

## 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 гомологические 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 термоллиза 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 таковым в исходной нефти. Относительное распределение стеранов и терпанов в продуктах термоллиза 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 штамм 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. Термоллиз нерастворимой части биомассы бактерий и асфальтенов проводили в одинаковых условиях, при температуре 330°C в запаянной ампуле.

Анализ УВ в растворимой части, продуктах термоллиза 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).

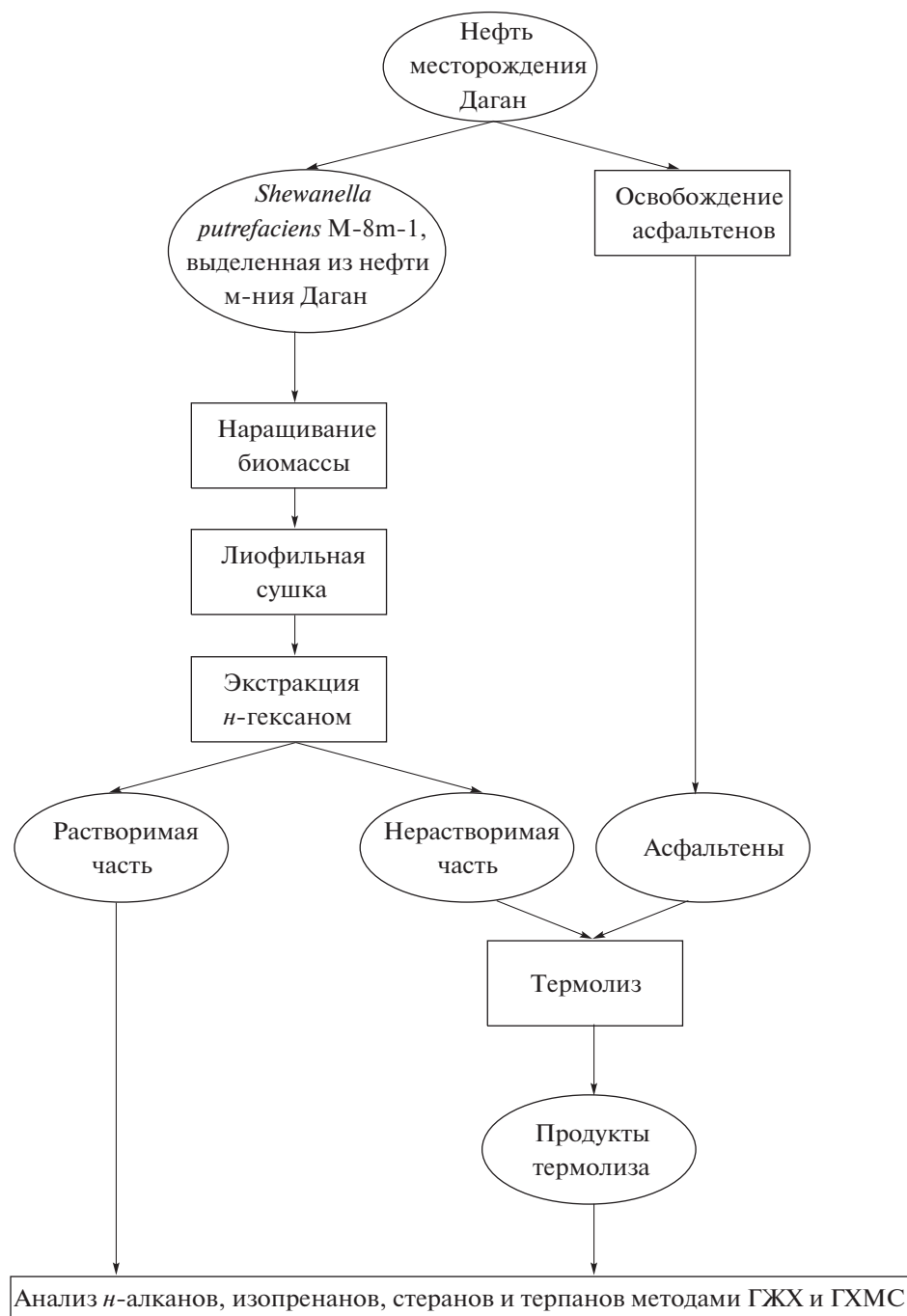


Схема 1. Схема исследования насыщенных UV-биомаркеров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

