

## ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ ИЗ БИОМАССЫ ПРОКАРИОТ. СООБЩЕНИЕ 3. ОБРАЗОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ ИЗ БИОМАССЫ БАКТЕРИЙ *Shewanella putrefaciens* И АСФАЛЬТЕНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕФТИ

© 2020 г. А. А. Юсупова<sup>1</sup>, М. В. Гируц<sup>1</sup>, Е. М. Семенова<sup>2</sup>, Г. Н. Гордадзе<sup>1</sup>. \*

<sup>1</sup>Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, 119071 Россия

\*E-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.06.2020 г.

После доработки 06.07.2020 г.

Принята к публикации 10.07.2020 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии исследованы закономерности распределения предельных углеводородов-биомаркеров (*n*-алканов, изопренанов, стеранов и терпанов) в экстрактах растворимой части и продуктах термолитической части биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens*, выделенных из нефти месторождения Даган, а также в продуктах термолитической части биомассы асфальтенов этой же нефти. В экстрактах и продуктах термолитической части биомассы среди алифатических углеводородов найден гомологический ряд *n*-алканов C<sub>10</sub>–C<sub>36</sub>, изопренанов C<sub>11</sub>–C<sub>20</sub> и сквален. В экстрактах, отобранных в разное время, преобладают различные *n*-алканы, тогда как величина генетического показателя пристан/фитан во всех случаях соответствует органическому веществу (ОВ) морского генезиса. Среди циклических углеводородов-биомаркеров найдены нефтяные стераны и терпаны, распределение которых в продуктах термолитической части биомассы близко к нефтяному. В продуктах термолитической части биомассы асфальтенов относительное содержание *n*-алканов преобладает над относительным содержанием изопренанов. Высказано предположение, что биомасса *Shewanella putrefaciens* внесла определенный вклад в образование углеводородов-биомаркеров нефти месторождения Даган.

**Ключевые слова:** происхождение нефти, нефтяные углеводороды, биомаркеры, *n*-алканы, изопренаны, стераны, терпаны, бактерия *Shewanella putrefaciens*, сквален, кероген, асфальтены

**DOI:** 10.31857/S0028242120060192

Настоящая работа является продолжением исследований в области моделирования процессов образования нефти из биомассы прокариот [1–3]. Сообщение посвящено бактериям *Shewanella putrefaciens*, также выделенным из нефтяного месторождения Даган. Предполагая, что асфальтены также могут являться результатом переработки различных бактерий, изучено также и распределение УВ-биомаркеров в продуктах термолитической части асфальтенов, выделенных из этой же нефти [3].

В первом сообщении были изучены археи *Thermoplasma* sp., выделенные из источника “Нефтяная площадка” кальдеры вулкана Узон (Камчатка, Россия) [2]. В растворимой части и продуктах термолитической части (которую можно считать аналогом керогена) биомассы архей были идентифицированы насыщенные УВ-биомарке-

ры (*n*-алканы, изопренаны, стераны и терпаны). Распределение вышеуказанных углеводородов (УВ) напоминает таковое в слабообразованных морских нефтях, генерированных в глинисто-карбонатных толщах. Пиролиз Rock-Eval биомассы исследуемых архей подтвердил выводы, основанные на биомаркерных показателях, а именно: максимальная температура пиролиза  $T_{max}$  биомассы архей *Thermoplasma* sp. составляла 412°C, а водородный индекс ИН был равен 454 мг УВ/г C<sub>орг</sub>, что свидетельствует о слабой степени преобразованности ОВ морского генезиса [4].

Во втором сообщении [3] было показано, что в растворимой части биомассы бактерий *Geobacillus jurassicus* DS1<sup>T</sup>, выделенных из месторождения Даган, идентифицирован только гомологический ряды *n*-алканов состава C<sub>10</sub>–C<sub>40</sub> и изопренанов

состава  $C_{11}$ – $C_{20}$ . Был обнаружен псевдорегулярный изопренан  $C_{17}$ , который отсутствует во всех нефтях мира, а также сквален. Вместе с тем, было отмечено, что найденное относительное распределение *n*-алканов не характерно ни для одной нефти мира, а величина отношения пристан/фитан (меньше единицы) соответствует нефтям морского генезиса и близка к исходной нефти. Было найдено, что циклические нефтяные УВ-биомаркеры в растворимой части биомассы находятся в следовых количествах. В продуктах термолитической нерастворимой части биомассы бактерий *Geobacillus jurassicus* DS1<sup>T</sup>, наряду с алифатическими УВ-биомаркерами были найдены и циклические нефтяные УВ-биомаркеры (стераны и терпаны), причем их относительное распределение было близко к таковому в исходной нефти. Относительное распределение стеранов и терпанов в продуктах термолитической нерастворимой части (керогена) биомассы бактерий *Geobacillus jurassicus* DS1<sup>T</sup> свидетельствовало о слабой степени зрелости ОВ. Аналогичная картина наблюдается и в нефти, из которой были выделены исследуемые бактерии. На основании полученных результатов был сделан вывод, что бактерия *Geobacillus jurassicus* DS1<sup>T</sup> принимала участие в образовании таких УВ-биомаркеров нефти месторождения Даган, как изопренаны (пристан, фитан), стераны и терпаны.

Настоящее, третье, сообщение посвящено бактериям *Shewanella putrefaciens*, также выделенным из нефтяного месторождения Даган.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись штаммы биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens*<sup>1</sup> и асфальтены, выделенные из нефтяного месторождения Даган (КНР) [5–7].

