

УДК 553.985

ОСОБЕННОСТИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА АСФАЛЬТИТОВ СПИРИДОНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ТАТАРСТАН) И ПРИРОДНОГО БИТУМНОГО ОЗЕРА “ПИЧ-ЛЕЙК” (ТРИНИДАД И ТОБАГО)

© 2016 г. Г. П. Каюкова^{1,2}, Б. В. Успенский², И. М. Абдрафикова^{2,3}, Р. З. Мусин¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

²Казанский (Приволжский) федеральный университет

³Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: kayukova@iopc.ru

Поступила в редакцию 18.02.2015 г.

Проведены сравнительные исследования состава природных асфальтитов из поверхностных отложений нефтегазоносных территорий республик: Татарстан и Тринидад и Тобаго. Выявлены отличительные особенности их компонентного, структурно-группового и углеводородного состава, а также фракционного и структурно-группового состава их асфальтенов. Показано, что в межслоевом пространстве асфальтенов – дисперсной фазе содержится часть дисперсионной среды, состав которой сохраняет информацию о природе происхождения асфальтитов, обусловленной восходящими потоками глубинной парафиновой нефти, и претерпевающей в ходе миграции и последующих преобразованиях, как гидротермальное, так и бактериальное воздействие.

Ключевые слова: асфальтиты, асфальтены, структурно-групповой состав, отложения нефтегазоносных территорий.

DOI: 10.7868/S0028242116040080

В пермских отложениях на территории Татарстана, наряду с месторождениями тяжелых высоковязких нефтей, широко развиты залежи битуминозных пород, в отдельных районах, содержащие вязкие, полувязкие и твердые битумы – асфальты и асфальтиты [1–3]. В районах выходов битуминозных пород на поверхность или вблизи их был открыт ряд промышленных залежей и месторождений нефтей в нижележащих каменноугольных и девонских отложениях. Залежи битумов на данной территории представляют собой разрушенные нефтяные и процессы их образования связывают с генерацией нефтей в более древних толщах палеозоя [1, 2]. Разломные зоны пород фундамента и осадочного чехла служили путями миграции углеводородных флюидов из глубоких горизонтов палеозоя, где они находились под большим давлением, в поверхностные отложения осадочной толщи; под воздействием вторичных процессов залежи нефти разрушались с образованием битумов различных по составу и фазовому состоянию, что затушевывало их генетическую связь с первичными источниками генерации и дает основание в ряде случаев полагать об их первичном залегании в тех или иных отложениях. Поэтому выяснение природных факторов и процессов, приводящих к формированию битум-

ных скоплений в поверхностных отложениях осадочной толщи на территории Татарстана, а также в связи с идеей подпитки разрабатываемых месторождений, представляется важной и актуальной фундаментальной задачей, от решения которой зависит оценка перспектив нефтеносности осадочных и глубинных толщ данной территории. Кроме того, снижение прироста запасов легкой нефти во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и в России, вызывает необходимость вовлечения в промышленный оборот альтернативных источников углеводородного сырья, к которым, в первую очередь, относят тяжелые нефти и природные битумы [2].

В плане изучения природы твердых асфальтитов, залегающих в верхней части осадочной толщи территории Татарстана представляло интерес провести сравнительное исследование состава асфальтита Спиридоновского месторождения [1] с похожим интересным объектом, известным по всему миру – асфальтитом из битумного озера “Пич-Лейк” (Тринидад и Тобаго), площадь около 40 га, глубина около 80 м), происхождение которого связывают с глубинным источником генерации углеводородов [4–7]. По имеющейся информации это уникальное месторождение, состоящее

из высококачественного природного асфальта, имеющего выход на дневную поверхность, запасы которого оцениваются в млн т, десятки тыс. из которых добываются каждый год. При текущем уровне добычи озеро будет являться возобновляемым источником асфальта на протяжении 400 лет. Относительно его происхождения известно [5, 6], что впадина, на которой образовалось озеро, некогда была кратером вулкана и до сих пор соединена с его жерлом. Именно оттуда на поверхность поднимается нефть, которая по мере своего продвижения вверх теряет часть своих летучих веществ, постепенно превращаясь в асфальт.

Битуминозные породы Спиридоновского месторождения с битумонасыщением от 1.4 до 8.4%, по усредненным данным – 4.5%, залегают на глубинах до 30 м в приповерхностных отложениях пермской системы [1], имеющих выход на дневную поверхность. Основную часть продуктивной толщи слагают песчаники, мощность которых изменяется от 4.5 до 15.2 м, составляя в среднем 8.9 м. Проведенные ранее исследования показали [1], что данный асфальтит по методике Ал. А. Петрова по данным ГЖХ-анализа может быть классифицирован как нефть двух типов А¹ и Б¹, т.к. в его составе, наряду с высокой концентрацией гопанов, в заметных количествах присутствуют нормальные и изопреноидные алканы, относительное распределение которых в области температур кипения 200–350°C повторяет распределение этих углеводородов в легких парафинистых нефтях типа А¹ девонских отложений. Это дает основание полагать, что либо в составе асфальтита остаточных углеводородов исходной миграционной нефти из нижележащих продуктивных толщ в запечатанном виде сохранились продукты ее преобразования, либо имел место подток легкой нефти в битумсодержащие породы в более позднее время.