***n*-Алканы и изопренаны.** В табл. 1 представлено распределение *n*-алканов состава  $C_{10}$ – $C_{36}$ , пристана и фитана, в табл. 2 – распределение изопренанов состава  $C_{11}$ – $C_{20}$  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  $C_{10}$ – $C_{36}$  и изопренанов  $C_{11}$ – $C_{20}$ . 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"<br>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/<br>фитан | Пристан/<br><i>n</i> -C <sub>17</sub> | Фитан/<br><i>n</i> -C <sub>18</sub> | Пристан + фитан/<br><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*/<br><i>n</i> -C <sub>28</sub> | изо-C <sub>17</sub> /<br><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:  $K_{неч}^1 = (n-C_{13} + n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19} + n-C_{21}) / (n-C_{14} + n-C_{16} + n-C_{18} + n-C_{20} + n-C_{22})$ ;  $K_{неч}^2 = (n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}) / (n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32} + n-C_{34})$ ;

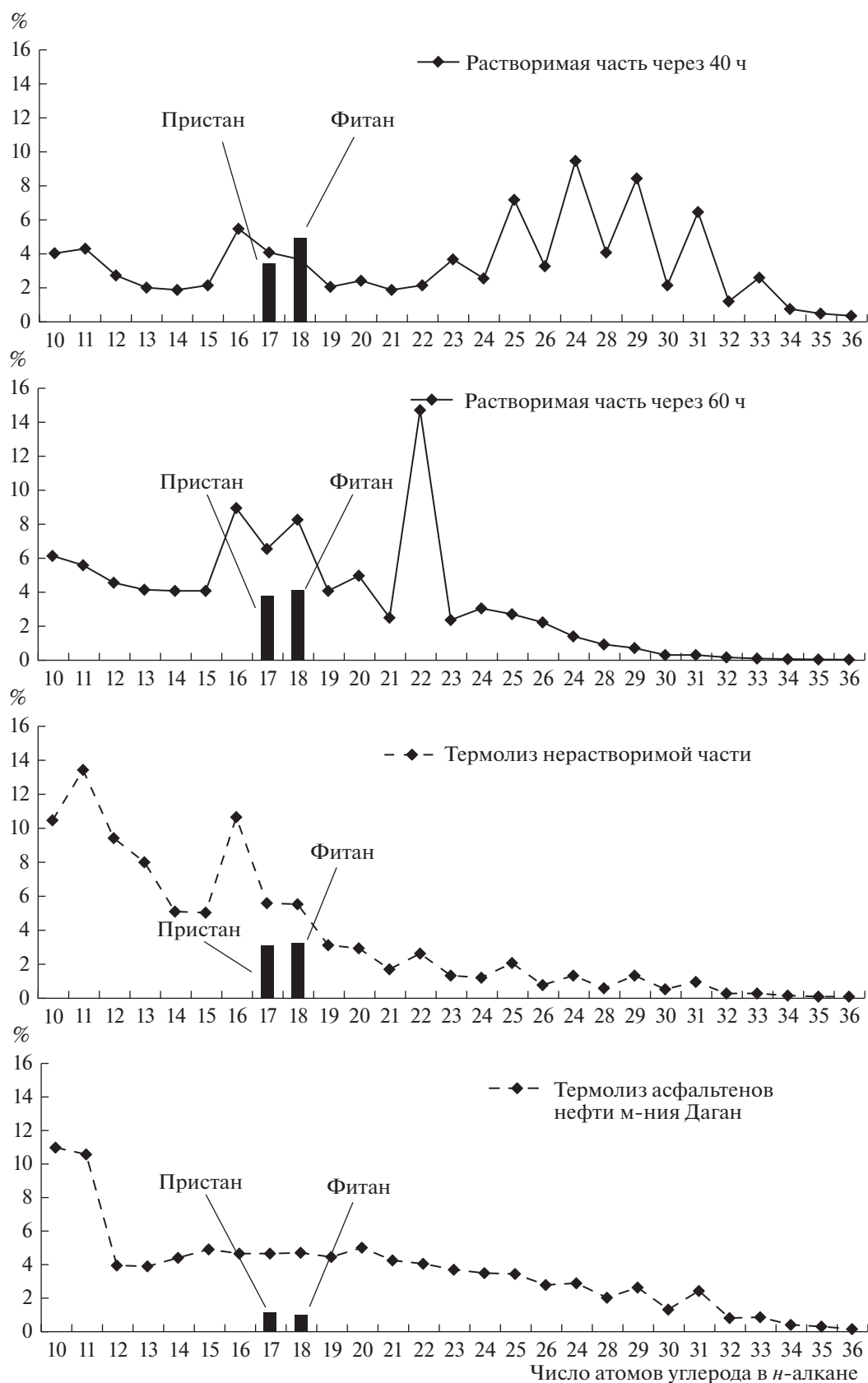
\* Сквален – 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен.

