

К ВОПРОСУ ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕФТЯНЫХ *n*-АЛКИЛБЕНЗОЛОВ© 2015 г. Г. Н. Гордадзе, И. Н. Плотникова¹, М. В. Гируц,
А. Р. Пошибаева, С. О. Богатырев, В. Н. Кошелев

Российский Государственный Университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

¹Казанский федеральный университет

E-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.05.2015 г.

В продуктах термических и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы бактерий *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM впервые идентифицирован гомологический ряд *n*-алкилбензолов C₉–C₂₃ и выявлены закономерности их распределения, а также гомологический ряд *n*-алкилтолуолов. Высказано предположение, что *n*-алкилбензолы являются биомаркерами.

Ключевые слова: алкилбензолы, биомаркеры, бактерии, термические и термокаталитические превращения.

DOI: 10.7868/S0028242115060052

Анализ результатов исследования большого количества нефтей, конденсатов и органического вещества (ОВ) пород показал, что в них содержится гомологический ряд *n*-алкилбензолов с широким диапазоном изменения их концентрации [1–6].

В настоящее время считается, что алкилароматические углеводороды (УВ) не являются биомаркерами, а образовались при катализируемых глинистыми минералами превращениях других предшественников нефти [7], например жирных кислот и спиртов, предельных и непредельных алифатических УВ. Так, процесс образования нефтяных *n*-алкилбензолов условно можно представить схемой, согласно которой из жирных кислот и спиртов одновременно образуются алкилбензолы и алкилциклогексаны, причем, за счет реакций диспропорционирования (перераспределения водорода) в присутствии глинистых толщ. Однако, в таком случае трудно объяснить, почему характер распределения алкилциклогексанов ближе к распределению *n*-алканов, чем к распределению алкилбензолов [8].

В некоторых нефтях наблюдается превалирование *n*-алкилбензолов с нечетным числом атомов углерода в молекуле, например *n*-алкилбензолов состава C₂₁; это объясняется тем, что некоторые виды планктонных водорослей содержат всего один углеводород – полиолефин C₂₁H₃₂ с шестью двойными связями – генэйкозагексаен-3,6,9,12,15,18 [9–11]. В [12] было отмечено также, что в некоторых древних нефтях существенно преобладают *n*-алкилбензолы с превалированием 15, 17 и 19 атомов С в молекуле. Эта особенность была использована в качестве диагностического признака при выделении палеозойских нефтей Западной Сибири [13]. Бы-

ли введены: параметр АВІ, представляющий собой отношение суммы *n*-алкилбензолов (C₁₅ + C₁₇ + C₁₉) к сумме *n*-алкилбензолов (C₁₄ + C₁₆ + C₁₈), и параметр МА/Алк, как отношение суммы *n*-алкилбензолов (C₁₄–C₁₆) к сумме *n*-алканов (C₁₃–C₁₆). По МА/Алк авторы выделили 3 группы нефтей и показали, что низкая величина этого отношения (<1) характерна для нефтей континентального генезиса (отношение пристан/фитан > 3), а преобладание *n*-алкилбензолов над *n*-алканами присуще нефтям, накопление ОВ которых происходило в восстановительных условиях (отношение пристан/фитан < 2). В свою очередь, величина параметра АВІ, варьирующая в пределах 1.5–3.3, свидетельствует, по мнению авторов, о восстановительных условиях осадконакопления (морском генезисе). Как будет показано ниже, наши исследования не полностью подтвердили эти выводы. Необходимо отметить и то, что в ряде нефтей и ОВ пород *n*-алкилбензолы вовсе не были обнаружены, в то время как *n*-алкилциклогексаны обнаружены во всех нефтях, за исключением биодеградированных [11]. Есть сведения о том, что к синтезу ароматических углеводородов способны прокариотические организмы. Так, у архей *Thermoplasma* sp. и *Sulfolobus* sp. обнаружены алкилбензолы [14], у *Bacillusadius*, *Escherichia coli*, *Mycobacterium smegmatis*, *Serratia marcescens*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas fluorescens* обнаружены полициклические ароматические углеводороды [15]. Интересно отметить, что бактерии *Bacillus acidocaldarius* способны образовывать алкилциклогексаны [16]. Однако нет данных по закономерностям распределения ароматических УВ, в частности, *n*-алкилбензолов, генерируемых бакте-

риями, на молекулярном уровне. В связи с этим, интересно было выяснить, образуются ли *n*-алкилбензолы из биомассы индивидуальных штаммов бактерий.

