieresko E.M., Harris E.R., Lane C.A.* // Compar. Biochem. Physiol. – 1963. – **8**. – P. 137.
27. *Degens E.T., Matheja J.* // J. Brit. Interplanet. Soc. – 1968. – **21**. – P. 52.
28. *Маров И.Н., Костромина Н.А.* ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. – М.: Наука, 1979.
29. *Кононова М.М.* Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. – М.: Изд-во АН СССР, 1963.