

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Российский государственный университет
нефти и газа имени И. М. Губкина»

На правах рукописи



ПОШИБАЕВА АЛЕКСАНДРА РОМАНОВНА

**БИОМАССА БАКТЕРИЙ
КАК ИСТОЧНИК УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ**

Специальность 02.00.13 – «Нефтехимия»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук,
кандидат химических наук,
профессор Г.Н. Гордадзе

Москва – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. УГЛЕВОДОРОДЫ В НЕФТЯХ И БИОСФЕРЕ	9
1.1. Углеводороды нефти	9
1.1.1. Углеводороды-биомаркеры.....	9
1.1.1.1. Алканы.....	10
1.1.1.2. Изопренаны.....	12
1.1.1.3. Цикланы	15
1.1.2. Преобразованные углеводороды	28
1.1.2.1. Адамантаны	28
1.1.2.1. Диамантаны	29
1.2. Углеводороды биосферы	36
1.2.1. Углеводороды эукариот.....	36
1.2.2. Углеводороды прокариот	40
1.2.2.1. Углеводороды архей	41
1.2.2.2. Углеводороды бактерий	44
1.3. Углеводороды, образующиеся в результате термолиза керогена	52
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	57
ГЛАВА III. УГЛЕВОДОРОДЫ И КИСЛОТЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В РАСТВОРИМОЙ ЧАСТИ БИОМАССЫ БАКТЕРИЙ	61
ГЛАВА IV. УГЛЕВОДОРОДЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В ПРОДУКТАХ ТЕРМОЛИЗА И ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕРАСТВОРИМОЙ ЧАСТИ БИОМАССЫ БАКТЕРИЙ	71
4.1. n-Алканы и изопренаны	71

4.2. Стераны и терпаны.....	83
4.3. Протоадамантаноиды и углеводороды алмазоподобного строения (адамантаны и диамантаны).....	92
ВЫВОДЫ	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	104

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существуют две основные гипотезы образования нефти: органическая (осадочно-миграционная) и неорганическая (абиогенная). Основное внимание в осадочно-миграционной гипотезе образования углеводородов нефти уделяется термическим и термокаталитическим процессам преобразования исходного органического вещества (ОВ). К сожалению, гораздо меньше внимания в образовании углеводородов (УВ) нефти уделяется роли бактерий, как правило, им отводится роль лишь в начальном этапе преобразования исходного ОВ. Вместе с тем, понимание процессов нефтеобразования имеет большое теоретическое и практическое значение с точки зрения поисков нефтяных месторождений и возобновления запасов нефти.

Происхождение нефти, как и происхождение жизни, является фундаментальной проблемой естествознания. При этом происхождение нефти – это и актуальная проблема нефтяной геологии. Поскольку для того, чтобы вести обоснованные поиски нефти, необходимо знать, где и из каких источников она образовалась.

В биогенной теории считается, что углеводороды возникли из ОВ, представляющего собой остатки живых организмов, обитавших на Земле в прошлые геологические эпохи. Учитывая этапы эволюции живых организмов, можно предположить, что первичным источником нефти являются прокариоты, а именно, археи и бактерии. По всей вероятности, процессы образования нефти из биомассы остатков прокариотических организмов продолжают и в настоящее время. С учётом широкого распространения прокариот и высокой скорости их размножения, происходит накопление огромных количеств ОВ, которое может быть источником УВ. Однако, этот вопрос практически не исследован.

В настоящее время запасы нефти считаются исчерпаемыми, что делает поставленную проблему еще более актуальной.

Целью работы является идентификация и установление закономерностей распределения углеводов и гетероатомных соединений на молекулярном уровне, образующихся как в растворимой части биомассы прокариот (в частности, бактерий), так и в результате термолиза и термокаталитических превращений их нерастворимой части, в связи с происхождением углеводов нефти.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Культивировать биомассу штаммов бактерий.
2. Провести термолиз и термокаталитические превращения нерастворимой части биомассы бактерий.
3. Идентифицировать углеводороды и гетероатомные соединения в растворимой части биомассы различных штаммов бактерий и изучить закономерности их распределения.
4. Идентифицировать углеводороды в продуктах термолиза и термокаталитических превращений нерастворимой части штаммов биомассы бактерий и изучить закономерности их распределения.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Установлено, что в растворимой части биомассы бактерий *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM среди насыщенных УВ-биомаркеров образуются только алифатические УВ (н-алканы) и соответствующие жирные кислоты. Циклические УВ-биомаркеры у данных штаммов бактерий не обнаружены.
2. Впервые установлено, что в продуктах термолиза и термокаталитических превращений нерастворимой части исследуемых бактерий среди насыщенных УВ-биомаркеров образуются н-алканы, изопренаны, стераны, терпаны, которые находятся в нефтях.

3. Впервые найдено, что в результате термолиза нерастворимой части *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM, образуются только протоадамантаноиды, а в продуктах термokatалитических превращений углеводороды алмазоподобного строения – адамантаны C₁₀–C₁₃ и диамантаны C₁₄–C₁₆.

Практическое значение результатов:

1. Предложен новый способ получения насыщенных нефтяных УВ-биомаркеров и углеводородов алмазоподобного строения путем термолиза и термokatалитических превращений нерастворимой части биомассы бактерий.

2. Образование нефтяных УВ из биомассы прокариот может свидетельствовать о том, что нефть образуется и в настоящее время. Данный факт может изменить стратегию поисков нефтяных месторождений.

Защищаемые положения:

1. В растворимой части биомассы бактерий *Pseudomonas aeruginosa* RM и *Arthrobacter* sp. RV среди УВ-биомаркеров образуются только н-алканы, соответствующие жирные кислоты, а также непредельный нерегулярный изопренан – сквален (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен).

2. В продуктах термолиза и термokatалитических превращений нерастворимой части биомассы исследуемых штаммов образуются насыщенные УВ-биомаркеры, которые находятся в нефтях: н-алканы, изопренаны, стераны и терпаны.

3. В результате термолиза нерастворимой части *Arthrobacter* sp. RV и *P.aeruginosa* RM, образуются протоадамантаноиды, а в продуктах термokatалитических превращений углеводороды алмазоподобного строения – адамантаны C₁₀–C₁₃ и диамантаны C₁₄–C₁₆.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на 20-ой Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов" (МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, 2013 г.), Kazan workshop on abiotic hydrocarbons (Kazan, 2013), Юбилейной десятой всероссийской конференции молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности (газ, нефть, энергетика)» (РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, Москва, 2013 г.), Petrochemistry and Chemical Engineering (Hilton San Antonio Airport, TX, USA, 2013), Балтийской школе-семинаре «Петромодель» (Петергоф, Санкт-Петербург, 2014 г.), 13-ой международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр» (Грузинский государственный технический университет, Грузия, Тбилиси, 2014 г.), Всероссийском симпозиуме с международным участием «Современные проблемы физиологии, экологии и биотехнологии микроорганизмов» (МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 2014 г.).

Публикации. Основные положения и результаты исследования отражены в 13 научных работах, в том числе в 6 статьях, пять из которых, реферируемы ВАКом, и 7 тезисах докладов на международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка использованной литературы. Содержание диссертации изложено на 124 страницах; включает 35 рисунков, 12 таблиц и перечень использованной литературы из 180 наименований.

Автор искренне благодарит, зав. кафедрой органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, д.х.н., проф. Кошелева В.Н. за создание благоприятных условий для выполнения данной диссертационной работы, а также сотрудников и преподавателей - д.х.н., проф. Рябова В.Д., д.т.н., проф. Сафиеву Р.З., д.т.н., проф. Мкртычана В.Р., к.т.н., доц. Иванову Л.В., к.х.н.,

доц. Сокову Н.А., к.т.н., доц. Стоколос О.А., к.х.н., доц. Зиновьеву Л.В., к.х.н., ст. препод. Чернову О.Б., зав. лаб. Тюрину Н.П. за доброе отношение, внимание и полезные консультации; зав. кафедрой физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, д.х.н., проф. Винокурова В.А., а также сотрудников - к.х.н., м.н.с. Котелева М.С., аспиранта Шарипову Д.А., магистрантов лаборатории биотехнологии для нефтяной и газовой промышленности за возможность проводить часть микробиологических исследований, а особенно к.б.н., доц. Ботвинко И.В. за помощь и привитие интереса к микробиологии. Искренняя благодарность сотрудникам лаборатории химии углеводородов нефти к.х.н., доц. Гируцу М.В. за поддержку и конструктивные советы, помощь в ходе выполнения работы, магистрантам Богатыреву С.О. и Кирееву С.В.

Глубокую благодарность и признательность автор выражает своему научному руководителю д.г-м.н. и к.х.н., проф., академику РАЕН Гордадзе Г.Н. за веру в автора, постоянную поддержку, всестороннее сотрудничество, ценные советы и замечания в работе над диссертацией, отеческую опеку.

ГЛАВА I. УГЛЕВОДОРОДЫ В НЕФТЯХ И БИОСФЕРЕ

В настоящем обзоре основное внимание мы уделяем насыщенным УВ нефти - УВ-биомаркерам (н-алканам, изопренанам, стеранам, терпанам) и преобразованным УВ (в частности, адамантанам и диамантанам). Проанализированы имеющиеся в литературе данные по УВ биосферы - эукариотических и прокариотических организмов. Особое внимание уделено происхождению углеводородов как в нефтях, так и биосфере.

1.1. Углеводороды нефти

УВ нефти - это сложные и чрезвычайно разнообразные по своему составу и строению органические молекулы. УВ являются важнейшей составной частью любой нефти. Их содержание в различных нефтях колеблется от 30–40 до почти 100% (в газовых конденсатах), в среднем же углеводороды составляют до 70% мас. всех нефтей [1-4].