Ранее нами было показано, что в результате термических превращений нерастворимой части биомассы бактерий *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM, которая в известном смысле может моделировать часть керогена, образуются нефтяные алифатические (*n*-алканы и изопренаны), алициклические УВ-биомаркеры (стераны и терпаны) и протоадамантаноиды [17–18]. В то же время в продуктах термокаталитических превращений, наряду с вышеуказанными УВ, образуются УВ алмазоподобного строения (адамантаны C₁₀–C₁₃ и диамантаны C₁₄–C₁₆) [19–20]. В этой связи мы считаем, что протоадамантаны, в отличие от адамтанов, являются биомаркерами. Необходимо отметить, что в растворимой части вышеуказанных бактерий стераны, терпаны, алициклогексаны и ароматические УВ не обнаружены [17–20].

Данная работа посвящена исследованию закономерностей распределения *n*-алкилбензолов в продуктах термических и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы бактерий, учитывая то, что в недрах при преобразовании ОВ протекают как термические, так и термокаталитические процессы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – хемоорганогетеротрофные аэробные бактерии *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM, способные к анаэробному росту в процессе денитрификации. Углекислородоокисляющие штаммы *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM культивировали жидкофазным методом. *Pseudomonas aeruginosa* RM растили на минерально-органической среде следующего состава, г/л: NaNO₃ – 2.0; KH₂PO₄ – 1.0; MgSO₄ 7H₂O – 0.25; CaCl₂ 2H₂O – 0.01; дрожжевой экстракт – 2.0; глюкоза – 20.0; вода дистиллированная; pH 7.0 [21]. *Arthrobacter* sp. RV выращивали в жидкой среде “rich”, г/л: пептон – 2.0, дрожжевой экстракт – 1.0; гидролизат казеина – 1.0; глюкоза – 1.0; мел – 2.0; глицерин – 10 мл/л; вода водопроводная; pH 6.7–7.2 [22]. Культивировали штаммы в колбах на качалке при 28°C в течение 24 и 96 ч, соответственно. Биомассу *Arthrobacter* sp. и *Pseudomonas aeruginosa* RM выделяли из жидких культур центрифугированием (6000 мин⁻¹). Биомассу исследуемых бактерий лиофилизировали. Лиофильную сушку проводили при 25°C, давлении 10 × 10⁻⁶ Бар в течение 24 ч.

Часть биомассы исследуемых бактерий, нерастворимую (подобно керогену) в *n*-гексане, хлороформе, смеси спирт : бензол и метанол : ацетон : бензол, подвергали термическим и термокатали-

тическим превращениям при 340°C и 280°C, соответственно, Катализатор – предварительно активированный (450°C, 4 ч) алюмосиликат. Продукты анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 6890N/5975C при программировании температуры от 70 до 290°C со скоростью подъема 4°C/мин; газ-носитель – гелий. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура в камере ионизации 250°C. Разделение УВ осуществляли на капиллярной колонке HP-1 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм. Идентификацию соединений проводили путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, а также с помощью библиотеки масс-спектров NIST.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было сказано выше, к синтезу алкилбензолов способны только археи. Наши исследования показали, что в результате термических и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы бактерий *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM, наряду с насыщенными УВ, образуются и ароматические – *n*-алкилбензолы и *n*-алкилтолуолы. Так, в результате термокаталитических превращений биомассы *Pseudomonas aeruginosa* RM и *Arthrobacter* sp. RV образуется гомологический ряд *n*-алкилбензолов состава C₉–C₂₃. Аналогичный гомологический ряд присутствует и в нефтях. На рис. 1 представлены масс-хроматограммы *n*-алкилароматических УВ по характеристическому иону *m/z* 91. Там же, для сравнения, дано распределение *n*-алканов. Необходимо отметить, что в продуктах термических и термокаталитических превращений биомассы исследуемых штаммов бактерий нами найдены алкилтолуолы, тогда как нафталины, фенантрены, *n*-алкилциклогексаны обнаружены не были.