Второй аспект сравнительного исследования составов данных асфальтитов – возможность оценить спиридоновский асфальтит в плане перспективного сырья для производства дорожных битумов. На Спиридоновском месторождении проводилась опытная карьерная разработка с извлечением битуминозного песка, используемого в основном в дорожном строительстве, и дороги, сделанные с его применением, много лет находятся в хорошем состоянии. Показано [8], что асфальтит Спиридоновского месторождения, с высоким содержанием асфальтенов (до 68%), стабилизированных в течение многих млн лет, при использовании в качестве дисперсного наполнителя улучшает свойства дорожных битумов и позволяет структурировать остатки тяжелых нефтей до товарных битумов требуемых марок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы битуминозных пород экстрагировали в аппарате Сокслета смесью растворителей: бензол–изопропиловый спирт–хлороформ, взятых в равных долях. Выход битума из пород Спиридоновского месторождения составлял 2.64%, а из пород битумного озера Пич-Лейк 61.04%. Следует отметить, что проба битума “Пич-Лейк” отобрана с поверхности прибрежной части битумного озера, вблизи поселка Ла-Бреа сотрудниками ЦНИИГеолнеруд г. Казани для изучения и сопоставления свойств дорожных битумов; проба представляла собой усредненную навеску природного не переработанного битума.

Экстракты из пород исследовали методами жидкостно-адсорбционной хроматографии, ИК-Фурье спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии. Определение компонентного состава жидких продуктов проводили методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК с выделением углеводородной части и двух групп смол: бензольных и спирто-бензольных. Перед адсорбционным разделением из них по стандартной методике были осаждены асфальтены. Для дальнейших более глубоких исследований асфальтенов сольвентной экстракцией с использованием индивидуальных растворителей: гептана и толуола проведено их фракционирование на три фракции: А – гептановую, Б – толуольную и В – нерастворимую в толуоле [9, 10].

Элементный состав асфальтенов определяли методом сжигания на полуавтоматическом С,Н,Н-анализаторе марки СНН-3.

Определение структурно-группового состава асфальтенов проводили на ИК-спектрофотометре Vector 22 (Bruker) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Образцы для анализа готовили прессованием смеси тонко растертых порошков асфальтенов и оптически чистого КВг. ИК-спектры поглощения сравнивали по оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения, характерных для колебаний парафиновых структур при 720 см⁻¹ (метиленовые группы СН₂>4), 1380 и 1465 см⁻¹ (метиленовые СН₂ и метиленовые СН₂СН₃-группы); ароматических структур при 1600 см⁻¹ (С=С-связи); кислородсодержащих соединений: при 1710 (карбонильные С=О-группы в кислотах), 1740 (карбоксильные группы СОО⁻ в сложных эфирах) и при 1030 см⁻¹ (сульфоксидные S=О-группы).

Состав углеводородных фракций (масел) исследованных битумов и гептановых экстрактов (фракция А) из асфальтенов исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия). Энергия, ионизирующих электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов 280°C. Ис-

Таблица 1. Общая характеристика и компонентный состав асфальтитов

Объект, асфальтит	Плотность, г/см ³ , при 20°С	S _{общ.} , мас. %	Компонентный состав, мас. %				
			УВ	СБ	ССБ	Σ смол	Асф.
Спиридоновский	1.0955	4.86	8.7	3.3	27.3	30.6	60.7
“Пич-Лейк”	1.0268	6.01	23.3	18.6	15.9	34.5	42.2

УВ – углеводороды; СБ – смолы бензолные; ССБ – смолы спирто-бензолные; Асф. – асфальтены.

пользовали капиллярную колонку длиной 50 м, диаметром 0.32 мм. Толщина слоя неподвижной фазы ID-BP5X (аналог DB-5MS) 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий. Обработку масс-спектральных данных проводили с использованием программы “Xcalibur”. Хроматографирование осуществляли в режиме линейного программирования температуры: от 60 до 280°С со скоростью подъема температуры 10°С/мин. Масс-спектрометрическую регистрацию проводили по полному ионному току (ТIC), а также в режиме селективного мониторинга с записью масс-фрагментограмм по характеристичным ионам m/z 71 (*n*-алканы), m/z 191, 177 (гопаны) и m/z 217, 218 (стераны). При обработке полученных результатов пользовались системой TurboChrom/Geochemistry Navigator. Идентификацию углеводородов выполняли с использованием литературных и библиотечных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные битумы отличаются по свойствам и компонентным составам (табл. 1). Спиридоновский битум с плотностью 1.0955 г/см³ и содержанием серы 4.85% из-за низкого содержания масел (8.7%) и высокого содержания асфальтенов (60.7%) представляет собой хрупкий аморфный материал черного цвета. Содержание спирто-бензолных смол в асфальтите в восемь раз больше содержания смол бензолных (27.3 против 3.3%), содержание последних крайне низкое.