Для выделения и культивирования исследуемых бактерий, использовали среду следующего состава (г × л<sup>-1</sup>): бакто-триптон – 5.0, дрожжевой экстракт – 2.5, глюкоза – 1.0. Для получения плотной среды вносили агар до конечной концентрации 20 г/л. Штамм М-8m-1 выращивали как на плотной среде, так и на жидкой, аэробно, в стационарных условиях при 60°C и рН 7.0–7.2 в течение 3 сут. Полученную биомассу снимали с чашки стерильным шпателем или осаждали центрифугированием в течение 20 мин при 8000 об./мин.

<sup>1</sup> Бактерии были предоставлены институтом микробиологии им. С.Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва.

Биомассу исследуемых бактерий лиофилизировали при температуре 25°C, давлении  $10 \times 10^{-7}$  МПа, в течение 24 ч.

Экстракцию лиофильной биомассы исследуемых бактерий проводили при комнатной температуре *n*-гексаном, предварительно перегнанным на ректификационной колонке. Растворимую часть бактерии отбирали через 40 и 60 ч. Экстракцию проводили до полного исчезновения экстрагируемых веществ. Термолитическую нерастворимую часть биомассы бактерий и асфальтенов проводили в одинаковых условиях, при температуре 330°C в запаянной ампуле.

Анализ УВ в растворимой части, продуктах термолитической нерастворимой части биомассы бактерий и асфальтенов проводили методами капиллярной газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии. ГЖХ проводили на приборе Bruker 430-GC с пламенно-ионизационным детектором, программирование температуры от 80 до 320°C – со скоростью подъема 4°C/мин. Газ-носитель – водород. Разделение УВ осуществляли на капиллярных колонках HP-1 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм.

Хромато-масс-спектрометрические исследования (ГХ/МС) в режиме электронной ионизации осуществляли на приборе Agilent 6890N/5975C. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации составляла 250°C. Использовали режим МВИ с записью следующих характеристических ионов:  $m/z$  71 – для *n*-алканов и изопренанов,  $m/z$  217 и 218 – для стеранов,  $m/z$  191 и 177 – для терпанов. Программирование температуры осуществляли от 70 до 290°C со скоростью подъема 4°C/мин. Разделение УВ проводили на капиллярных колонках с неподвижной фазой HP-1MS (25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм). Газ-носитель – гелий.

Идентификацию соединений осуществляли путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, а также с помощью использования библиотеки масс-спектров NIST 2.0.

Ниже представлена схема исследования насыщенных УВ-биомаркеров (схема 1).