Следует также отметить, что в наших условиях проведения термических превращений керогена в запаянных ампулах не происходит даже эпимеризация [23–26].

В табл. 1 представлены данные по распределению *n*-алкилбензолов C₉–C₂₃ в продуктах термических и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы бактерий *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM, а в табл. 2 – характеристика продуктов термических и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы тех же штаммов по *n*-алканам, *n*-алкилбензолам и изопренанам.

Как видно из табл. 2, коэффициент АВІ [13] в продуктах термических и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM ниже единицы и варьирует в диапазоне 0.63–0.95, а пара-

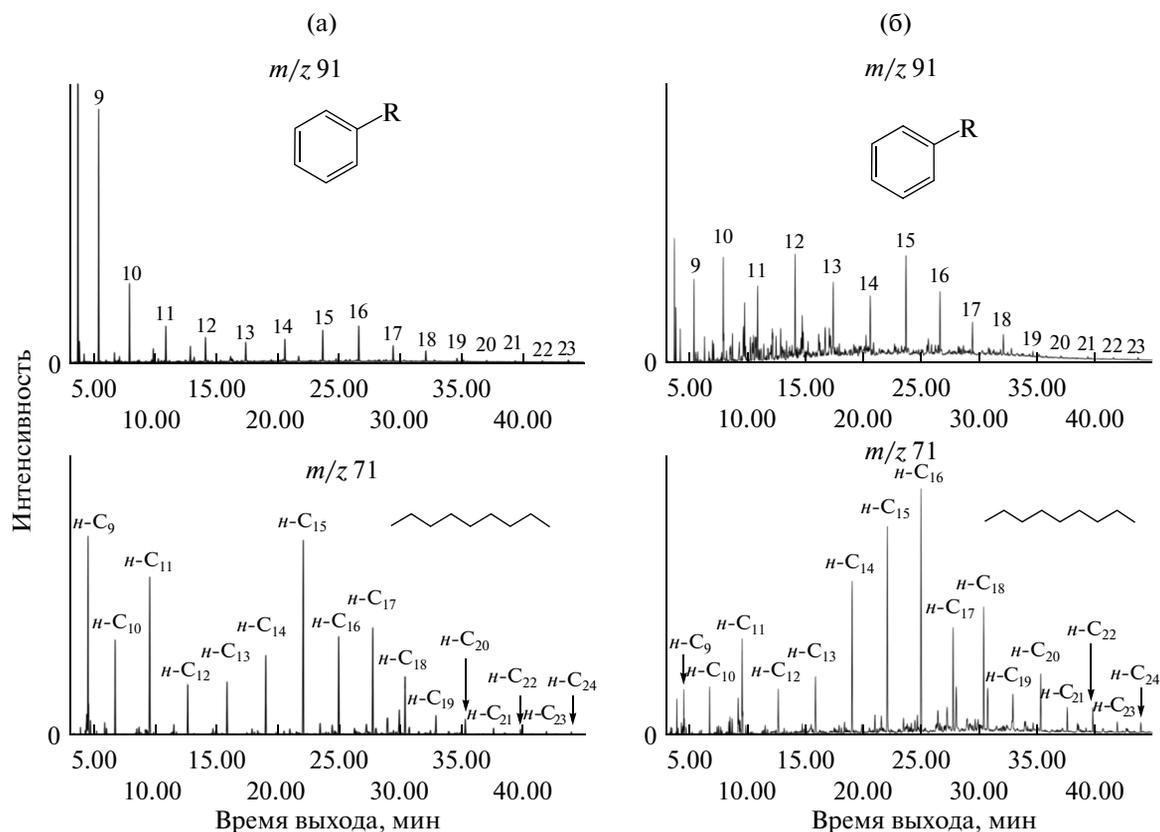


Рис. 1. Масс-хроматограмма *n*-алкилзамещенных аренов (m/z 91) и *n*-алканов (m/z 71), образующихся в результате термических (а) и термокаталитических (б) превращений нерастворимой части биомассы бактерии *Arthrobacter* sp. RV (R – *n*-алкил). *Arthrobacter* sp. RV.