В асфальтите из озера Пич-Лейк с несколько меньшей плотностью – 1.0268 содержание масел более чем в два раза выше (23.3 против 8.7%) и, следовательно, ниже содержание смолисто-асфальтеновых компонентов. Суммарное содержание смол близко к их содержанию в спиридоновском асфальтите, но в отличие от него, смолы бензолные (18.6%) преобладают над смолами спирто-бензолными (15.9%), что характерно для нефтей терригенно-карбонатных фаций глубинных горизонтов [2]. Содержание асфальтенов заметно ниже, но также достаточно высокое (42.2%). Содержание масел в данном образце битума (меньше 25%) позволило по В.А. Успенскому [3] отнести его к классу асфальтитов.

По данным ГХ-МС-анализа наблюдаются специфические различия в углеводородном составе исследованных битумов (рис. 1). Хроматограмма углеводородной фракции (масел) асфальтита Пич-Лейк по общему ионному току в области элюирования *n*-алканов средней молекулярной массы представляет высокий “нафтенный горб” (рис. 1а и б). Такая картина характерна для биогенных нефтей стадий Б² и Б¹, когда значительное количество *n*-алканов разрушено в процессе микробной деструкции [11], вследствие чего в их составе увеличено содержание изомерных нафтенных структур. В спиридоновском асфальтите в аналогичной области хроматограммы (рис. 1в) присутствуют также невысокие пики плохо идентифицируемых углеводородов. Однако в высокомолекулярной области (выше С₂₈) видны четкие высокие пики пентациклических гопанов состава С₂₇–С₃₅. Специфические различия в составе и распределении биомаркеров асфальтитов более наглядно выявляются из их масс-фрагментограмм по характерным ионам: m/z 71 (алканы), 217 (стераны) и 191 (тритерпаны) [12]. Отличительной особенностью ММР распределения *n*-алканов (m/z 71) в битуме Пич-Лейк является преобладание гомологов с четным числом атомов углерода (рис. 1б). Низкие значения отношения пристан/фитан (менее 0.83), преобладание четных гомологов во всех интервалах ММР *n*-алканов могут отражать резко восстановительные условия накопления органического материала морского генезиса карбонатных фаций и незрелость битума [11, 13].

С другой стороны, имеются данные [14], что в органическом веществе (ОВ) гидротермальных пород и флюидов в распределении *n*-алканов ярко выражены максимумы четных низкомолекулярных алканов состава С₁₂–С₁₆, подобно тому, как это имеет место в составе битума Пич-Лейк. По мнению авторов вышеуказанной работы, преобладание четных *n*-алканов обусловлено микробиологической природой ОВ, являющегося продуктом метаболизма сообщества термофильных микроорганизмов, предположительно из группы археобактерий, наличие которых характерно для