Все УВ нефтей условно разделены на две основные группы [1,5]:

1. Реликтовые УВ (биомаркеры, биометки), или хемофоссилии; в частности, нормальные и изопреноидные алканы, циклические изопреноиды – стераны, тритерпаны и пр.
2. Преобразованные УВ, утратившие черты строения, свойственные исходным биоорганическим молекулам; в частности, адамантаны и диамантаны.

1.1.1. Углеводороды-биомаркеры

Для УВ-биомаркеров нефтей характерна гомологичность, которая связана с особенностями их образования путем равновероятной деструкции алифатической цепи соответствующих геополимеров (кероген).

Другим важным свойством реликтовых УВ является их высокая концентрация в нефтях, обычно значительно превышающая равновесные концентрации близких по строению изомеров [1].

Все реликтовые УВ нефтей могут быть разбиты на две основные группы:

1. Реликтовые УВ неизопреноидного типа строения, которые представлены, главным образом, алифатическими соединениями, имеющими – н-алкильные или слаборазветвленные цепи (н-алканы, 12- и 13-метилалканы и др.).
2. Реликтовые УВ изопреноидного типа строения, как алифатического, так и алициклического, с числом циклов в молекуле от одного до пяти (изопренаны, стераны, терпаны).

1.1.1.1. Алканы

Алканы принадлежат к числу наиболее хорошо изученных УВ любой нефти. Общее содержание н-алканов в нефтях колеблется в весьма широких пределах – от 1 до 20% и более. В то же время имеются нефти (как правило, добываемые из третичных отложений) или совсем не содержащие нормальных алканов, или имеющие чрезвычайно низкое (менее 1 %) их содержание.

Отличительной чертой нефтяных УВ этого класса являются их достаточно высокие концентрации, особенно концентрации некоторых ключевых структур. К таким структурам относятся, например, нормальные алканы, монометилзамещенные алканы с различным положением замещающего радикала (изо- и антеизоалканы, 7-метилгептадекан, 12-метилалканы состава C_{24} – C_{30} и 13-метилалканы состава C_{26} – C_{30} и явные их продукты деструкции – УВ состава C_{19} – C_{24}), а также алканы изопреноидного типа строения, или изопренаны. Благодаря появлению новых аналитических методов и расширению возможностей технического оборудования существенно увеличивается диапазон

идентифицируемых высокомолекулярных n-алканов, содержащих до 120 атомов углерода в молекуле [6-10].

В настоящее время считается, что нефтяные алканы образуются из высокомолекулярных предшественников, встречающихся в живых организмах: каротиноидов, жирных кислот, восков высших растений [8, 11-12], полиизопреновых спиртов до C_{100} и выше [13].

Относительное содержание алканов позволяет определить тип исходного органического материала, степень его зрелости, уровень биодеградаци, условия обстановки осадконакопления и влияние эффектов миграции [1, 14]. Так, высокое содержание низкомолекулярных n-алканов обусловлено участием водорослей в образовании исходного ОВ. Найдено, что характерной чертой нефтей морского генезиса, указывающей на участие водорослей, является высокое содержание n- C_{17} (красные и зеленые водоросли), n- C_{15} и n- C_{19} -алканов (бурые водоросли) [15, 16], тогда как преобладание n-алканов C_{23} – C_{35} свидетельствует о вкладе наземного ОВ [1, 11, 15]. Высокие концентрации n- C_{22} в ОВ указывают на гиперсоленую обстановку осадконакопления. В нефтях континентального генезиса наблюдается преобладание высокомолекулярных n-алканов состава $\geq C_{20}$, среди которых иногда выделяются n- C_{27} и n- C_{29} .

Соотношения четных и нечетных n-алканов применяют как для оценки вклада исходного ОВ различной природы, так и для оценки степени зрелости. Высокие значения отношения нечетные/четные могут служить показателем низкой степени зрелости ОВ. Поскольку в исходном органическом веществе превалируют насыщенные жирные кислоты с четным числом атомов углерода в молекуле (в морских осадках, в отличие от континентальных, преобладают более низкомолекулярные жирные кислоты), а декарбоксилирование происходит легче, чем разрыв С-С связи, то, следовательно, на ранних стадиях созревания органического вещества образуются преимущественно нормальные алканы с

нечетным числом атомов углерода в молекуле. Коэффициент преобладания нечетных n-алканов над четными (CPI – Carbon Preference Index) отражает степень зрелости ОВ [11].

1.1.1.2. Изопренаны

Наиболее важным открытием в области химии нефти и органической геохимии за последние четыре десятилетия, безусловно, явилось обнаружение в нефтях, углях, сланцах и рассеянном органическом веществе (РОВ) большого числа изопреноидных алифатических УВ. Оказалось, что вся толща осадочных отложений буквально пропитана соединениями, имеющими изопреноидный тип строения. Эти два основных строительных блока – неразветвленная алифатическая цепь и изопреноидная единица 2-метилбутадиен-1,3 (Рисунок 1а) составляют основную массу, как биологического исходного вещества, так и УВ-каустобиолитов. Две изопреновые единицы посредством гидрогенизации двойных связей образуют монотерпан (Рисунок 1б) и т.д.

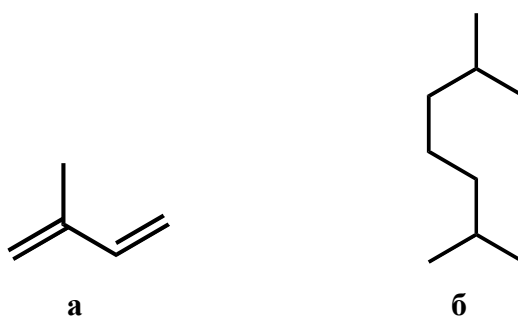


Рисунок 1 – 2-метилбутадиен-1,3 (а), монотерпан (б)

Регулярные изопренаны представлены УВ состава C_{12} – C_{20} . Их состав отражает условия обстановки осадконакопления и степень преобразованности исходного ОВ.

Из всех регулярных изопренанов в геохимических исследованиях наиболее часто используется пристан (Pr) и фитан (Ph), 2,6,10,14-тетраметилпентадекан ($C_{19}H_{40}$) и 2,6,10,14-тетраметилгексадекан ($C_{20}H_{42}$), соответственно.

Они связаны с фитолом – непредельным изопреноидным спиртом, входящим в состав природного пигмента – хлорофилла [9] (Рисунок 2).

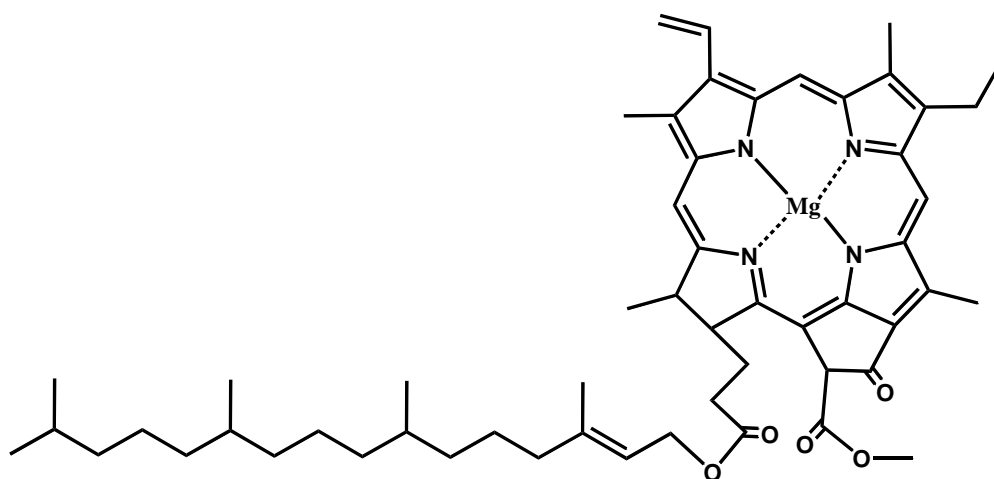


Рисунок 2 – Хлорофилл растений

В окислительной обстановке преобразование фитола происходит в фитеновую кислоту, ее декарбоксилирование и последующее восстановление образовавшегося пристена до пристана. В восстановительной среде сначала происходит восстановление двойной связи фитола до дигидрофитола с последующим восстановлением окси группы, приводящим к образованию фитана. Поэтому полагают, что относительно повышенное содержание в нефти или РОВ пристана свидетельствует об окислительной обстановке при диагенезе и наоборот.

Отношение пристан/фитан в морских нефтях колеблется в пределах 0,5–1,5. В морских нефтях обычно высока концентрация изопреноидных алканов, а также цикланов. В легких фракциях характерным является заметное количество циклопентановых УВ и этилбензола. Всегда необходимо помнить, что отношение

пристан/фитан связано как с типом ОВ, так и с окислительной обстановкой в диагенезе [17, 18]; увеличивается величина этого отношения и при повышении температуры [19].

Критерием для отнесения алканов к изопреноидным УВ служит правильное чередование метильных групп. Гомологичность является, как и всюду, следствием процессов деструкции более высокомолекулярных источников. Однако, в отличие от реликтовых неразветвленных алканов, в изопреноидах всегда можно обнаружить «провалы» в концентрациях тех или иных гомологов. Например, в нефтях отсутствуют изопренаны состава C_{12} и C_{17} . Это обусловлено тем, что невозможен разрыв цепи (образование гомолога) в том месте, где находятся замещающие метильные радикалы [20] (Рисунок 3).

Эта особенность чрезвычайно важна для определения источников образования тех или иных изопреноидных алканов. Именно отсутствие некоторых гомологов дает иногда наиболее ценную информацию.