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).

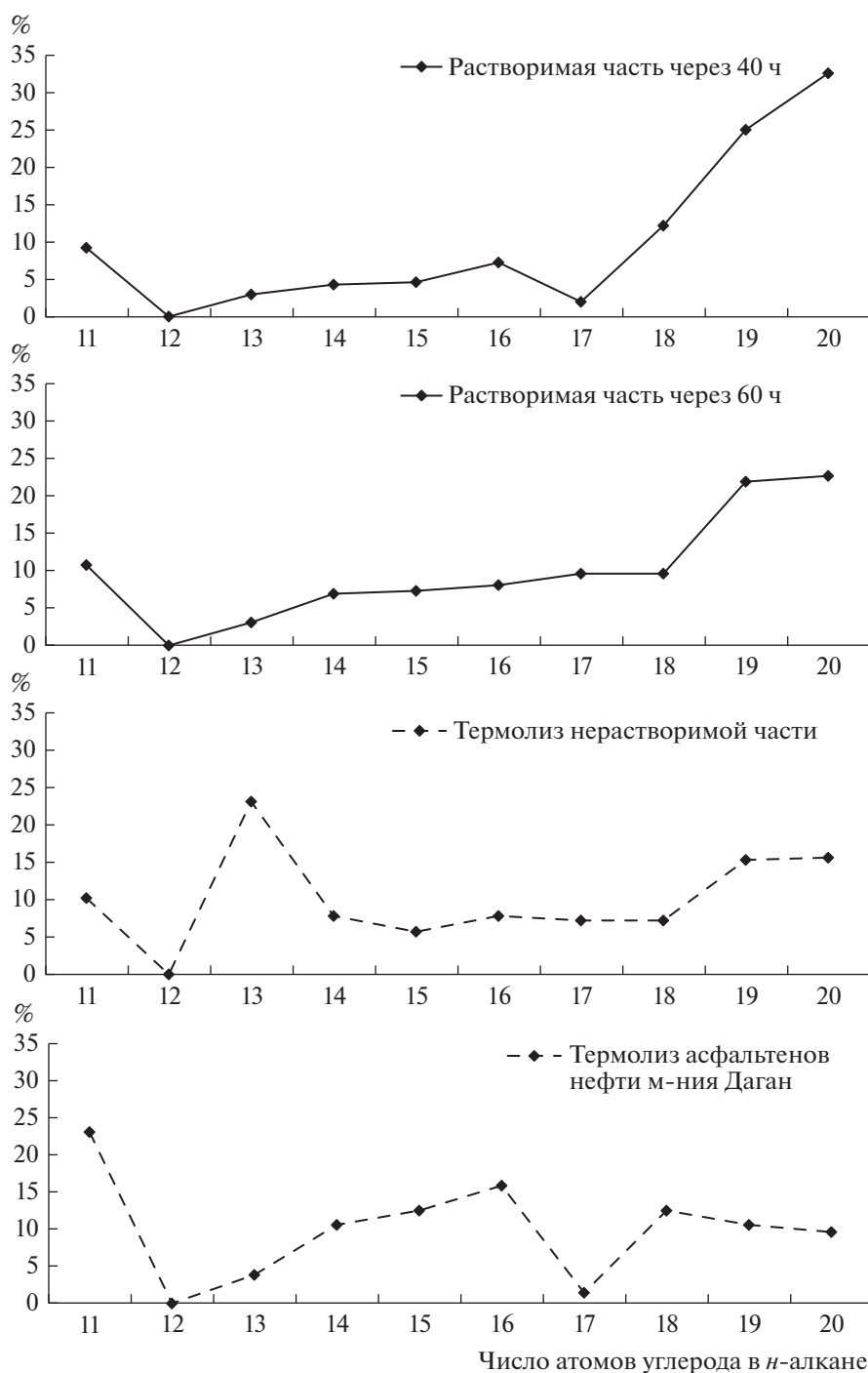
Наряду с термолитзом нерастворимой части биомассы бактерий, как было сказано выше, мы, в аналогичных условиях, провели термолитз асфальтенов, выделенных из той же нефти месторождения Даган. Асфальтены являются продуктами наиболее близкими к керогену (отличие заключается в том, что кероген – биополимер,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