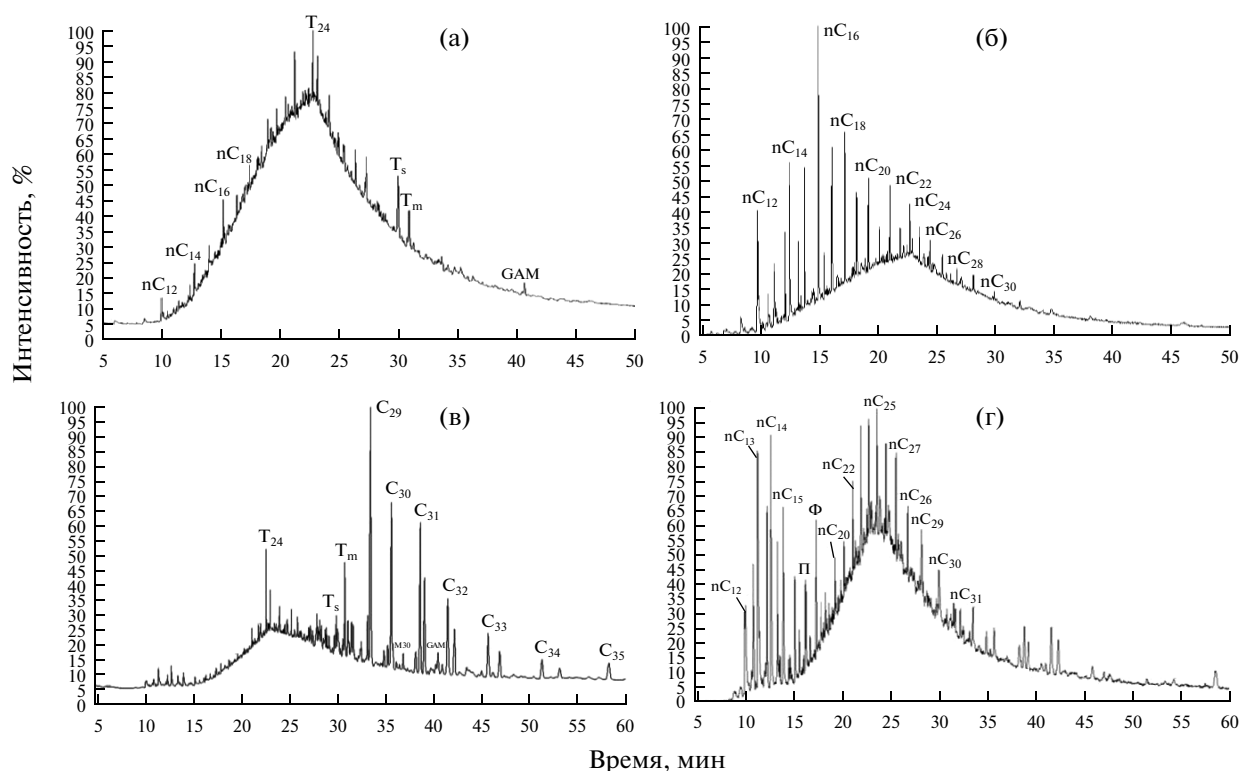


Рис. 1. Хроматограммы по ТИС и масс-фрагментограммы алканов по m/z 71, соответственно: а, б – асфальтита из битумного оз. “Пич-Лейк”; в, г – спиридоновского асфальтита.

гидротермальных полей в океане. При этом отсутствие высокомолекулярных *n*-алканов не исключает возможность их преобразования в условиях низкотемпературного катализа в подповерхностных условиях. По мнению автора работы [15], образование легколетучей углеводородной составляющей нефти за счет деструкции высокомолекулярных компонентов может происходить не только в диа- и катагенезе, но и в потоке глубинных сверхкритических флюидов, основными компонентами которых являются метан, углекислый газ, вода, водород. Учитывая особенности состава асфальтита из битумного озера Пич-Лейк, можно полагать о влиянии на его состав глубинных гидротермальных флюидов.

Для спиридоновского асфальтита характерен бимодальный характер распределения *n*-алканов (рис. 1 г) с двумя максимумами: один – при C_{14} в области элюирования *n*-алканов состава C_{12} – C_{20} , другой – при C_{25} сдвинут в высокомолекулярную область. Это может быть результатом: либо более позднего подтока легких углеводородных флюидов в уже сформированную битумную залежь, либо результатом сохранения легких углеводородов исходной нефти в процессе формирования и запечатывании битумной залежи. Фиксируются признаки биодegradации, о чем свидетельствует уменьшение содержания *n*-алканов в исследуе-

мой фракции на фоне увеличения концентрации изопреноидных алканов, в частности, пристана и фитана. Тем не менее, проявляется связь углеводородного состава спиридоновского битума, как и битума Пич-Лейк, с глубинными углеводородными флюидами. Значения отношения пристан/фитан в том и другом битуме менее 1, что характеризует сходные окислительно-восстановительные фациальные условия формирования их углеводородного состава, характеризующиеся восстановительными обстановками, но дальше пути их генезиса, по-видимому, различаются. Спиридоновский битум, как можно полагать, не подвергался высокотемпературным гидротермальным воздействиям, т.к. на территории Татарстана имели место в основном низкотемпературные гидротермальные процессы, что установлено при исследовании пород фундамента [2]. Это подтверждается составом продуктов его гидротермальных превращений, полученных в условиях лабораторных экспериментов при температуре 360°C в присутствии водной фазы в восстановительной среде [16, 17]. В их составе присутствовали *n*-алканы и *n*-алкены с преобладающим содержанием гомологов с четным числом атомов углерода, при этом и высокомолекулярные биомаркеры (стераны и терпаны) были частично подвергнуты термической деструкции.