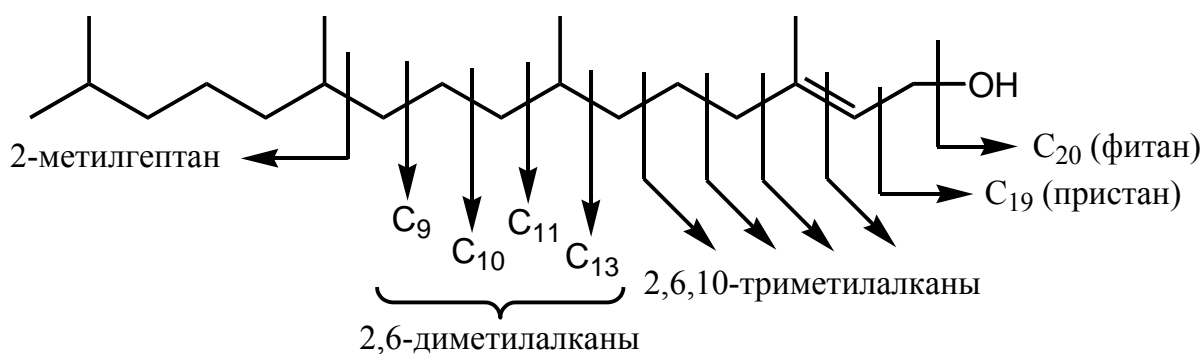


Рисунок 3 – Схема распада фитола

В нефтях найдены изопренаны от C_{10} вплоть до C_{40} – регулярного, нерегулярного и псевдoreгулярного типов строения.

Основным источником регулярных изопреноидов в нефтях являются фитол (C_{20}) и соланосол (C_{45}) [20].

Общая концентрация изопреноидов в нефтях континентального генезиса значительно меньше, чем в нефтях морского генезиса [2-3].

Действительно, своеобразие их строения и высокая концентрация в различных нефтях убедительно свидетельствуют в пользу их биогенного происхождения [5].

1.1.1.3. Цикланы

Цикланы (нафтены) являются наиболее интересной и наиболее трудно исследуемой частью любой нефти. По своему химическому строению нафтены далеко не одинаковы и различаются, в первую очередь, количеством циклов в молекуле. Все нафтены условно делятся на две большие группы: моно- (алкилциклопентаны и алкилциклогексаны) и полициклические (би-, три-, тетра- и пентациклические) УВ. Максимальное число циклов в нафтенах, идентифицированных в виде индивидуальных соединений равно шести [1, 14, 21].

В данной части обзора основное внимание мы уделили стеранам, терпанам и углеводородам алмазоподобного строения.

Стераны являются важнейшими реликтовыми УВ нефтей. В условиях диа- и катагенеза в земной коре стераны претерпевают сложное постепенное изменение конфигурации нескольких хиральных центров. Именно эта эпимеризация и является той мерой, которая способна оценить степень катагенетического созревания биоорганических молекул до нефтяного уровня, а, следовательно, и прогнозировать возможности нахождения залежей нефти в конкретных регионах.

Возможность использования стеранов в качестве индикаторов определенных условий формирования осадка и маркеров типа исходного ОВ широко освещена в работах многих исследователей. Стераны, наряду с

терпанами, являются наиболее широко применяемыми для геохимических реконструкций биометками. Роль стеранов отмечена в работах Н.Б. Вассоевича [22], Ал.А. Петрова [23-27], Г.Н. Гордадзе [28] и еще многих российских и зарубежных исследователей [9, 29-33].

Стераны образованы монотерпанами, содержащими до шести изопреновых единиц и, как правило, четырех циклов, среди которых D – кольцо всегда состоит из пяти атомов углерода.

В нефтях идентифицированы стераны «регулярные», синтезированные живым веществом, и «перегруппированные» – продукты их преобразования при диа- и катагенезе (Рисунок 4).

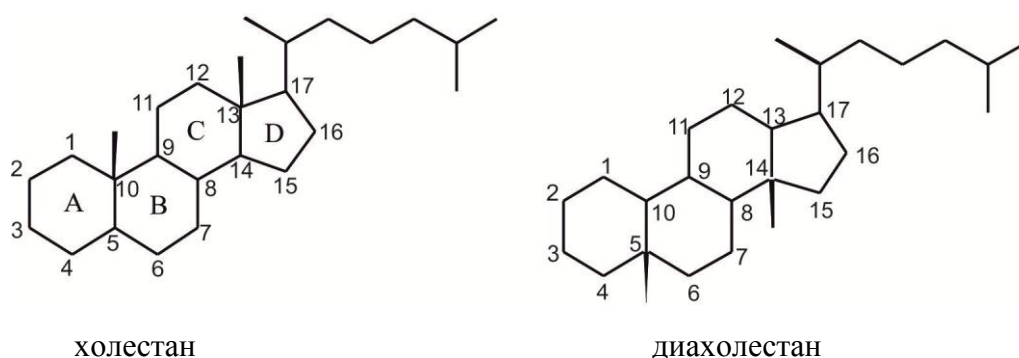


Рисунок 4 – Структурная формула холестана и диахолестана

Диастераны отличаются от регулярных стеранов наличием метильных групп в положениях C_5 и C_{14} вместо водородных атомов и наличием водородных атомов в положениях C_{10} и C_{13} вместо метильных групп [26]. Существенно, что возникновение диастеранов связано с кислым катализом на глинах; в карбонатной матрице образование диастеранов практически не происходит. Иными словами, по величине отношения диа/рег стеранов можно определить, в каких литолого-фациальных условиях образовалась нефть - в глинистых или карбонатных.

В настоящее время наиболее информативным при оценке степени зрелости РОВ и нефтей (концентрированного ОВ) считается относительное распределение полициклических УВ-биомаркеров. Именно они, особенно их пространственное строение, являются наиболее чувствительными индикаторами катагенетических изменений (созревания) ОВ. Общая направленность этого процесса заключается в превращении биоэпимеров (обычно термодинамически менее устойчивых) в обладающие большей устойчивостью геоэпимеры, т.е. катагенез приводит к изменению пространственного строения биомолекул.

Чаще всего и с наибольшим успехом используются стерановые УВ состава C_{29} . Для суждения о степени «зрелости» материнского ОВ, служившего источником нефтяных УВ, в геохимических построениях обычно используют соотношения изостеранов α -стеранов ($5\alpha,14\beta,17\beta,20R + 5\alpha,14\beta,17\beta,20S / 5\alpha,14\beta,17\beta,20R$) [1, 34]. Как известно, в силу высокой стереоспецифичности биосинтеза пространственное строение исходных биостеранов определяется как $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H),20R$ (далее индекс H будет опущен). Катагенез стеранов по отношению между новообразованными изостеранами ($\alpha\beta\beta 20R + 20S$ и исходным биостераном ($\alpha\alpha\alpha 20R$) называют коэффициентом созревания [1]. Иногда используют значения абсолютной концентрации изостеранов по отношению: $(\alpha\alpha\alpha 20R + 20S) / \alpha\alpha\alpha 20R + 20S + \alpha\beta\beta 20R + 20S$ (Рисунок 5).

По существу обе эти величины равноценны и отличаются только цифровыми значениями.

Необходимо отметить, что относительная концентрация 20R эпимеров в стеранах меняется не только за счет созревания, но и при биodeградации и миграции [29].

Кроме того, известный интерес в генетическом плане представляет собой соотношение стеранов $C_{27}:C_{28}:C_{29}$. Тип сочленения колец C/D в стеранах четко определяется масс-спектрометрией. Во всех эпимерах, имеющих цис-C/D-

сочленение, интенсивность иона m/z 218 выше, чем интенсивность иона m/z 217. Распределение регулярных стеранов C_{27} - C_{29} позволяет установить возможные условия осадконакопления согласно диаграмме (Рисунок 6).