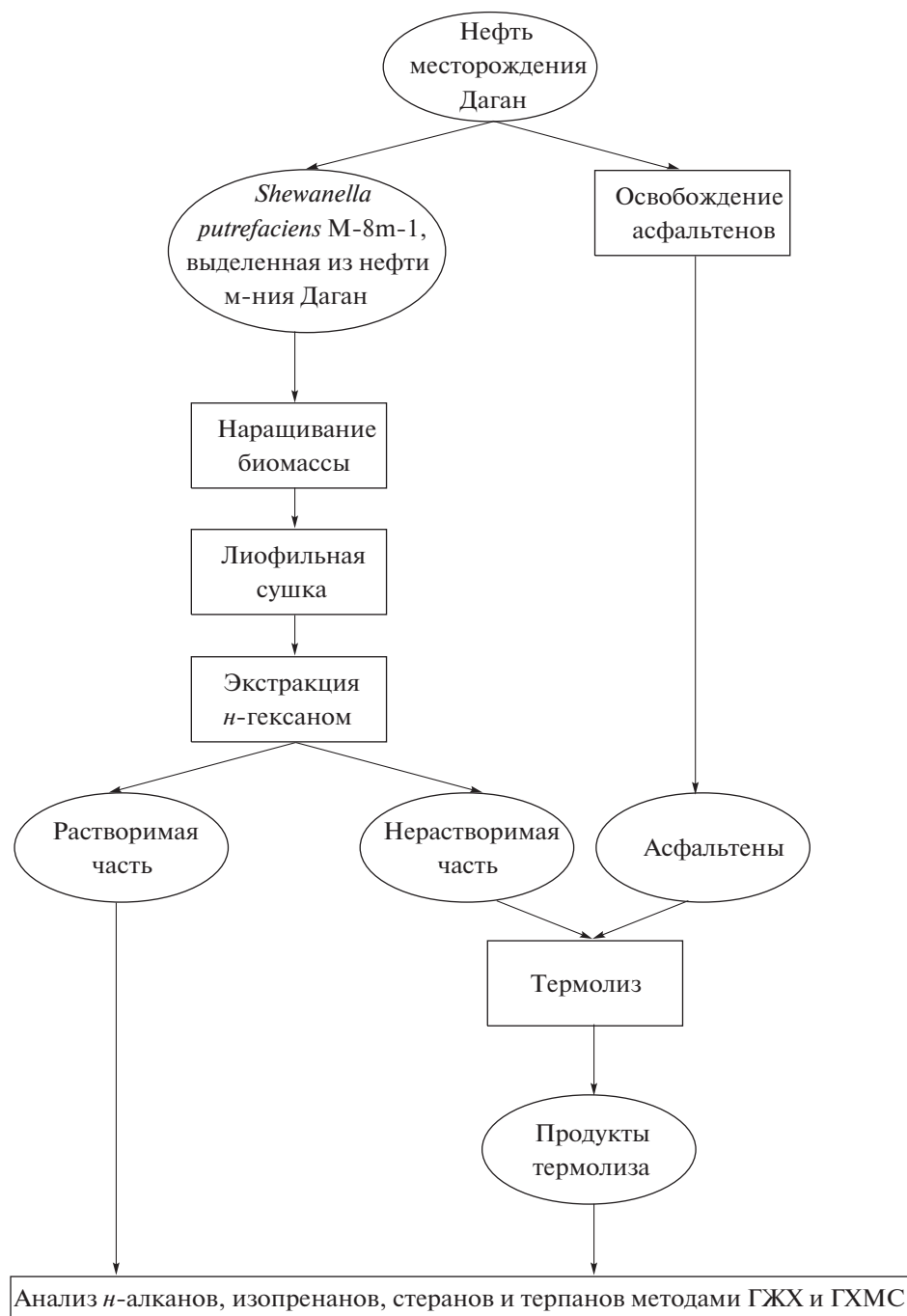


Схема 1. Схема исследования насыщенных UV-биомаркеров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

***n*-Алканы и изопренаны.** В табл. 1 представлено распределение *n*-алканов состава C<sub>10</sub>–C<sub>36</sub>, пристана и фитана, в табл. 2 – распределение изопренанов состава C<sub>11</sub>–C<sub>20</sub> в экстрактах (растворимой части), отобранных в разное время, а также в продуктах термолиза биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти месторождения Даган.

В растворимой части (продуктах жизнедеятельности) биомассы бактерий образуются гомологический ряд *n*-алканов C<sub>10</sub>–C<sub>36</sub> и изопренанов C<sub>11</sub>–C<sub>20</sub>. Относительное содержание *n*-алканов в экстрактах, отобранных в разное время, значительно отличается друг от друга. В экстракте, отобранном через 40 ч, в отличие от экстракта, отобранного через 60 ч, наблюдается значительное преобладание высокомолекулярных *n*-алканов с нечет-

**Таблица 1.** Распределение *n*-алканов состава C<sub>10</sub>–C<sub>36</sub>, пристана и фитана (отн. %) в растворимой части, в продуктах термолитза биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти месторождения Даган

Число атомов "С" в <i>n</i> -алкане	Растворимое ОВ		Продукты термолитза	
	через 40 ч	через 60 ч	нерастворимой части биомассы	асфальтенов нефти м-ния Даган
	4.0	6.1	10.4	11.0
11	4.3	5.6	13.4	10.6
12	2.7	4.5	9.4	4.0
13	2.0	4.1	8.0	3.9
14	1.9	4.0	5.1	4.4
15	2.2	4.0	5.0	4.9
16	5.5	8.9	10.6	4.7
17	4.1	6.5	5.6	4.7
18	3.7	8.2	5.5	4.7
19	2.1	4.0	3.1	4.5
20	2.4	4.9	2.9	5.0
21	1.9	2.5	1.7	4.3
22	2.2	14.7	2.6	4.1
23	3.7	2.3	1.3	3.7
24	2.6	3.0	1.2	3.5
25	7.2	2.7	2.0	3.4
26	3.3	2.2	0.7	2.8
27	9.5	1.4	1.3	2.9
28	4.1	0.9	0.6	2.0
29	8.4	0.7	1.3	2.6
30	2.2	0.3	0.5	1.3
31	6.5	0.3	0.9	2.4
32	1.2	0.1	0.2	0.8
33	2.6	0.1	0.2	0.9
34	0.8	0.0	0.1	0.4
35	0.5	0.0	0.1	0.3
36	0.4	0.0	0.1	0.2
Пристан	3.4	3.8	3.1	1.2
Фитан	4.9	4.1	3.3	1.0

ным числом атомов углерода в молекуле C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub> и C<sub>33</sub> над *n*-алканами с четным числом атомов углерода в молекуле C<sub>24</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>32</sub> и C<sub>34</sub>. Среди более короткоцепочечных *n*-алканов в экстракте, отобранном через 60 ч, в отличие от экстракта, отобранного через 40 ч, наблюдается значительное превалирование *n*-алканов с четным числом атомов углерода в молекуле состава C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub> и C<sub>22</sub> над таковыми с нечетными составами C<sub>17</sub>, C<sub>19</sub>, C<sub>21</sub> и C<sub>23</sub>. Особенно отмечается превалирование докозана (табл. 1, рис. 1).

Распределение изопренанов состава C<sub>11</sub>–C<sub>20</sub> в обоих экстрактах довольно близко (табл. 2, рис. 2).

Величина генетического показателя – отношения пристан/фитан – ниже единицы (0.69 и 0.92), что соответствует нефтям, генерированным в морских условиях (табл. 3, рис. 3). В обоих экстрактах найден псевдорегулярный изопренан состава C<sub>17</sub>, который практически отсутствует во всех нефтях мира, и отсутствует изопренан состава C<sub>12</sub>. В обоих экстрактах обнаружен нерегулярный непредельный изопренен сквален (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен), причем в экстракте, отобранном через 40 ч, этого УВ содержится в три раза больше, чем в экстракте, отобранном через 60 ч (табл. 3).