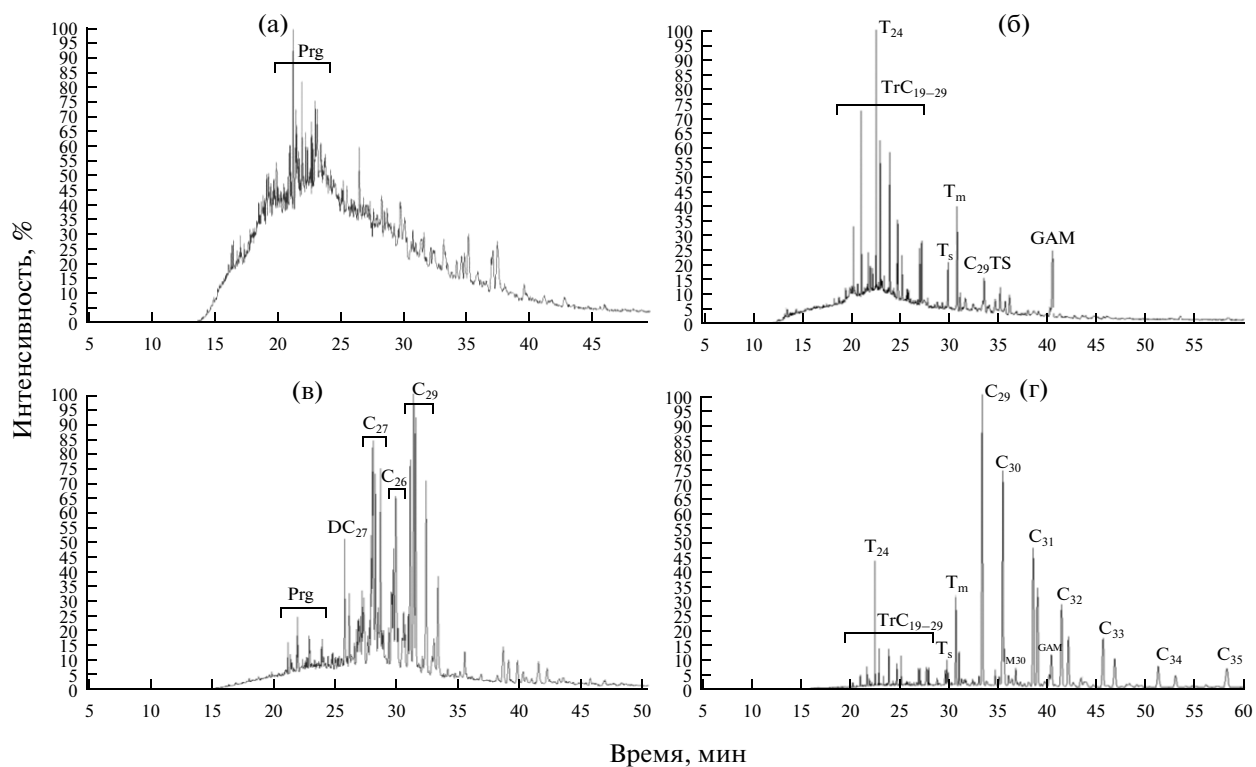


Рис. 2. Масс-фрагментограммы углеводородных фракций по m/z 217 (стераны) и 191 (терпаны), соответственно: а, б – асфальтит из битумного озера Питч-Лейк; в, г – Спиридоновский асфальтит.

Отличительные генетические особенности сравниваемых асфальтитов наиболее ярко проявляются в различном составе биомаркеров – стеранов и терпанов (рис. 2). Так, стераны регулярного строения состава C_{27} – C_{29} , высокие концентрации которых характерны для спиридоновского асфальтита, практически отсутствуют в асфальтите Питч-Лейк (рис. 2а, в). То же самое можно сказать и относительно распределения гопанов состава C_{29} – C_{35} в исследуемых объектах (рис. 2б, г). Эти различия позволяют предположить о значительном вкладе в состав спиридоновского асфальтита ОВ морского генезиса, а также об активных бактериальных процессах при отложении осадочного материала [11, 12, 18]. В асфальтите Питч-Лейк среди стеранов в основном преобладают прегнаны, а среди терпанов – трициклические терпаны (хейлантаны) состава C_{19} – C_{26} , что также характерно для термально преобразованных систем [19]. При этом в том и другом битуме присутствует трисноргопан C_{27} в виде двух изомеров.

Для битума Питч-Лейк характерно более высокое значение отношения наиболее стабильного C_{27} $18\alpha(R)$ –трисноргопана (T_s) к менее стабильному C_{27} $17\alpha(H)$ –трисноргопану (T_m) (0.48 против 0.29), что свидетельствует о большей зрелости состава данного асфальтита. Следует отметить наличие в асфальтите Питч-Лейк в небольших

концентрациях стеранов состава C_{30} , а также гаммацера (GAM), являющегося характерным признаком связи его состава с ОВ морского генезиса из бассейна осадконакопления с повышенной соленостью вод. Поверхностные условия залегания данных асфальтитов не исключают возможность накопления в их составе ОВ и в настоящее время. Так, асфальтит Спиридоновского месторождения находится в рассеянном состоянии в породах, имеющих выход на дневную поверхность, где он подвергается интенсивному химическому и биохимическому окислению под воздействием природных и климатических факторов. Асфальтит Питч-Лейк находится в более концентрированной форме в виде пластовой залежи, но и на его поверхности идут интенсивные процессы жизнедеятельности человека, связанные с его проживанием и добычей битума, а также с проживанием представителей животного мира и сообщества микроорганизмов [4–7].