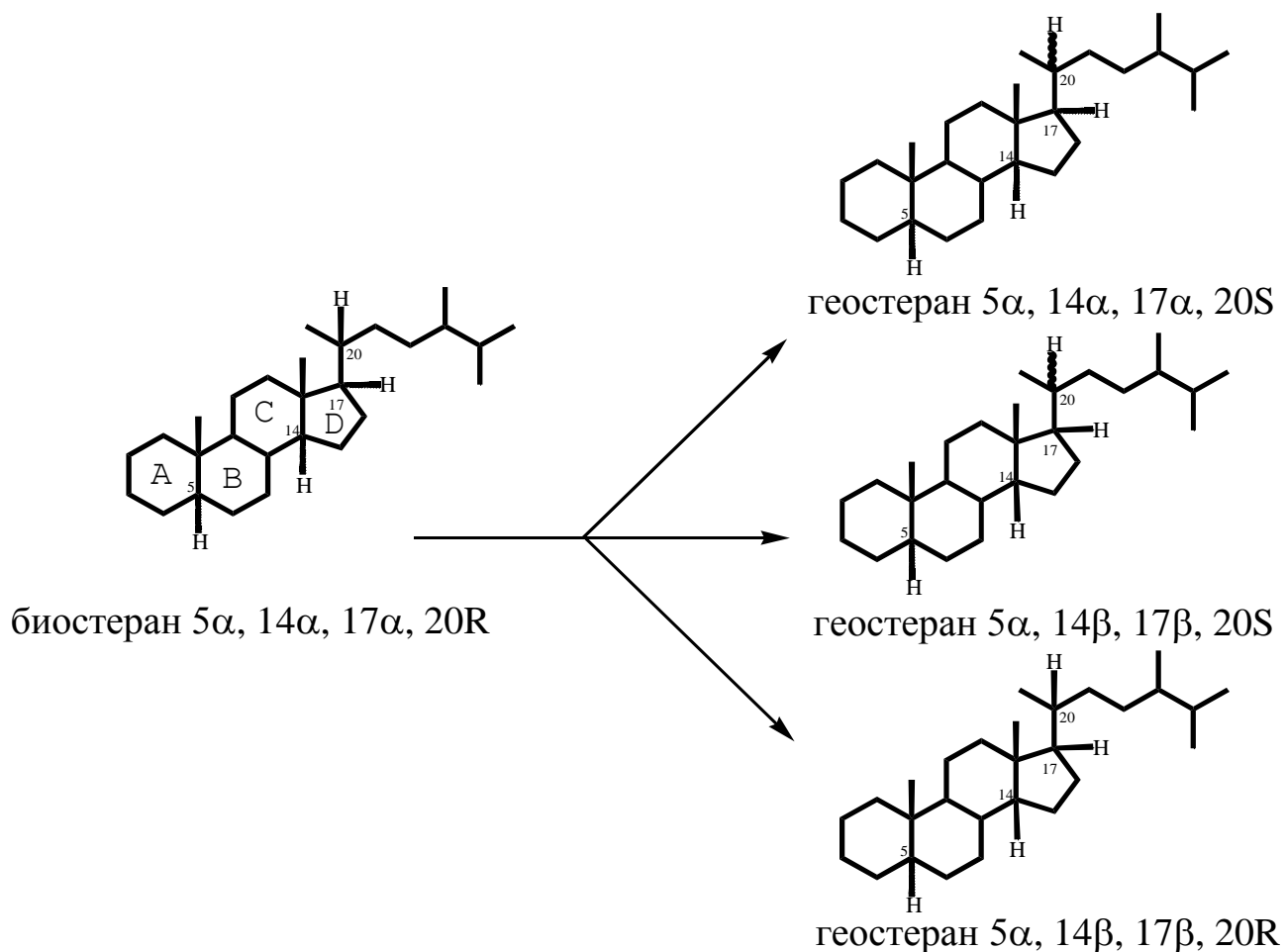


Рисунок 5 – Катагенез стеранов

Знание исходного ОВ позволяет сделать отдельный прогноз. Если ОВ континентальное, то можно ожидать газ, морское – нефть. Это особенно важно при бурении поисковых и параметрических скважин в малоизученных районах.

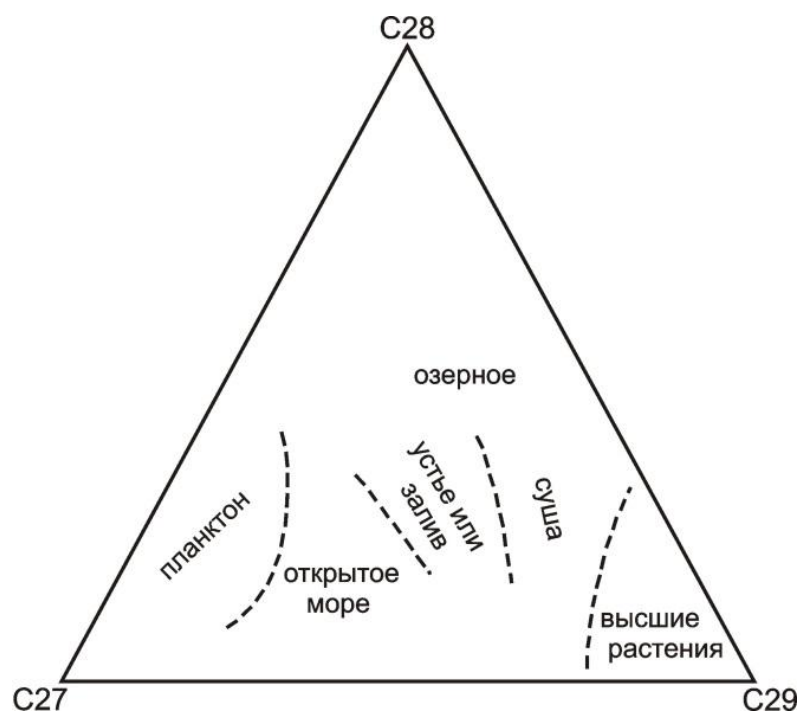


Рисунок 6 – Связь между составом стеранов и условиями накопления ОВ [35]

Сравнивая диаграммы, можно проводить корреляции между нефтями, нефтью и битумоидом. Высокие концентрации C_{29} стеранов (24-этилхолестанов), по сравнению с C_{27} , могут означать участие наземной растительности в составе ОВ [36]. Однако, Волкман [37] рекомендует с осторожностью использовать C_{29} стерол как индикатор высших растений, в связи с тем, что 24-этилхолест-5-ен-3 β -ол (C_{29} стерол) - главный компонент в смеси диатомовых культур, т.е. значение C_{29} стерола как терригенного маркера находится под вопросом. Многие палеозойские и более древние нефти содержат много C_{29} стеранов, тогда как в исходном ОВ было очень мало или совсем не было остатков высших растений [35, 38]. Додевонские нефти, содержащие C_{29} стераны, нельзя связывать с высшими растениями, так как их в то время еще не существовало. Преобладание C_{29} стеранов в древнейших нефтях иногда связывают с водорослями [35].

Грантхейм впервые предложил определение возраста нефти (возраст нефтематеринских толщ) по соотношениям стеранов C_{28}/C_{29} (Рисунок 7).

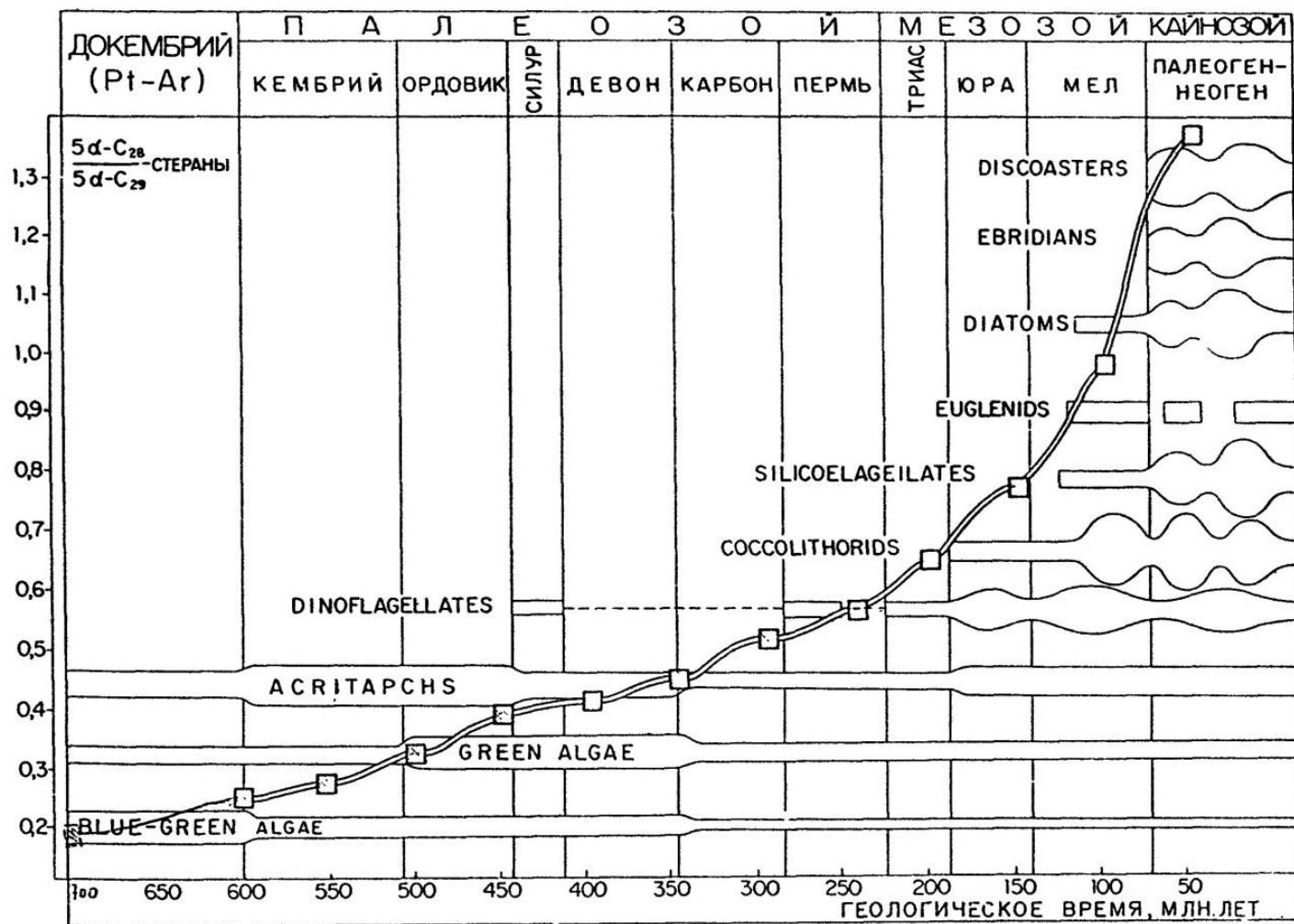


Рисунок 7 – Отношение C_{28}/C_{29} регулярных стеранов как функция геологического времени [39]