Таблица 1. Относительное содержание (%) *n*-алкилбензолов C₉–C₂₃ в продуктах термических и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы бактерий *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM

| Алкилбензолы | <i>Arthrobacter</i> sp. RV | | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> RM | |
|----------------------------|----------------------------|------|----------------------------------|------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 |
| <i>n</i> -Пропилбензол | 44.3 | 31.0 | 46.0 | 11.4 |
| <i>n</i> -Бутилбензол | 17.2 | 21.9 | 14.4 | 14.4 |
| <i>n</i> -Пентилбензол | 7.9 | 9.4 | 6.8 | 10.1 |
| <i>n</i> -Гексилбензол | 5.4 | 11.1 | 4.9 | 14.1 |
| <i>n</i> -Гептилбензол | 3.4 | 5.1 | 3.4 | 10.1 |
| <i>n</i> -Октилбензол | 3.9 | 5.1 | 4.4 | 7.8 |
| <i>n</i> -Нонилбензол | 4.9 | 5.7 | 5.9 | 13.7 |
| <i>n</i> -Децилбензол | 5.9 | 4.4 | 6.4 | 8.5 |
| <i>n</i> -Ундецилбензол | 2.5 | 2.4 | 2.9 | 4.6 |
| <i>n</i> -Додещилбензол | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.9 |
| <i>n</i> -Тридецилбензол | 0.5 | 0.7 | 1.0 | 1.0 |
| <i>n</i> -Тетрадецилбензол | 0.5 | 0.3 | 0.5 | 0.3 |
| <i>n</i> -Пентадецилбензол | 0.5 | 0.3 | 0.5 | 0.3 |
| <i>n</i> -Гексадецилбензол | 0.5 | 0.3 | 0.5 | 0.3 |
| <i>n</i> -Гептадецилбензол | 0.5 | 0.3 | 0.5 | 0.3 |

Примечание: **1** – термические превращения, **2** – термокаталитические превращения.

Таблица 2. Характеристика продуктов термических и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM по *n*-алканам, *n*-алкилбензолам и изопренанам

| Образец | МА/Алк [13] | | АВІ [13] | | Пристан/Фитан [18] | |
|----------------------------------|-------------|------|----------|------|--------------------|------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| <i>Arthrobacter</i> sp. RV | 0.17 | 0.28 | 0.63 | 0.70 | 1.0 | 1.05 |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> RM | 0.12 | 0.32 | 0.75 | 0.95 | 0.83 | 1.04 |

Примечание: МА/Алк – отношение суммы *n*-моноалкилбензолов (C₁₄–C₁₆) к сумме *n*-алканов (C₁₃–C₁₆); АВІ – отношение суммы *n*-моноалкилбензолов (C₁₅ + C₁₇ + C₁₉) к сумме *n*-моноалкилбензолов (C₁₄ + C₁₆ + C₁₈). **1** – термические превращения, **2** – термокаталитические превращения.

метр МА/Алк < 1 – в диапазоне 0.12–0.32. Вместе с тем, величина генетического показателя пристан/фитан варьирует в пределах 0.83–1.05, что соответствует нефтям морского генезиса, генерированных в восстановительных условиях. Эти данные противоречат выводам [13], отмеченным ранее, когда величина МА/Алк < 1 соответствует континентальному ОВ (отношение при-

стан/фитан > 3). Одновременно с этим мы показали и то, что величина АВІ < 1 (в нашем случае варьирующая в диапазоне 0.63–0.95) также соответствует морскому ОВ. Следовательно, применять коэффициенты АВІ и МА/Алк при корреляциях в системах нефть–нефть и нефть–рассеянное ОВ необходимо с осторожностью.