Работы последних лет убедительно показывают сложность структурного состава асфальтенов нефтяных и битумных систем [20–24]. Являясь дисперсной фазой в дисперсионной среде (мальтенах), состоящей из масел и смол, асфальтены существенно влияют на физико-химические свойства углеводородных флюидных систем и определяют их поведение в природных и техногенных процессах. Кроме того, асфальтены содержат гене-

Таблица 2. Данные элементного состава асфальтенов и их фракций

Объект	Выход мас. %	C	H	N	P	S	O	Si	Al	Fe	H/C _{ат}
Спиридоновское месторождение (асфальтит)											
Исходные	100	69.46	7.44	3.21	0.72	7.07	9.12	0.36	0.35	0.72	1.29
А	10.50	76.88	9.08	1.22	0.22	7.92	4.89	0.20	0.19	0.40	1.42
Б	82.39	78.18	7.57	1.57	0.22	6.31	5.36	0.20	0.19	0.40	1.15
В	7.20	62.99	5.24	3.96	0.84	3.57	20.4	0.76	0.73	0.51	0.99
Месторождение Пич-Лейк (асфальтит)											
Исходные	100	75.39	8.34	3.22	0.35	7.23	9.89	0.29	0.30	0.63	1.33
А	13.30	70.52	9.49	1.39	0.41	7.51	9.83	0.37	0.35	0.73	1.61
Б	96.70	71.78	8.15	2.37	1.09	6.91	5.25	0.99	0.90	0.96	1.36
В	0.40	19.08	2.12	2.08	3.64	1.91	12.46	3.30	3.17	6.55	1.33

Таблица 3. Характеристика асфальтенов и их фракций по данным ИК-Фурье спектроскопии

Объект	Спектральные показатели*				
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Спиридоновское месторождение (асфальтит)					
Исходные	15.30	1.05	0.60	0.69	0.21
А	3.86	1.10	0.45	1.69	0.11
Б	13.90	1.07	0.70	0.76	0.22
В	15.04	1.03	0.78	0.68	0.24
Месторождение Пич-Лейк (асфальтит)					
Исходные	6.06	0.46	0.46	1.06	0.50
А	5.61	0.59	0.51	1.22	0.10
Б	8.50	0.49	0.47	0.84	0.45
В	13.42	0.68	0.53	0.70	9.33

* C₁ = D₁₆₀₀/D₇₂₀ (ароматичности); C₂ = D₁₇₁₀/D₁₄₆₅ (окисленности); C₃ = D₁₃₈₀/D₁₄₆₅ (разветвленности); C₄ = (D₇₂₀ + D₁₃₈₀)/D₁₆₀₀ (парафинистости); C₅ = D₁₀₃₀/D₁₄₆₅ (осерненности).

тическую информацию и о генезисе углеводородных нефтяных систем. Так, метод термолитиза асфальтенов и смол широко применяется для получения информации о первичной природе нефти [3, 11, 16–18, 25, 26].

Асфальтены исследованных образцов асфальтитов отличаются по фракционному и структурно-групповому составу, что находит свое отраже-

ние в различном выходе выделенных фракций и их составе (табл. 2).

По значениям ароматического показателя H/C_{ат} асфальтены спиридоновского асфальтита, по сравнению с асфальтенами Пич-Лейк, характеризуются более карбонизированной структурой. Содержание общей серы в их составе сопоставимо 7.04 и 7.23%, также как и ее содержание в гептано-