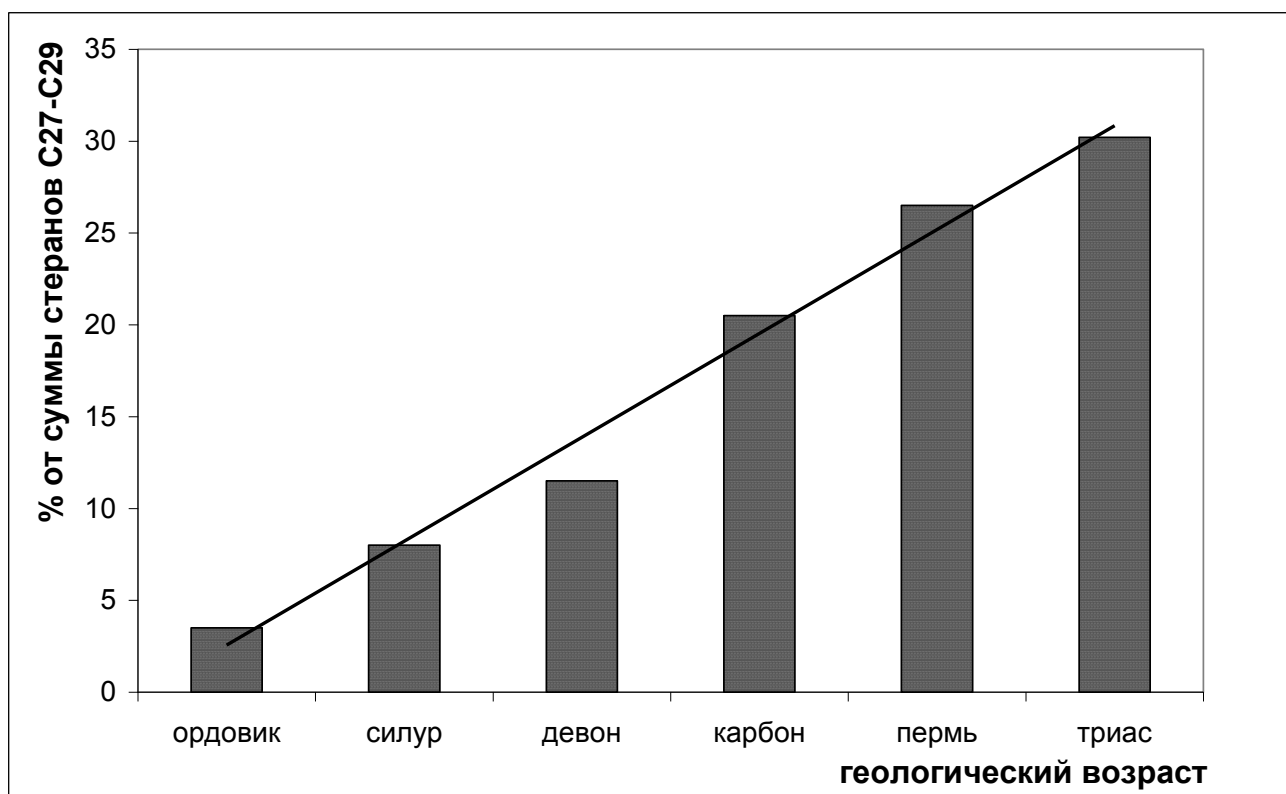


Рисунок 9 – C_{21} - C_{22} - прегнанный индекс как функция геологического времени (на примере нефтей Тимано-Печорской провинции) [41]

Трициклические терпаны (хейлантаны) являются наиболее интересными представителями трициклических изопреноидов нефти, представляющими собой UV гомологической серии пентаметилалкилпергидрофенантронов, получившие название UV ряда хейлантана. Хейлантаны обнаружены в большинстве нефтей и нефтематеринских пород. Найдена серия этих углеводородов состава C_{18} – C_{54} [42]. Соединения имеют регулярную изопреноидную цепь, следовательно, аналогично фитану, также наблюдаются «провалы»: практически отсутствуют гомологи C_{22} , C_{27} , C_{32} , C_{37} и C_{42} (Рисунок 10).

UV состава C_{25} и выше, благодаря тому, что атом C_{22} становится хиральным, элюируются на хроматограммах в виде двух диастереомеров: 22S и 22R.

Хейлантаны практически отсутствуют в нефтях континентального генезиса [41].

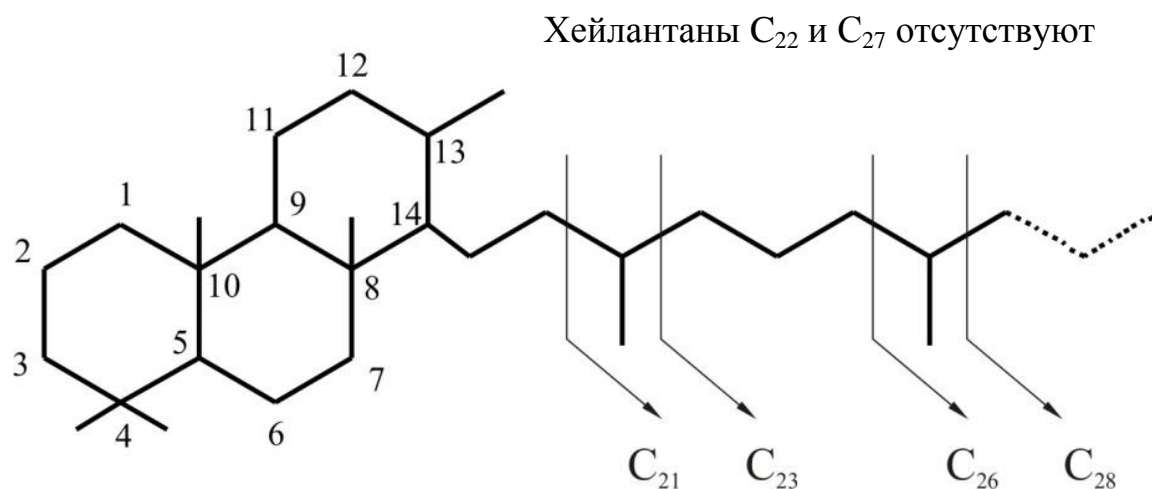


Рисунок 10 – Структурная формула хейлантанов

Хотя происхождение хейлантанов остается до конца неопределенным, они успешно используются в геохимических исследованиях для проведения различных корреляций. Проведение сопоставлений возможно благодаря как различному распределению трицикланов (преобладание более высоко- или низкомолекулярных), так и образованию новых пространственных изомеров в условиях созревания ОВ [2-3, 38].

Отношение трициклические дитерпаны/гопаны широко используется как параметр зрелости [43], однако, в следствие того, что трициклические дитерпаны и гопаны являются продуктами диагенеза различных биологических предшественников, упомянутое отношение может сильно зависеть от типа исходного ОВ. Следовательно, этот коэффициент необходимо использовать с осторожностью.

Пентациклические терпаны (гопаны) наравне со стеранами занимают одно из важнейших мест в химии углеводородов нефти. Соединения этого типа принадлежат к тритерпеноидным углеводородам (тритерпанам), и здесь также наблюдается гомологичность, как и в случае, хейлантанов [1]. Особенное

значение для химии нефти имеют UV ряда гопана, которые интересны тем, что присутствуют в нефтях в виде серии гомологов состава $C_{27}-C_{35}$. UV ряда гопана характеризуются одинаковой полициклической системой и различаются лишь длиной алкильного заместителя [44-50].

Основной представитель гомологического ряда – гопан ($C_{30}H_{52}$) (Рисунок 11).

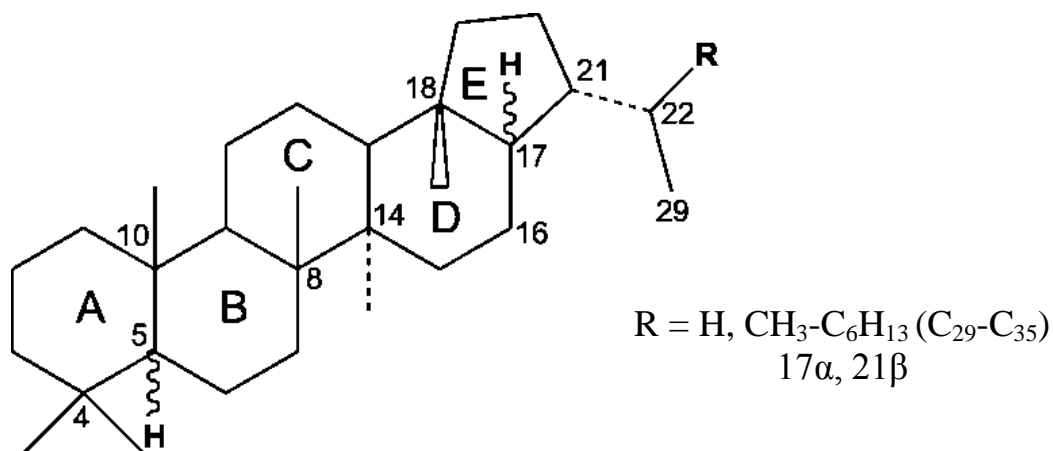


Рисунок 11 – Структурная формула гопанов (R=H – адиантан, R=CH₃ – гопан, R=C₂H₅-C₆H₁₃ - гомогопаны)

UV ряда гопана имеют 21 атом углерода в циклах, шесть метильных заместителей в цикле, из которых четыре являются ангулярными. Сочленение циклов A/B, B/C и C/D – транс-. Сочленение циклов D/E транс- в биогопане и цис- в нефтяном гопане. Таким образом, существуют два основных типа гопанов: 17 α ,21 β – нефтяной и 17 β ,21 β – биологический. Биологический гопан термодинамически неустойчив из-за неустойчивости транс-сочленения циклов D/E и заслонения связей 21–22 и 17–16 (цис-ориентация замещающего радикала). В связи с этим, в нефтях, как правило, присутствуют лишь следы гопанов, имеющих «биологическую» конфигурацию (17 β ,21 β). Для нефтей характерны гопаны с 17 α (H),21 β (H) конфигурацией в ряду $C_{27}-C_{35}$, так как они обладают

C_{27} гопаны – $17\alpha(H)$ -22,29,30-триснорметилгопан и $18\alpha(H)$ -22,29,30-триснорметилгопан, известные как Tm и Ts, соответственно, идентифицированы во всех нефтях. Tm – биологически продуцируемая структура, а Ts образуется в результате диагенетических и термальных процессов. В равновесной смеси содержится более 95% Ts изомера.

Таким образом, оценка степени созревания ОВ базируется на реакции пространственной и/или структурной изомеризации углеводородов и даже при использовании вышеуказанных показателей могут быть получены искаженные результаты.

Что касается диагопана, то наличие в нефтях $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -диагопана C_{30} некоторыми исследователями интерпретируется как признак наземного ОВ [29, 54-55], поскольку этот УВ был обнаружен в углях и нефтях наземного происхождения. Считается, что диагопан образуется в результате окисления D кольца углеводородного скелета гопаноидов, входящих в состав бактерий и последующей перегруппировки в присутствии глинистых катализаторов [29]. Но данные Гордадзе Г.Н. [56] такой путь генезиса диагопана не подтвердили. При термокатализе в присутствии алюмосиликатного катализатора гопан не изомеризуется в диагопан (Рисунок 13).