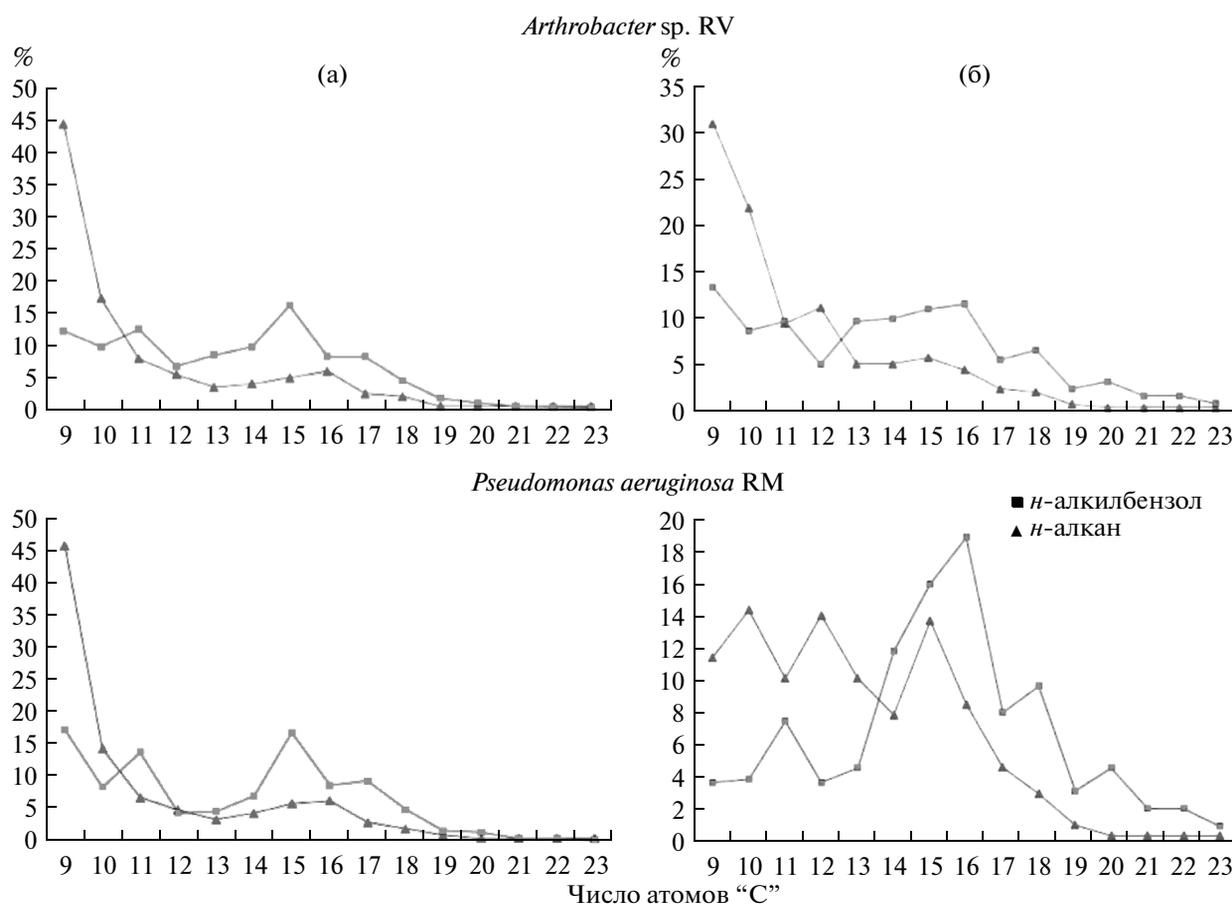


Рис. 2. Сравнительная характеристика *n*-алкилбензолов и *n*-алканов, полученных в результате термических (а) и термокаталитических (б) превращений нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM.

На рис. 2 показаны сравнительные характеристики по распределению *n*-алкилбензолов и *n*-алканов, образующихся в результате термических и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы исследуемых штаммов бактерий.

В продуктах термических превращений нерастворимой части *Pseudomonas aeruginosa* RM и *Arthrobacter* sp. RV в распределении гомологического ряда *n*-алкилбензолов наблюдается небольшой максимум на C₁₆. В продуктах термокаталитических превращений у *Pseudomonas aeruginosa* RM мы видим превалирование *n*-алкилбензолов с четным числом атомов углерода в молекуле состава C₈, C₁₀, C₁₂ и *n*-алкилбензола с нечетным атомом углерода состава C₁₅, в то время как у *Arthrobacter* sp. RV – *n*-алкилбензола с четным числом атомов углерода состава C₁₂ (рис. 2, табл. 1).