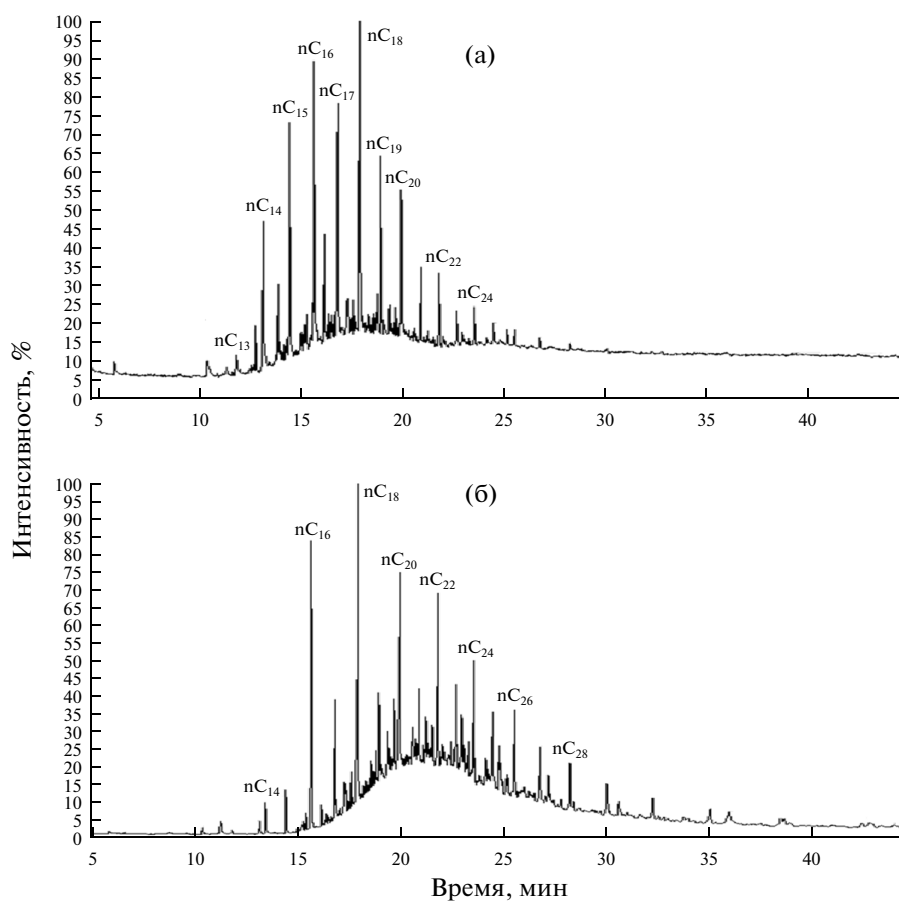


Рис. 3. Хроматограммы гептановых экстрактов из асфальтенов: (а) асфальтит из озера Пич-Лейк; (б) спиридоновский асфальтит.

вых фракциях (А) – 7.92 и 7.51%. Более низкое содержание серы в толуольных фракциях (Б) и нерастворимых фракциях (В). В асфальтенах спиридоновского асфальтита, относительно высокое содержание нерастворимой фракции (7.2 против 0.40%), в составе которой также высокое содержание углерода – 62.99 против 19.04%. Присутствие в этой фракции породообразующих элементов, таких как фосфор, кремний, алюминий, железо и др., дает основание полагать об образовании органоминерального комплекса между компонентами битума и породообразующими минералами. Этот комплекс не разрушается при осаждении асфальтенов петролейным эфиром по стандартной методике. В аналогичной фракции асфальтенов из битума озера Пич-Лейк более высокое содержание фосфора, кремния, алюминия и железа.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают более высокое содержание ароматических структур ($C_1 = D_{1600}/D_{720}$) в составе исходных асфальтенов и их фракций спиридоновского асфальтита, а также их большую степень окисленности ($C_2 =$

$= D_{1710}/D_{1465}$), по сравнению с битумом Пич-Лейк, о чем свидетельствуют значения данных показателей (табл. 3). В составе асфальтенов Пич-Лейк больше содержание сульфоксидных групп, оцененных по показателю $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$.

В плане выяснения природы исследованных асфальтитов особый интерес представляет гептановая фракция (А), выделенная из асфальтенов длительной экстракцией гептаном. В [9, 10] на примере спиридоновского битума и тяжелых пермских нефтей показано, что состав этих фракций более чем на 80% состоит из бензольных и спирто-бензольных смол, при явном преобладании последних, склонных к образованию надмолекулярных структур. В них присутствуют *n*-алканы различного состава и молекулярно-массового распределения. Для исследованных асфальтитов различия в молекулярно-массовом распределении *n*-алканов выражаются в том, что во фракции А, выделенной из асфальтенов битума Пич-Лейк, в несколько большем количестве, по сравнению с асфальтенами спиридоновского битума (13.3 против 10.5%), среди *n*-алканов состава $C_{11}-C_{24}$ (рис. 3а) максимальные концентрации

приходится на гомологи с четным числом атомов углерода при C_{16} и C_{18} . В гептановом экстракте из асфальтенов спиридоновского асфальтита (рис. 3б) “четность” среди n -алканов выражена более ярко и в широком интервале молекулярных масс состава C_{16} – C_{28} . При этом максимальные концентрации также приходится на n -алканы C_{16} и C_{18} . Аналогичный характер молекулярно-массового распределения n -алканов, как отмечено выше, имеет место в исходном асфальтите Пич-Лейк, а также в продуктах гидротермального преобразования спиридоновского асфальтита, полученных в лабораторных экспериментах [16, 17].

Важным является факт, что n -алканы извлекаются из асфальтенов не только в процессе термальных воздействий, но и в процессе длительной экстракции алифатическим растворителем – гептаном. Результаты исследований согласуются с мнением Б.П. Туманяна [21] о том, что часть дисперсионной среды может находиться в межслоевом пространстве асфальтенов в виде иммобилизованной жидкости и может частично извлекаться в результате уплотнения их коагуляционных структур самопроизвольно или под воздействием повышенной температуры и растворителей, что и имеет место в действительности. В любом случае, состав дисперсионной среды, находящейся в структуре исследованных асфальтенов, подтверждает их связь с генезисом нефтей парафинистого типа, характерного для глубинных горизонтов. Не совсем ясен вопрос, относительно преобладания n -алканов с четным числом атомов углерода в структуре исследованных асфальтитов, что, по-видимому, требует дальнейших исследований. Отражает ли этот факт особенности состава дисперсионной среды исходной миграционной нефти, служившей источником для формирования битумной залежи? Или это влияние бактериальной биомассы, как результат бактериальных процессов, имеющих место на последующих стадиях преобразования битумных залежей.