**Таблица 2.** Сравнительная характеристика растворимой части, продуктов термолитза (330°C) нерастворимой части (керогена) биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти месторождения Даган, по *n*-алканам и изопренам

Число атомов "С" в изопрене	Растворимое ОВ		Продукты термолитза	
	через 40 ч	через 60 ч	нерастворимой части биомассы	асфальтенов нефти м-ния Даган
11	9.2	10.8	10.2	23.1
12	0.0	0.0	0.0	0.0
13	3.0	3.1	23.1	3.8
14	4.3	6.9	7.8	10.6
15	4.6	7.3	5.7	12.5
16	7.2	8.1	7.8	15.9
17	2.0	9.6	7.2	1.4
18	12.2	9.6	7.2	12.5
19	25.0	21.9	15.3	10.6
20	32.6	22.7	15.6	9.6

**Таблица 3.** Сравнительная характеристика растворимой части, продуктов термолитза (330°C) нерастворимой части (керогена) биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти месторождения Даган, по *n*-алканам и изопренам

Образец	Пристан/ фитан	Пристан/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	Фитан/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>	Пристан + фитан/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> + <i>n</i> -C <sub>18</sub>	K <sup>1</sup> <sub>неч</sub>	K <sup>2</sup> <sub>неч</sub>	Сквален*/ <i>n</i> -C <sub>28</sub>	изо-C <sub>17</sub> / <i>n</i> -C <sub>16</sub>
Растворимая часть через 40 ч	0.69	0.84	1.34	1.08	0.78	2.97	13.9	0.05
Растворимая часть через 60 ч	0.92	0.58	0.50	0.53	0.52	1.44	4.3	0.19
Продукты термолитза нерастворимой части (керогена)	0.94	0.56	0.60	0.58	0.87	2.69	9.0	0.14
Продукты термолитза асфальтенов нефти м-ния Даган	1.15	0.25	0.22	0.23	0.97	1.67	3.6	0.03

Примечание:  $K_{\text{неч}}^1 = (n\text{-}C_{13} + n\text{-}C_{15} + n\text{-}C_{17} + n\text{-}C_{19} + n\text{-}C_{21}) / (n\text{-}C_{14} + n\text{-}C_{16} + n\text{-}C_{18} + n\text{-}C_{20} + n\text{-}C_{22})$ ;  $K_{\text{неч}}^2 = (n\text{-}C_{25} + n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31} + n\text{-}C_{33}) / (n\text{-}C_{26} + n\text{-}C_{28} + n\text{-}C_{30} + n\text{-}C_{32} + n\text{-}C_{34})$ ;

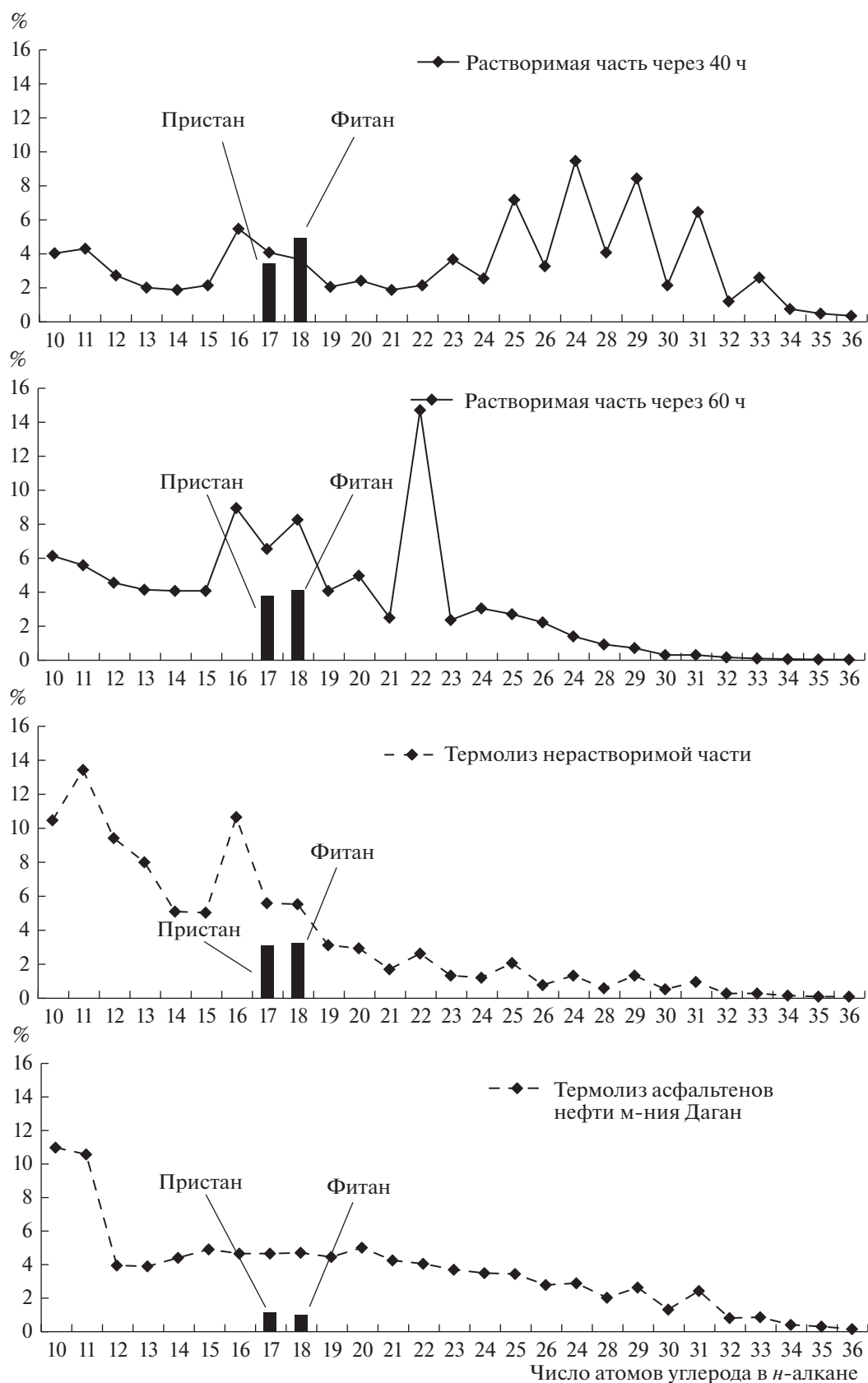
\* Сквален – 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен.