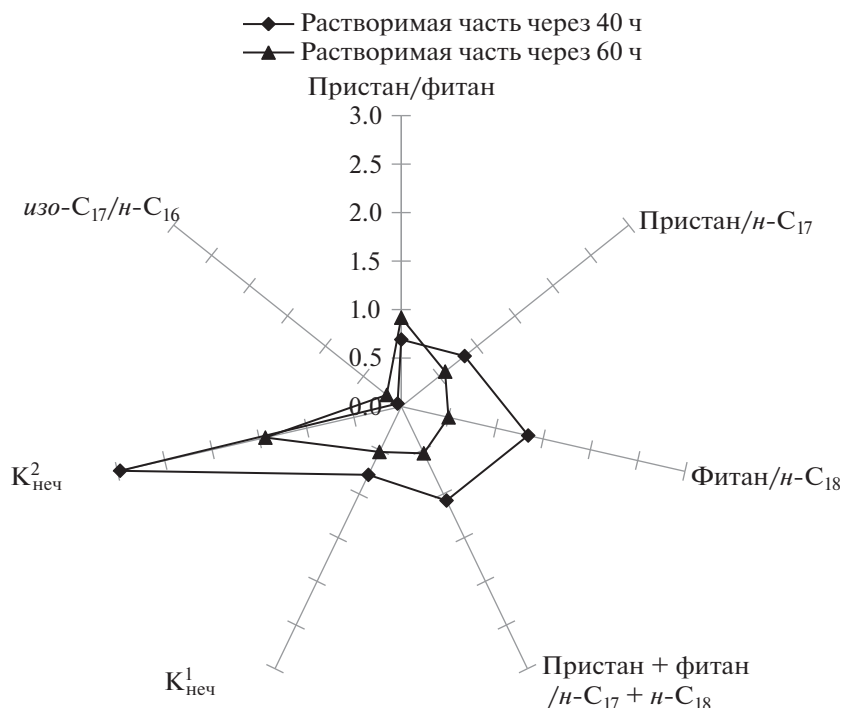


Рис. 3. Сравнительная характеристика растворимой части биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens*, отобранной в разное время, по *n*-алканам и изопренанам.

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  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$ .