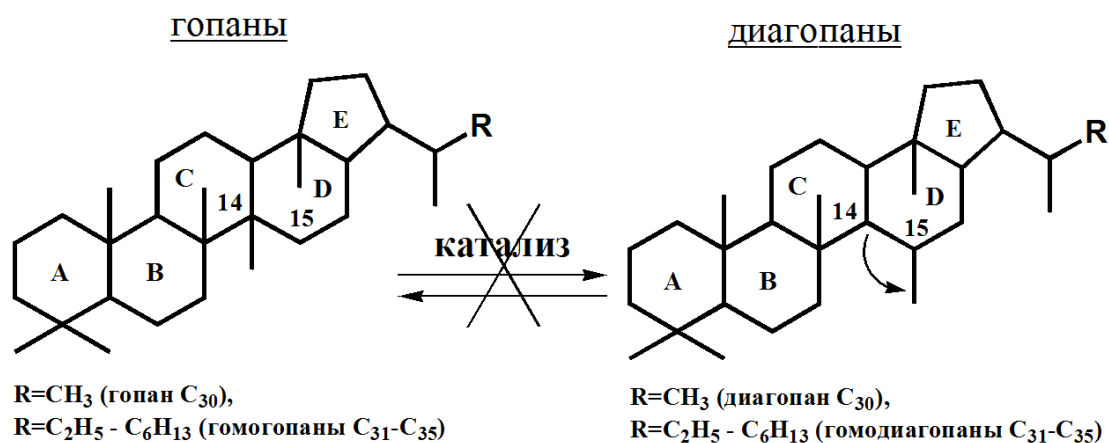


Рисунок 13 – Термокатализ гопана в присутствии алюмосиликатного катализатора

Хотя по законам термодинамики равновесие должно было смещаться вправо, поскольку углеводород с ангулярным метильным радикалом (как в молекуле гопана) гораздо менее устойчив, чем углеводород с третичным метильным радикалом (как в молекуле диагопана). Это свидетельствует, вероятно, о том, что $17\alpha(H),21\beta(H)$ -диагопан и его гомологи образовались бактериальным путем и между $17\alpha(H)$ -гопанами и $17\alpha(H)$ -диагопанами никакой связи не существует.

Суждение о том, что наличие $17\alpha(H),21\beta(H)$ -диагопана C_{30} интерпретируется как признак наземного органического вещества представляется также не совсем верным, как и то, что диагопан может генерироваться в окислительных условиях. Так как он был найден в нефтях с большим количеством хейлантанов и прегнанов, и невысокой величиной отношения пристан/фитан (1,5%) (что, кстати, противоречит наличию высоких концентраций высокомолекулярных *n*-алканов и низкого нефтено-ароматического «горба»). Кроме того, относительная концентрация регулярного стерана C_{29} в рассматриваемых нефтях всего 49% (соотношение $C_{27}:C_{28}:C_{29} = 27:24:49$), а для нефтей наземного генезиса относительная концентрация регулярного стерана состава $C_{29} > 80\%$. Таким образом, исходя из вышесказанного, наиболее вероятным представляется образование диагопана и гомодиагопанов бактериальным путем и между $17\alpha(H)$ -гопанами и $17\alpha(H)$ -диагопанами никакой связи не существует [3].

Феномен наличия высоких концентраций диагопана и гомодиагопанов в нефтях интересен в двух аспектах. Во-первых, при локальной разведке нефтяных месторождений, во-вторых – для оценки путей генезиса этих углеводородов [29].

1.1.2. Преобразованные углеводороды

Одними из представителей преобразованных углеводородов являются УВ алмазоподобного строения, в частности, адамантаны и диамантаны.

1.1.2.1. Адамантаны

Адамантан – трицикло[3,3,1,1^{3,7}]декан представляет собой трициклический насыщенный мостиковый углеводород состава $C_{10}H_{16}$, состоящий из трех циклогексановых колец в конформации «кресло». Атомы углерода в молекуле адамантана расположены в такой же последовательности, как и в кристаллической решетке алмаза, в связи с чем для адамантаноидных углеводородов можно встретить название «углеводороды алмазоподобного строения» (Рисунок 14).

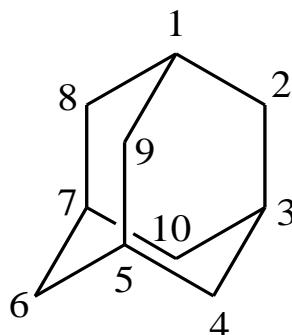


Рисунок 14 – Структурная формула адамантана

Из 16 водородных атомов адамантана четыре находятся в голове моста (связанные с атомами углерода 1,3,5 и 7). Все атомы водорода, находящиеся в голове моста (ангулярные), имеют исключительно экваториальную ориентацию, причем по отношению к обоим кольцам, в составе которых эти атомы углерода (или водорода) находятся. Стереохимические особенности ориентации атомов водорода в адамантане исключительно важны, так как они определяют

особенности пространственной ориентации и устойчивость соответствующих адамантанов и их пространственных изомеров.

Кроме самого адамантана, в нефтях обнаружены его многочисленные моно-, ди- и триметильные и этильные гомологи состава C_{11} – C_{15} . Качественное и количественное определение в нефтях (фракция 200–250°C) адамантанов стало значительно более надежным после разработки специального метода – гидрокрекинга, в процессе которого углеводороды неадамантановой структуры претерпевают деструкцию, в то время как адамантан и его гомологи остаются неизменными [57].

Как правило, в нефтях и конденсатах встречаются углеводороды ряда адамантана с наибольшим заместителем – этильным и имеют хотя бы один заместитель в голове моста.

В то же время термодинамически более устойчивые углеводороды – 1-метил-, 1,3-диметил-, 1,3,5-триметил- и 1,3,5,7-тетраметиладамантаны – хотя и присутствуют в заметных концентрациях, все же не являются основными компонентами нефтяных смесей, причем относительные концентрации более устойчивых изомеров метиладамантанов состава C_{11} – C_{13} падают с увеличением молекулярной массы (1-МА > 1,3-ДМА > 1,3,5-ТМА) [58-59].

1.1.2.1. Диамантаны

В конденсированных биядерных структурах два ядра адамантана могут иметь 1, 2, 3 или 6 общих атомов углерода. Согласно правилам, предложенным Шлейером, эта группа соединений получила название [n]диадамантанов, где n – число общих атомов углерода. Первым углеводородом этого ряда является [6]диадамантан $C_{14}H_{20}$ (пентацикло[7,3,1,1^{4,12},0^{2,7},0^{6,11}]тетрадекан, диамантан, конгрессан) [60-63] (Рисунок 15).

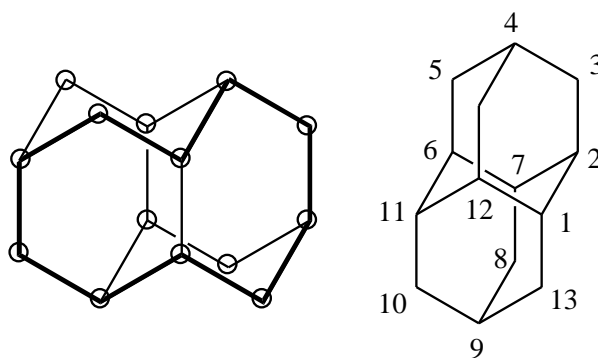


Рисунок 15 - Структурная формула диадамантана

Углеводород имеет структуру адамантана, дополненную четырьмя атомами углерода, образующими два новых шестичленных цикла. Все циклы имеют конформацию кресел, и структура диамантана (подобно адамантану) лишена внутренних напряжений. Следствием высокой симметрии молекулы диамантана является возможность образования (подобно адамантану) кристаллического аддукта с тиомочевинной. Подобно адамантану, диамантан обладает довольно высокой температурой плавления ($236\text{--}237^\circ\text{C}$) и необычайно высокой для углеводородов плотностью $1,21\text{ г/см}^3$ ($1,07\text{ г/см}^3$ для адамантана).

Из-за высокой степени симметрии в молекуле возможно существование только трех изомеров метилдиамантана: равноценные положения $C_1, C_2, C_6, C_7, C_{11}$ и C_{12} ответственны за образование 1-метилдиамантана; положения C_4 и C_9 – 4-метилдиамантана; а положения $C_3, C_5, C_8, C_{13}, C_{14}$ – 3-метилдиамантана. В ряду 1-, 3- и 4-метилдиамантанов самым устойчивым является 4-метилдиамантан, так как метильная группа у него ориентирована экваториально всем циклогексановым кольцам. Наивысшей энергией обладает 3-метилдиамантан, так как в нем (у вторичного атома углерода) присутствует метильная группа, которая расположена аксиально к одному из колец ядра молекулы [64-66]. Термодинамическая устойчивость диметилдиамантанов уменьшается в ряду 4,9-диметил- – 1,4-+2,4-диметил- – 4,8-диметил- – 3,4-диметилдиамантан [67-68].

Важно отметить, что относительное содержание углеводородов алмазоподобного строения можно использовать при корреляции в системах нефть-нефть, нефть РОВ для сильно преобразованных нефтей, где практически отсутствуют циклические УВ-биомаркеры и/или их распределение становится в виду сильного преобразования ОВ неинформативным.

Адамантаны и диамантаны присутствуют в нефтях разного возраста морского и континентального генезиса, в зрелых и незрелых нефтях, генерированных как глинистыми, так и карбонатными толщами. Диамантаны были обнаружены и в ОВ кристаллического фундамента [69].

Хотя адамантаноиды не являются биомаркерами, которые нашли очень широкое применение при расчете различных геохимических показателей, в настоящее время весьма многочисленны попытки использовать в геохимических исследованиях адамантаноиды [29, 70-76]. Объяснение этому следует искать в их уникальной устойчивости в процессах термического и каталитического крекинга, а также в условиях процесса биodeградации нефтей.