В продуктах термолитза нерастворимой части (керогена) биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* наблюдается нефтяное распределение *n*-алканов состава C<sub>10</sub>–C<sub>36</sub> со значительным превалированием *n*-гексадекана и с незначительным превалированием высокомолекулярных *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле (рис. 1).

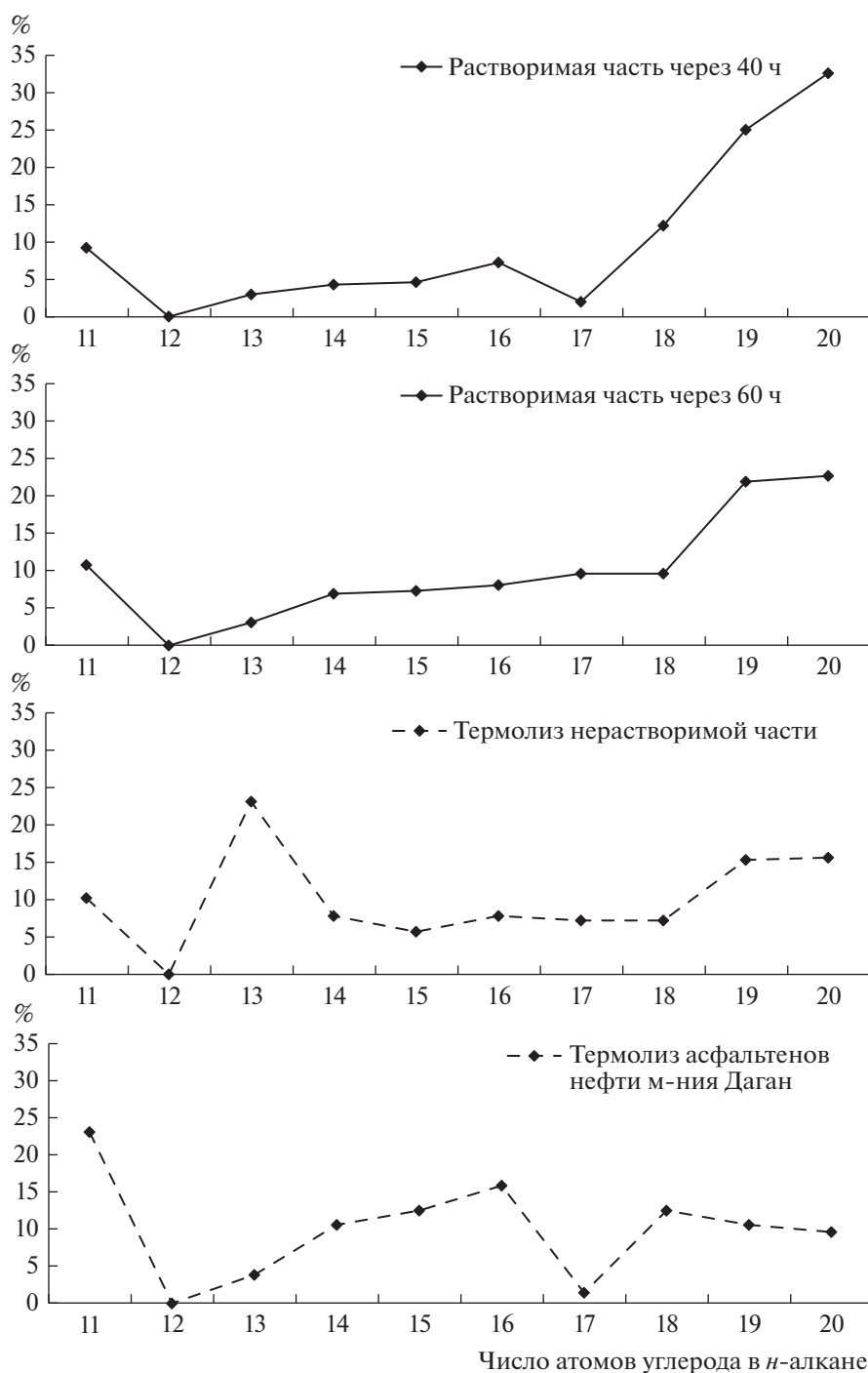
Наряду с термолитзом нерастворимой части биомассы бактерий, как было сказано выше, мы, в аналогичных условиях, провели термолитз асфальтенов, выделенных из той же нефти месторождения Даган. Асфальтены являются продуктами наиболее близкими к керогену (отличие заключается в том, что кероген – биополимер, а асфальтены – биоолигомеры), и в результате их

термолитза образуются те же УВ-биомаркеры, которые присутствуют и в нефтях [1, 8–10]. Кроме того, асфальтены также являются продуктами переработки исходного ОВ, в том числе, очевидно, и бактерий.