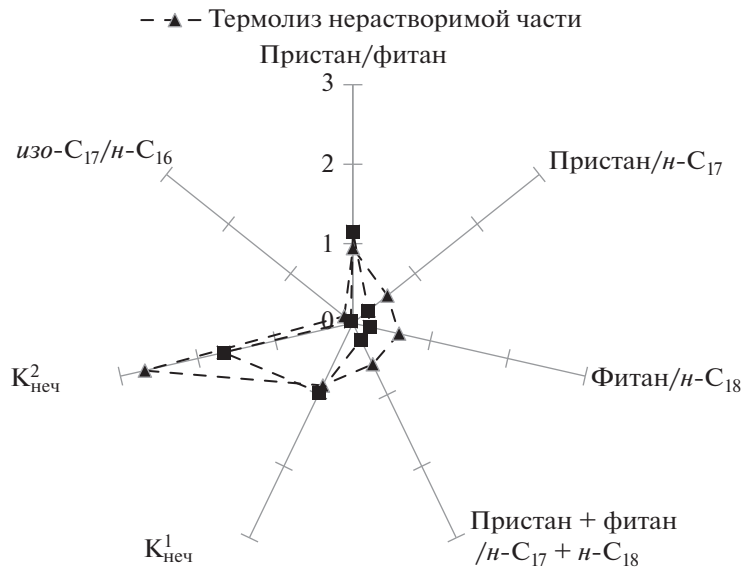


Рис. 4. Сравнительная характеристика продуктов термоллиза (330°С) нерастворимой части (керогена) биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов нефти м-ния Даган по *n*-алканам и изопренанам

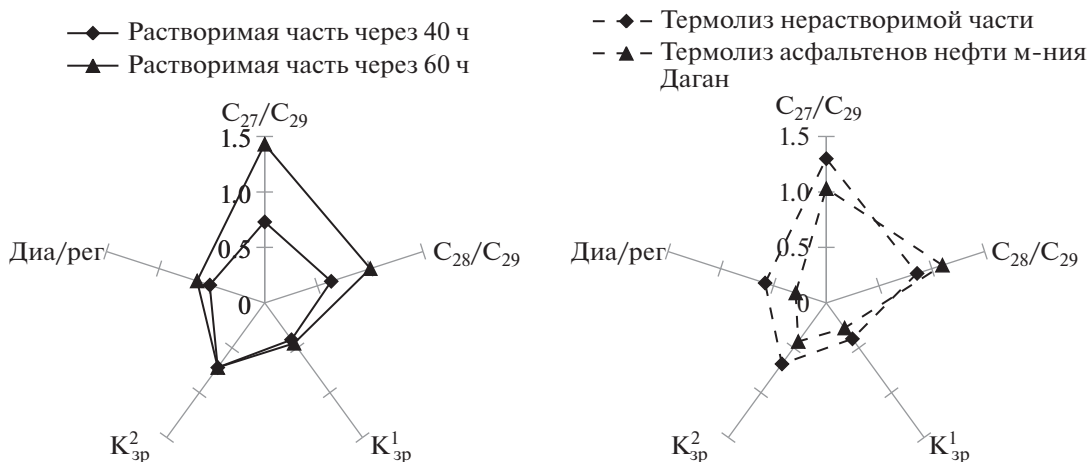


Рис. 5. Сравнительная характеристика биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти м-ния Даган, по стеранам.

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/<br>пента | Тетра/<br>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 $\alpha$ ).

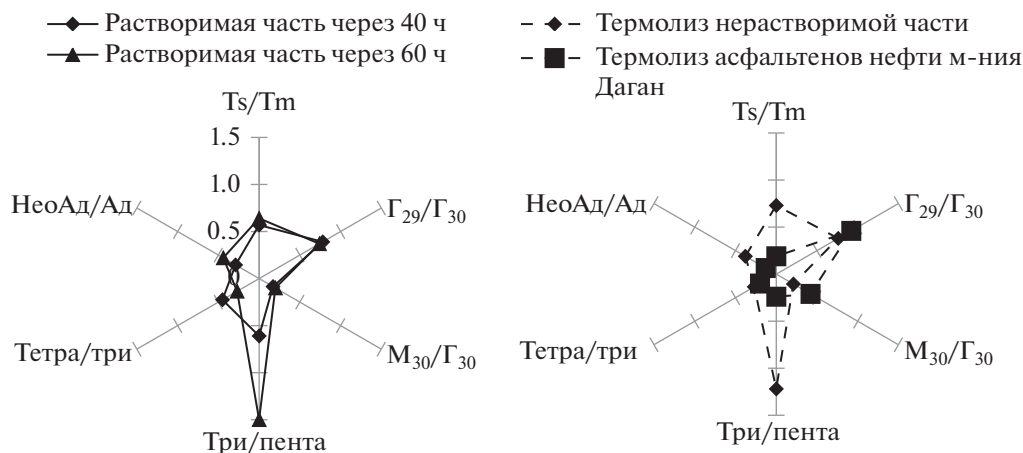


Рис. 6. Сравнительная характеристика биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти м-ния Даган, по терпанам.

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].