Следует отметить также следующее. В процессе созревания ОВ информативность стерановых и терпановых показателей падает как за счет достижения равновесного состояния между некоторыми биомаркерами, так и уменьшения абсолютного содержания биомаркеров до минимума. В то же время адамантаноиды, благодаря своей устойчивости, сохраняются и могут быть использованы в дополнение или вместо традиционных биомаркеров (29, 74, 77-78] для очень зрелых нефтей [79-80]. Поэтому поиск новых геохимических показателей, базирующихся в том числе и на адамантановых показателях, является весьма актуальной задачей.

Адамантаноидные показатели, которые к настоящему времени предложено использовать в геохимических целях [81], применяют для определения фаций, миграции, степени зрелости и т.д.

Так, например, Шульц с соавторами [73] предлагают так называемые диметилдиамантановые (ДМДИ) и этиладамантановый (ЭАИ) индексы для проведения корреляций нефть–РОВ пород, пригодные для применения в широком диапазоне термической зрелости ОВ пород.

Отмечено также, что по адамантаноидным индексам не отличаются нефти и конденсаты одинакового генезиса. Это говорит о том, что миграция (или природное фракционирование) на распределение адамантанов и диамантанов не влияет [73].

В настоящее время большое внимание у нас в стране и в мире уделяется защите окружающей среды. Применительно к нефтегазовому сектору это, в первую очередь, касается разливов нефти и нефтепродуктов, биоремедиации почв и т.д. Для исследования и поиска источника загрязнения окружающей среды используются те же методы, что и при поиске нефтяных месторождений – сопоставление углеводородного (биомаркерного) состава нефтей, нефтепродуктов, экстрактов почв, воды и т.д [82-84]. Однако эти углеводородные соотношения в большой степени подвергаются изменениям за счет выветривания, испарения, биodeградации. И здесь на помощь снова могут придти устойчивые к биodeградации адамантаноиды, как средство корреляции. Указанные выше соотношения адамантаноидов, их распределение или относительное содержание могут быть полезны при идентификации разлитой нефти [84] или для определения источника разлива [85-86].

Адамтананоиды, вследствие их устойчивости к микробному воздействию, предложены в качестве индикаторов биовосстановления почв при разливах дизельного топлива [87].

Как было отмечено выше, адамантананоиды особенно ценны при исследовании сильнопреобразованных нефтей или конденсатов, где биомаркерные показатели достигли равновесных концентраций и

неинформативны или вовсе отсутствуют. Поэтому многими исследователями предложено использовать углеводороды алмазоподобного строения для оценки степени термической зрелости ОВ.

Термическое созревание осадочного органического вещества – один из основных аспектов формирования нефти. Полагают, что присутствие адамантаноидов тесно связано с термической (геологической) зрелостью нефтяного месторождения [88-89]. Некоторые исследователи использовали относительное содержание адамантаноидов для оценки степени геологической термической зрелости материнских пород и сырой нефти, особенно в зрелых и сильно зрелых образцах [70-71, 90].

Первые адамантановые параметры зрелости, о которых было сообщено, были метиладамантановый индекс (МАИ) и метилдиамтановый индекс (МДИ) [70]:

$$\text{МАИ} = 1\text{-МА}/(1\text{-МА}+2\text{-МА}) (\%),$$

$$\text{МДИ} = 4\text{-МД}/(1\text{-МД}+3\text{-МД}+4\text{-МД}) (\%).$$

В дополнение к МАИ и МДИ предложены еще три индекса (ДМАИ, ТМАИ и ТеМАИ), определяемые по тому же принципу, и показывающие, соответственно, относительное содержание 1,3-диметиладамантана (1,3-ДМА), 1,3,5-триметиладамантана (1,3,5-ТМА) и 1,3,5,7-тетраметиладамантана (1,3,5,7-ТеМА) [91]. Отмечена корреляция адамантановых и нафталиновых показателей зрелости ОВ.

В работе Чена с сотр. [70] предложено для оценки степени термической зрелости нефтей использовать зависимость между отношением относительной концентрации адамантаноидов к n-алканам и МАИ (или МДИ). Найдено, что отношение $1\text{-МА}/(1\text{-МА}+n\text{-C}_{11})$ (%) возрастает с увеличением степени зрелости нефти или органического вещества в материнских породах, определенной по

отражательной способности витринита. Однако данный показатель неприменим в случае биodeградированных и сильно катагенно преобразованных нефтей.

Помимо использования геохимических показателей, основанных на относительном распределении различных адамантаноидов, представляет также интерес абсолютная концентрация этих молекул в нефтях и конденсатах. Известно, что нефть в пластовых условиях в той или иной степени подвергается крекингу. Этот процесс происходит на глубинах, обычно доступных для разработки месторождения. Углеводороды каркасного строения не разрушаются при температурах до 200⁰С [71]. Результаты показали, что увеличение концентрации метилдиамантанов прямо пропорционально степени крекинга (количество жидкости, превращенной в газ и так называемый «пиробитум»). Согласно утверждениям этих исследователей, присутствующие в нефтях адамантаноиды не разрушаются и вновь не синтезируются. В связи с чем они могут рассматриваться как природный «внутренний стандарт».

Еще одним интересным вариантом использования распределения адамантаноидов является определение восходящей и нисходящей миграции нефтей [92].

В работе [74] для оценки степени зрелости конденсатов, сильнопреобразованных или легких нефтей предложено использовать соотношение адамантаны C₁₂/прегнаны C₂₁₋₂₁.

В заключение следует отметить, что в нефтях, особенно в тех, которые подверглись термохимическому сульфатному восстановлению, найдены также тиаадамантаны [93-95]. Как известно, этот процесс увеличивает количество серосодержащих углеводородов и увеличивает расходы на добычу и переработку такого сырья [96-98]. В свою очередь серосодержащие адамантаноиды, особенно алкилтиаадамантаны могут служить молекулярными индикаторами

термохимического сульфатного восстановления в нефтяных залежах и могут быть использованы для оценки степени осернения нефти [94].

По распределению адамантанов также можно судить об исходном ОВ (Рисунок 16) [99].

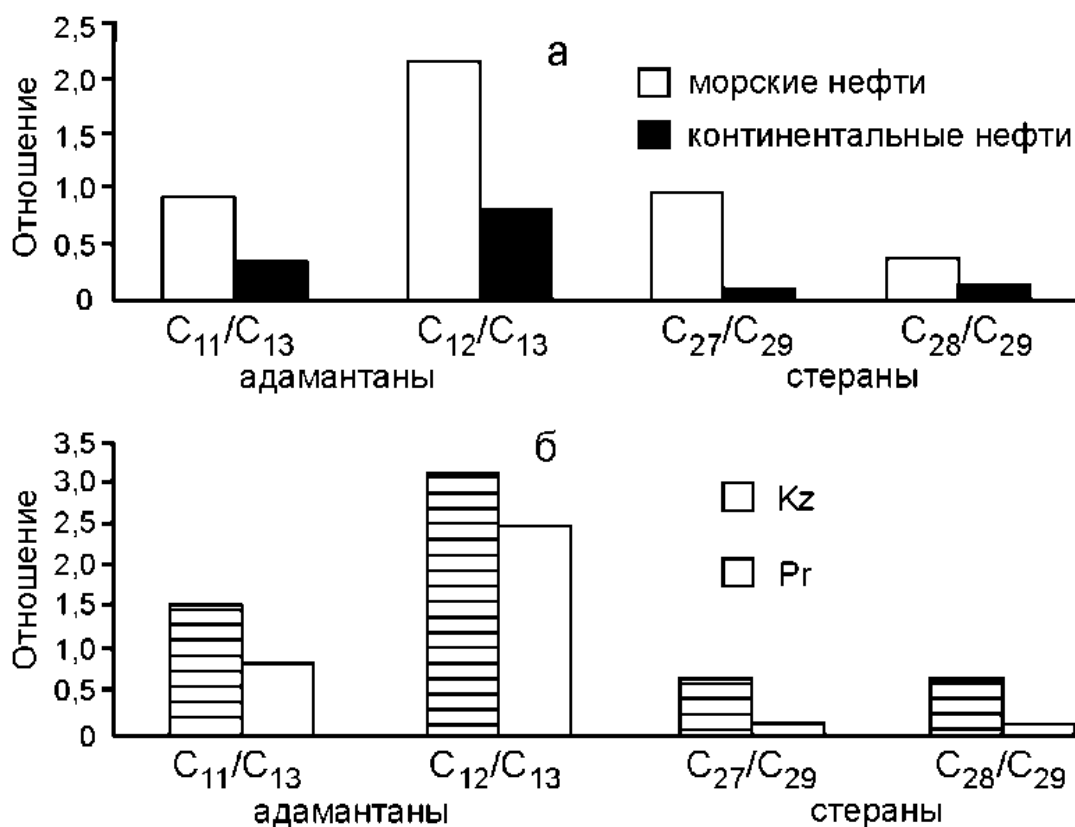


Рисунок -16. Адамантаны и стераны в нефтях
а - различного генезиса; б - различного возраста

В этом случае используются соотношения УВ ряда адамантанов C_{11}/C_{13} и C_{12}/C_{13} . Выяснено, что для нефтей морского генезиса относительное содержание адамантанов C_{13} не превышает 25%, в то время как для континентальных нефтей оно достигает 50%.

1.2. Углеводороды биосферы

Рассмотрение углеводов в составе биосферы мы начинаем с обзора углеводов эукариот, поскольку, в биогенной концепции образования нефти им уделяется основное внимание, а прокариотам, как правило, отводят роль лишь в начальном этапе преобразования органического вещества эукариот.