В продуктах термолитза асфальтенов, аналогично термолитзатам нерастворимой части биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens*, наблюдается нефтяное распределение *n*-алканов C<sub>10</sub>–C<sub>36</sub> и изопренамов C<sub>11</sub>–C<sub>20</sub>. Отличие заключается в том, что в термолитзатах асфальтенов *n*-алканов образуется значительно больше по сравнению с изопренамами: величины отношений пристан/C<sub>17</sub> и фитан/C<sub>18</sub> в термолитзатах асфальтенов составляют 0.25 и 0.22, соответственно, против 0.56 и 0.60 в термолитзатах биомассы бактерий (табл. 3,



**Рис. 1.** Распределение *n*-алканов C<sub>10</sub>–C<sub>36</sub> и изопренов C<sub>19</sub> (пристан) и C<sub>20</sub> (фитан) в экстрактах растворимой части, отобранных в разное время, и в продуктах термолиза (330°C) нерастворимой части (керогена) биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов нефти м-ния Даган



**Рис. 2.** Распределение изопренанов  $C_{11}-C_{20}$  в экстрактах растворимой части, отобранных в разное время, и в продуктах термолиза ( $330^{\circ}C$ ) нерастворимой части (жерогена) биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов нефти м-ния Даган.

рис. 4). Кроме того, в термолизатах асфальтенов практически отсутствует псевдорегулярный изопренан состава  $C_{17}$ .

**Стераны и терпаны.** В табл. 4 и 5 и на рис. 5 и 6 представлена сравнительная характеристика углеводородного состава экстрактов растворимой

части биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens*, а также продуктов термолиза нерастворимой части биомассы и асфальтенов, выделенных из нефти м-ния Даган, по стеранам и терпанам. Важно отметить, что, в отличие от биомассы бактерий *Geobacillus jurassicus*, выделенных из нефти того же ме-

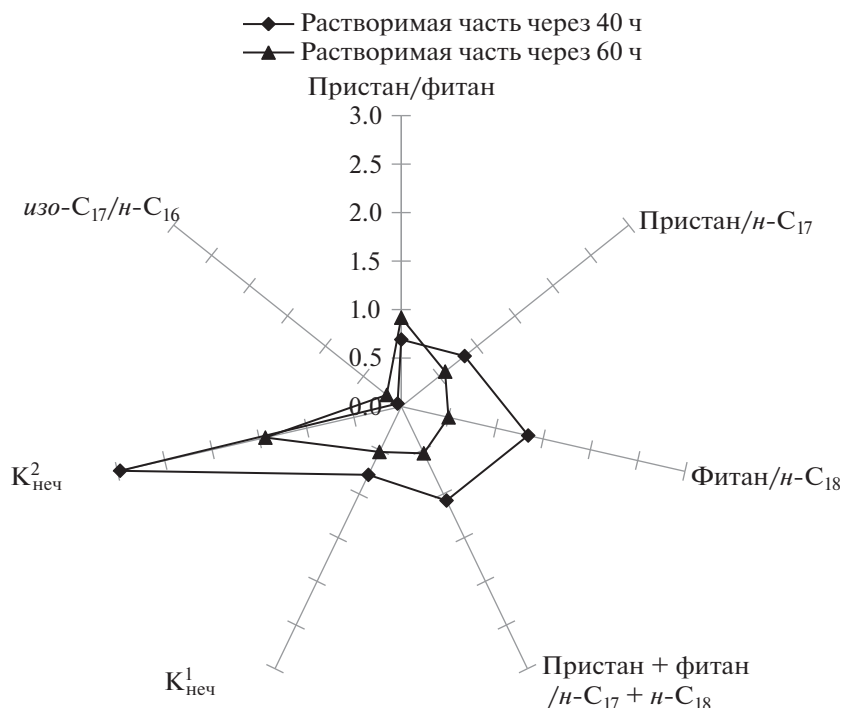


Рис. 3. Сравнительная характеристика растворимой части биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens*, отобранной в разное время, по *n*-алканам и изопренанам.

сторождения [8], в растворимой части и в продуктах термолитиза нерастворимой части биомассы бактерии *Shewanella putrefaciens* найдены стераны и терпаны.

Из табл. 4 и рис. 5 видно, что термическая зрелость асфальтенов значительно ниже, чем таковая в растворимой части и термолитизате нерастворимой части биомассы бактерий. Коэффициенты зрелости, рассчитанные по регулярным стеранам состава  $C_{29}$   $K_{зр}^1$  и  $K_{зр}^2$  составляют, соответственно, 0.42 и 0.71 в среднем против 0.28 и 0.43. Они еще

не достигли равновесного состояния, в котором  $K_{зр}^1$  и  $K_{зр}^2$  равны 0.55 и 0.86, соответственно. Относительное распределение регулярных стеранов состава  $C_{27}-C_{29}$  во всех случаях довольно близко между собой. Величина отношения диа/рег-стеранов как в случае экстрактов биомассы бактерий, так и в случае продуктов термолитиза нерастворимой части биомассы варьирует в пределах 0.52–0.64. Это характерно для ОВ, генерированного в глинистых толщах. В случае же продуктов термолитиза асфальтенов эта величина составляет

Таблица 4. Сравнительная характеристика биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти м-ния Даган, по стеранам