Таким образом, в результате проведенных исследований асфальтитов Спиридоновского месторождения (Татарстан) и битумного озера “Пич-Лейк” (Тринадад Тобаго) выявлены отличительные особенности их компонентного, структурно-группового и углеводородного состава, которые обусловлены природой исходных миграционных парафиновых нефтей, а также различным влиянием на их состав геолого-геохимических и биохимических процессов, имевших место на территории их скопления. Это подтверждено исследованием фракционного и структурно-группового состава асфальтенов. Показано, что в межслоевом пространстве асфальтенов, являющихся твердой дисперсионной фазой, содержится часть дисперсионной среды, состав которой сохраняет информацию о природе исходной для формирования битумных залежей миграционной парафиновой

нефти. Это позволяет сделать вывод о том, что отличительные особенности их состава, отраженные в характере распределения углеводородов биомаркеров – стеранов и терпанов, обусловлены, специфичностью бактериального материала, внесшего определенный вклад, как в глубинных, так и в поверхностных толщах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-45-02689 “Поволжье”.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия и геохимия пермских битумов Татарстан / Г.П. Каюкова, Г.В. Романов, Р.Х. Муслимов, Н.П. Лебедев, Г.А. Петров. М.: Наука, 1999.
2. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Лукьянова Р.Г., Шарипова Н.С. Органическая геохимия осадочной толщи и фундамента территории Татарстана. М.: ГЕОС, 2009.
3. Каюкова Г.П., Петров С.М., Успенский Б.В. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. М.: ГЕОС, 2015.
4. Chairman W.B., Graterol V.R. A // Geological Soc. of Trinidad & Tobago. <http://www.gstt.org/geology/pitch%20lake.htm> (дата размещения статьи: 17.04.2011 г.).
5. Асфальтовое озеро Пич-Лейк в Тринидаде и Тобаго // Онлайн библиотека Сторожевой башни. <http://wol.jw.org/ru/wol/d/r2/lp-u/102003729>
6. The History of the Pitch Lake in Trinidad // USA Today. <http://traveltips.usatoday.com/history-pitch-lake-trinidad-58120.html>
7. Schulze-Makuc D., Haque S., Resendes M. Antonio de S., Ali D., Hosein R., Song Y.C., Yang J., Zaikova E., Beckles D.M., Guinan E., Lehto H.J., Hallam S.J. // *Astrobiology*. 2011. V. 11. P. 241.
8. Сираев Р.Ф., Петров С.М., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И., Романов Г.В. // *Вестник КТУ*. 2011. № 9. С. 196.
9. Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И., Морозов В.И., Губайдуллин А.Т. // *Вестник КТУ*. 2011. № 3. С. 180.
10. Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Петров С.М., Морозов В.И., Романов Г.В. // *Журн. нефтехимия и нефтепереработка*. 2013. № 7. С. 27.
11. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука. 1984.
12. Seifert W.K. Moldowan J.M. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1979. V. 43. P. 111.
13. Пуанова С.А., Виноградова Т.Л. // *Геохимия*. 2010. № 11. С. 1214.
14. Леин А.Ю., Богданов Ю.А., Сагалевич А.М., Пересыпкин В.И., Дулов Л.Е. // *Природа*. 2002. № 12. С. 40.
15. Лившиц С.Х. // *Известия РАН*. 2009. Т. 70. № 3. С. 261.
16. Киямова А.М., Каюкова Г.П., Романов Г.В. // *Нефтехимия*. 2011. № 4. С. 243 // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. №. 4. P. 231.

17. *Каюкова Г.П., Киямова А.М., Романов Г.В.* // Нефтехимия. 2012. Т. 52. С. 7 // *Petrol. Chemistry*. 2012. V. 52. № 1. P. 5.
18. *Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н.* Органическая геохимия углеводородов. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2012. 392 с.
19. *Рокосова Н.Н., Рокосов Ю.В., Усков С.И.* // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 1. С. 3.
20. *Miller J.T., Fisher R.B., Thiagarajan P., Winans R.E., Hunt J. E.* // *Energy & Fuels*. 1998. № 12. P. 1290.
21. *Туманян Б.П.* Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: ООО "Туммагрупп". Изд-во "Техника". 2000. 336 с.
22. *Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., Уланцев А.Д.* // Наука и технология углеводородов. 2001. № 1. С. 55.
23. *Сафиева Р.З.* Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1). Уч. пособие. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2004. 112 с.
24. *Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A.E., Barre L., Andrews A.B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R.G., L., Lepkowicz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R.M., Edwards J., Zare R.N.* // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26. № 7. P. 3986.
25. *Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Каширцев В.А., Ким Н.С.* // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 4. С. 292 // *Petrol. Chemistry*. 2009. V. 49. № 4. P. 274
26. *Антипенко В.Р.* Термические превращения высокосернистого природного асфальтита. Геохимические, технологические аспекты. Новосибирск: Наука. 2013. 184 с.