Как было отмечено выше, в нефтях, наряду с алкилбензолами, присутствуют *n*-алкилциклогексаны. В нашем случае, в отличие от нефтей, *n*-алкилциклогексаны не образуются. Следует отметить, что между *n*-алканами и *n*-алкилбензолами корреляции не наблюдается, в отличие от имеющей место корреляции в распределении *n*-алканов и *n*-алкилциклогексанов при термолитическом расщеплении кислородсодержащих предшественников нефтяных углеводородов [25, 26].

Можно заключить также следующее: т.к. ни в термолитатах ни в термокатализатах нами не были обнаружены алкилциклогексаны, то очевидно, что найденные нами *n*-алкилбензолы являются биомаркерами и, скорее всего, образовались из соответствующих ароматических карбоновых кислот, непосредственно входящих в состав нерастворимой части биомассы бактерий. О том, что ароматические УВ отражают черты строения исходной биомассы, может свидетельствовать и тот факт, что этилбензол, относительное содержание которого является генетическим показателем, отражающим тип исходного органического вещества, как было показано в работе [24], также является биомаркером.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части Государственного задания (проект № 2470) и в рамках Государственной программы повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Пустильникова С.Д., Петров Ал.А. // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 1. С. 20.
2. Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Забродина М.Н. // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. М.: Наука. 1985. С. 33.
3. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука. 1984.
4. Тиссо Б.П., Вельте Д.Х. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981.
5. Gallegos E.J. // J. Chromatographic Sci. 1981. V. 19. P. 177.
6. Головкин А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С. // Геохимия. 2000. № 3. С. 282.
7. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. Second Edition. // Prentice Hall, Cambridge University Press. 2005.
8. Иванова И.К., Каширицев В.А. // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 11. С. 1539.
9. Blumer M., Mullin M.M., Guillard R.R.L. // Mar. Biol. 6 (3). 1970. P. 226.
10. Хант Дж. Геохимия и геология нефти. М., Мир. 1982. 500 с.
11. Остроухов С.Б. // Материалы IV Междунар. конф. "Химия нефти и газа". Томск, 2000. Т. 1. С. 349.
12. Гончаров И.В., Носова С.В., Самойленко В.В. // Материалы V Междунар. конф. "Химия нефти и газа". Томск. 2003. С. 10.
13. Фадеева С.В. Автореферат кандидатской диссертации. ОАО "ТомскНИПИнефть", Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2013. 22 с.
14. Воробьева Л.И. Археи. М.: "Академкнига". 2007.
15. Ladygina N., Dedyukhina E.G., Vainshtein M.B. // Process Biochemistry. 2006. V. 41. № 5. P. 1001.
16. De Rosa, M., Gambacorta L. // Biochem. J. 1972. V. 128. P. 751.
17. Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 374 [Petrol. Chemistry. 2013. V.53. N 5. P. 331].
18. Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 352 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. N. 5. P. 347].
19. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н., Строева А.Р., Стоколос О.А., Богатырев С.О., Кошелев В.Н. // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 4. С. 15.
20. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н., Строева А.Р., Кошелев В.Н. // Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2014. № 2 (275). С. 82.
21. Назина Т.Н., Соколова Д.Ш., Григорьян А.А., Сюэ Я.Ф., Беляев С.С., Иванов М.В. // Микробиология. 2003. Т. 72. С. 206.
22. Добровольская Т.Г., Скворцова И.Н., Лысак Л.В. Методы определения и идентификации почвенных бактерий. М.: МГУ, 1990. 72 с.
23. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. // Материалы V Междунар. конф. "Химия нефти и газа". Томск, 2003.
24. Гордадзе Г.Н. Термолитическое расщепление органического вещества в нефтегазопроисводческой геохимии. М.: ИГиРГИ. 2002.
25. Окунцова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 3. С. 225. [Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 3. P. 207].
26. Окунцова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. // Химия твердого топлива. 2010. № 5. С. 65.