Образец	Регулярные стераны			Стераны $C_{29}$			Прегнаны $\frac{\sum (C_{21}-C_{22})}{(\text{прегнаны} \sum (C_{21}-C_{22}) + \text{стераны} \sum (C_{27}-C_{29}))}$ , %
	$C_{27}/C_{29}$	$C_{28}/C_{29}$	$C_{27} : C_{28} : C_{29}$	$K_{зр}^1$	$K_{зр}^2$	диа/рег	
Растворимая часть через 40 ч	0.73	0.63	30 : 27 : 43	0.41	0.72	0.52	24
Растворимая часть через 60 ч	1.43	1.00	42 : 29 : 29	0.45	0.72	0.64	81
Продукты термолитиза нерастворимой части (керогена)	1.30	0.86	41 : 27 : 32	0.40	0.68	0.58	45
Продукты термолитиза асфальтенов нефти м-ния Даган	1.03	1.10	33 : 35 : 32	0.28	0.43	0.29	34

Примечание:  $K_{зр}^1 = \alpha S / (\alpha S + \alpha R)$ ,  $K_{зр}^2 = \alpha \beta \beta / (\alpha \beta \beta + \alpha R)$ , диа/рег (диахолестаны  $10\alpha 13\beta 17\alpha 20S$  и  $20RC_{27}$ ),  $C_{27} : C_{28} : C_{29}$  – регулярные стераны  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$ .



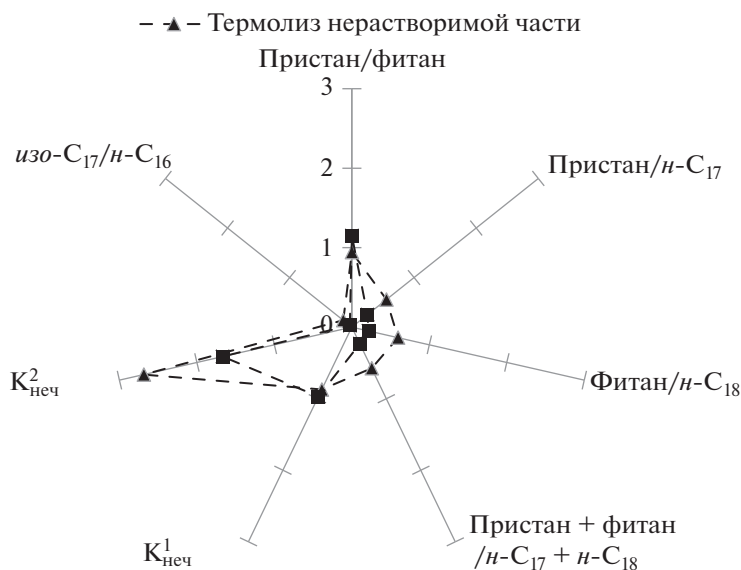


Рис. 4. Сравнительная характеристика продуктов термоллиза (330°С) нерастворимой части (керогена) биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов нефти м-ния Даган по *n*-алканам и изопренанам

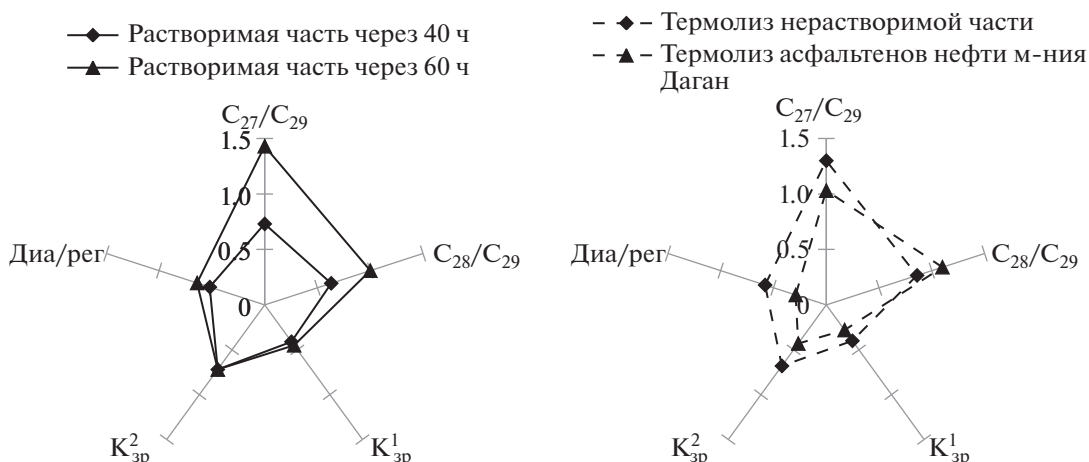


Рис. 5. Сравнительная характеристика биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти м-ния Даган, по стеранам.

Таблица 5. Сравнительная характеристика биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти м-ния Даган, по терпанам

Образец	Ts/Tm	$\Gamma_{29}/\Gamma_{30}$	$M_{30}/\Gamma_{30}$	$\Gamma_{27} : \Gamma_{29} : \Gamma_{30} : \Gamma_{31}$	Три/ пента	Тетра/ три	$\Gamma_{30}/Ct_{29}$	НеоАд/Ад
Рстворимая часть через 40 ч	0.57	0.78	0.17	19 : 24 : 30 : 27	0.61	0.45	0.66	0.29
Рстворимая часть через 60 ч	0.64	0.74	0.20	27 : 24 : 32 : 17	1.50	0.27	1.41	0.44
Продукты термоллиза нерастворимой части (керогена)	0.73	0.76	0.21	23 : 25 : 34 : 18	1.22	0.27	1.22	0.38
Продукты термоллиза асфальтенов нефти м-ния Даган	0.19	0.92	0.42	18 : 32 : 35 : 14	0.24	0.20	2.51	0.13

Примечание: Ts – 22,29,30-трисноргопан (17 $\alpha$ -метил, 18 $\alpha$ ); Tm – 22,29,30-трисноргопан (18 $\alpha$ -метил, 17 $\alpha$ );  $\Gamma_{30}$  – гопан – пентациклический терпан, C<sub>30</sub> (17 $\alpha$ , 21 $\beta$ ); неоАд – неоадиантан, C<sub>29</sub> (17-метил, 18 $\alpha$ , 21 $\beta$ ); Ад – адиантан – 30-норгопан, C<sub>29</sub> (17 $\alpha$ , 21 $\beta$ ); M<sub>30</sub> – моретан, C<sub>30</sub> (17 $\beta$ , 21 $\alpha$ ); три – хейлантан, C<sub>21</sub> (13 $\beta$ , 14 $\alpha$ ); тетра – тетрациклический терпан, C<sub>24</sub> (13 $\beta$ , 14 $\alpha$ ).

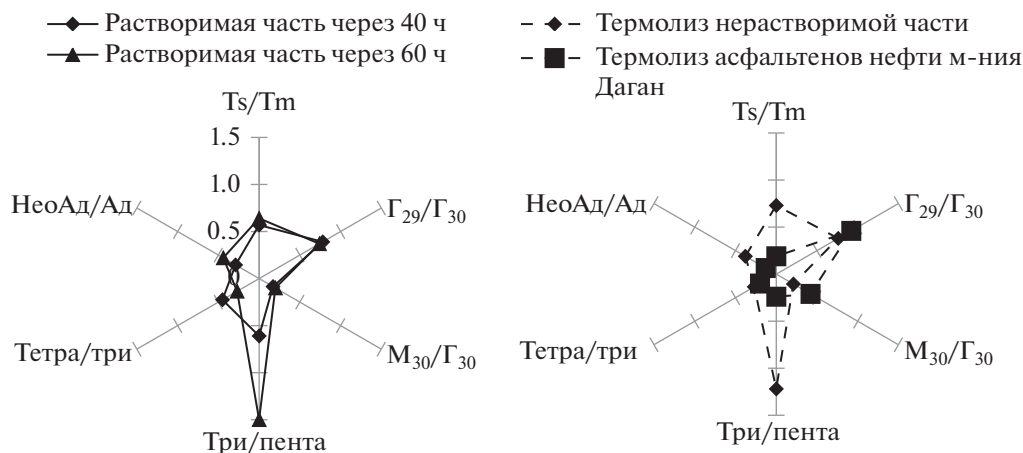


Рис. 6. Сравнительная характеристика биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти м-ния Даган, по терпанам.

0.29, что характерно для ОБ, генерированного в глинисто-карбонатных толщах.

Среди терпанов так же, как и среди стеранов, наблюдается их нефтяное распределение (табл. 5, рис. 6). Во всех случаях величина отношения коэффициентов зрелости  $Ts/Tm$  ниже единицы и варьирует в пределах 0.19–0.73, свидетельствуя о низкой степени термической зрелости ОБ. Также о низкой степени термической зрелости свидетельствуют и довольно большие относительные концентрации моретана  $C_{30}$ .

Таким образом, на основании изучения закономерностей распределения УВ в экстрактах (растворимой части) биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens*, выделенных из нефти месторождения Даган, а также в продуктах термолиза нерастворимой части биомассы этих бактерий и асфальтенов, выделенных из этой нефти, можно предположить, что в образование углеводородов-биомаркеров нефти месторождения Даган внесла определенный вклад и биомасса бактерий *Shewanella putrefaciens*.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда (грант № 16-14-00028).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юсупова Алина Айдаровна, аспирант, ORCID: 0000-0002-2454-4200

Гируц Максим Владимирович, д.х.н., доцент, ORCID: 0000-0001-5057-6532

Семенова Екатерина Михайловна, к.б.н., н.с. ORCID: 000-0001-5299-7656

Гордадзе Гурам Николаевич, д.г.-м.н., к.х.н., профессор, ORCID: 0000-0002-5300-3059

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
2. Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гируц М.В., Перевалова А.А., Кошелев В.Н. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 135 [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 3. P. 186].
3. Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гируц М.В., Гаянова А.А., Семенова Е.М., Кошелев В.Н. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 657 [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 12. P. 1005].
4. Esplattale I., Laporte I., Madès M. // Revue d'IFP. 1977. № 3. P. 23.
5. Nazina T.N., Sokolova D.S., Grigoryan A.A., Shestakova N.M., Mikhailova E.M., Poltarau A.B., Tourova T.P., Lysenko A.M., Osipov G.A., Belyaev S.S. // Systematic and Applied Microbiology. 2005. № 28. P. 43.
6. Jiménez N., Morris B.E.L., Cai M., Gründge F., Yao J., Richnow H.H., Krüger M. // Org. Geochem. 2012. V. 52. P. 44.
7. Cai M., Jiménez N., Krüger M., Huan G., Yao J., Straaten N., Richnow H.H. // Fuel. 2015. V. 141. P. 143.
8. Rubinstein J., Spyckerelle C., Strausz O.P. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1979. V. 43. № 1. P. 1.
9. Арефьев О.А., Макушина В.М., Петров Ал.А. // Известия АН СССР. Сер. геол. 1980. № 4. С. 124.
10. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Юсупова Т.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 25 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 22].