1.2.1. Углеводороды эукариот

Как известно, к эукариотам относятся грибы, растения и животные. Они могут быть одноклеточными и многоклеточными. Эукариоты появились не ранее 2 млрд. лет т.н. Важную роль в эволюции эукариот, по-видимому, сыграл симбиогенез – происхождение эукариотической клетки в результате симбиоза между примитивной клеткой, уже имевшей ядро и способной к фагоцитозу, и бактериями – предшественниками митохондрий и хлоропластов [100-101]. У грибов обнаружены алканы и алкены, у растений – алканы, алкены, алкадиены и изопреноиды, у животных – алканы, алкены и алкадиены.

В таблице 1 представлены обобщенные нами данные по УВ составу эукариот.

Таблица 1 - Углеводороды, обнаруженные у эукариот

Организм		Углеводород, группа	Ссылка
1		2	3
Алканы			
Грибы	<i>Aspergillus</i> sp.	C ₁₅ H ₃₂ -C ₃₆ H ₇₄	[102]
	<i>Candida utilis</i>	C ₁₆ H ₃₄ -C ₂₈ H ₅₈	[103]
	<i>C. guilliermondii</i>	C ₁₄ H ₃₀ -C ₂₄ H ₅₀	[104]
	<i>C. tropicalis</i>	C ₁₄ H ₃₀ -C ₂₅ H ₅₂	[104]
	<i>C. intermedia</i>	C ₁₃ H ₂₈ -C ₂₅ H ₅₂	[104]
	<i>Penicillium</i> sp.	C ₁₇ H ₃₆ -C ₃₃ H ₆₈	[102]
	<i>Saccharomyces</i> sp.	C ₁₇ H ₃₆ -C ₃₄ H ₇₀	[104]
	<i>S. oviformis</i>	C ₂₁ H ₄₄ -C ₂₈ H ₅₈	[104]
	<i>S. ludwigii</i>	C ₂₀ H ₄₂ -C ₃₀ H ₆₂	[104]
	<i>Trichoderma viride</i>	C ₁₈ H ₃₈ -C ₃₆ H ₇₄	[102]
Растения	Сосна (<i>Coulter pine</i>)	C ₇ H ₁₆	[105]
	Сосна (<i>Pinus monicola</i>)	C ₁₁ H ₂₄	[106]
	Корень мексиканского сарсапарилля (<i>Smilax</i> sp.)	C ₂₂ H ₄₈	[106]
	Почки тополя бальзамического (<i>Populus balsamifera</i>)	C ₂₂ H ₄₈	[106]
Криптостегия крупноцветковая (<i>Cryptostegia grandiflora</i>)	C ₂₉ H ₆₀ , C ₃₁ H ₆₄ , C ₃₃ H ₆₈	[107]	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	
Растения	Алектория бледно-охряная (<i>Alectoria ochroleuca</i>)	C ₃₀ H ₆₂	[107]
	Улекс европейский (<i>Ulex europaeus</i>)	C ₃₁ H ₆₄	[105]
	Орхидея (<i>Orhrys exaitata</i>)	C ₂₇ H ₅₈ разветвленный	[105]
Животные	Муравей (<i>Pachyconyla inverse</i>), сигнальный компонент кутикулы	C ₂₉ H ₆₀ , C ₃₁ H ₆₄	[105]
	Москит (<i>Phlebotominae</i>), кутикула	C ₂₄ H ₅₂ , C ₂₇ H ₅₆	[105]
	Воск пчел <i>Apoidea</i>	C ₂₉ H ₆₀ , C ₃₁ H ₆₄	[105]
	Шелковичный червь, личинка, куколка, (<i>Bombyx mori</i>)	C ₂₂ H ₄₆ , C ₂₄ H ₅₀	[105]
	Шпанская мушка (<i>Lytta vesicatoria</i>), гемолимфа, яд кантаридин	C ₂₆ H ₅₄ , C ₂₈ H ₅₈ C ₂₁ H ₄₄	[105]
	Беременные женщины, моча	C ₂₈ H ₅₈	[105]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	
Алкены			
Грибы	<i>Gliocladium roseum</i>	[105]	
Растения	Чернобыльник (<i>Artemisia vulgaris</i>)	C_8H_{16}	[105]
	Хвощ (<i>Equisetum palustre</i>)	$C_{21}H_{42}$	[105]
	Орхидея (<i>Orhrys exaitata</i>)	$C_{21}H_{44}-C_{29}H_{60}$	[106]
Животные	Двукрылое (<i>Aedes aegypti</i>), кутикула	C_2H_4	[108]
Алкадиены			
Растения	Тополь (<i>Populus canescens</i>)	C_5H_8	[109]
Животные	Северная моль (<i>Operophtera fagata</i>), феромон	$C_{29}H_{56}$	[110]
	Моль (<i>Utetheisa ornatrix</i>), феромон	$C_{30}H_{58}$	[111]
Изопреноиды			
Растения	Каучуконосы	Полиизопрен	[100]
	Сосна желтая (<i>Pinus ponderosa</i>)	$C_{10}H_{16}$ (терпены)	[112]
	Многие виды	Каротиноиды	[100]
Животные	Губки, кораллы, тля	Каротиноиды	[100]

Продолжение таблицы 1

1	2	3
Тритерпеноиды		
Растения	Многоножка обыкновенная (<i>Polypodium vulgare</i>)	Лупан
	<i>Heteropanax fragrans</i>	Лупан
[21]	[113]	

Как видно из таблицы, эукариоты способны к синтезу алканов, алкенов, алкадиенов, изопреноидов, тритерпеноидов. Все эти углеводороды или их гидрированные аналоги встречаются в нефтях. Синтезируемые эукариотическими организмами углеводороды являются одним из подтверждений биогенной теории образования нефти, в частности, наличие УВ-биомаркеров. Но, к сожалению, сведения о закономерностях их распределения на молекулярном уровне в литературе отсутствуют. Вместе с тем, на наш взгляд, представляет интерес изучение распределения УВ различных классов на молекулярном уровне, синтезируемых различными эукариотическими организмами.

1.2.2. Углеводороды прокариот

Прокариоты разделяют на два домена: Археи (*Archaea*) и Бактерии (*Bacteria*). Бактерии обитают в почве, воде, являются симбионтами грибов, растений и животных. Разные классы прокариот осуществляют процессы жизнедеятельности в многообразных эконических условиях, обеспечивающих все восемь возможных типов получения энергии и углерода. Особенно выделяются сверх-экстремалы, относящиеся к археям. Археи занимают особые природные ниши и живут при высокой температуре и давлении на больших глубинах в океанах, в глубоких трещинах земной коры, в условиях гиперсолености, строгого

анаэробноз и кислотности. Наряду с облигатными экстремофилами, значительную часть архей составляют те, что обитают в обычных биотопах: в холодных морских и пресных водах, осадках пресных озер, почвах, кишечнике многих животных, позвоночных и беспозвоночных, полостях губок и морских огурцов, кишечнике рыб [114]. В горячих источниках живут прокариоты - термофилы, устойчивые к температурам +45...+121 °С; психрофилы способны к размножению при сравнительно низких температурах (-42... +5 °С); ацидофилы живут в кислотных средах (рН 0,5—5); алкалофилы, наоборот, предпочитают щелочи (рН 9—11,5). Барофилы выдерживают давление до 1400 атмосфер, галофилы живут в соляных растворах с содержанием NaCl 25—35 %. Ксерофилы выживают при минимальном уровне влаги [100-101]. Прокариоты, как археи, так и бактерии, обнаруживаются на большой глубине в горных породах под морским дном. Это как гетеротрофные виды, для которых источником углерода могут служить и углеводороды, так и хемолитоавтотрофные виды. Вероятно, биомасса их предков послужила источником ОВ для первичного нафтидогенеза. Считается, что объем биомассы глубинной биосферы составляет половину от объема поверхностной [115]. По всей видимости, этот процесс происходит и на современном этапе эволюции геосферы Земли.

1.2.2.1. Углеводороды архей

Археи отличаются от других организмов тем, что только они способны к образованию метана (Таблица 2). Группа метаногенных архей - организмы, которые занимают бескислородные ниши и образуют метан как главный продукт анаэробного метаболизма [114].

Образование других УВ архей изучено пока недостаточно (Таблица 2). Известно, что археи способны к синтезу большого спектра ациклических

изопреноидов от C₂₀ до C₃₀, а также содержащего циклизированные изопреновые звенья C₄₀-изопреноида – метаболита бифитанола, главного компонента бифитаниловых эфиров архейной мембраны. Бифитанильные цепи тетраэфиров могут быть ациклическими или содержать от 1 до 4 пятичленных колец (Рисунок 17). У *Thermoplasma* sp. и *Sulfolobus* sp. обнаружены алкилбензолы [114]. Больше всего изопреноидных углеводородов содержится у метанобразующих бактерий, меньше - у галофилов и термоацидофилов [100]. В таблице 2 представлены обобщенные нами данные по УВ составу архей.

Таблица 2 - Углеводороды, обнаруженные у архей

Организм	Углеводород, группа	Ссылка
1	2	3
Алканы		
<i>Methanobacterium</i> sp.	CH ₄	[116]
<i>Methanobrevibacter</i> sp.		[100, 114]
<i>Methanocalculus</i> sp.		
<i>Methanococcooides</i> sp.		
<i>Methanococcus</i> sp.		
<i>Methanocorpusculum</i> sp.		
<i>Methanoculleus</i> sp.		
<i>Methanofollis</i> sp.		
<i>Methanogenium</i> sp.		
<i>Methanomicrobium</i> sp.		
<i>Methanopyrus</i> sp.		
<i>Methanothermobacter</i> sp.		
<i>Methanotherrix</i> sp.		

1	2	3
Арены		
<i>Thermoplasma sp.</i> <i>Sulfolobus sp.</i>	Алкилбензолы	[114]
Изопреноиды		
Все археи	Ациклические C ₂₀ -C ₃₀ , циклический C ₄₀ Каротиноиды	[114]
<i>Halobacterium salinarium</i>	Ретиналь в составе бактериородопсина	[100]

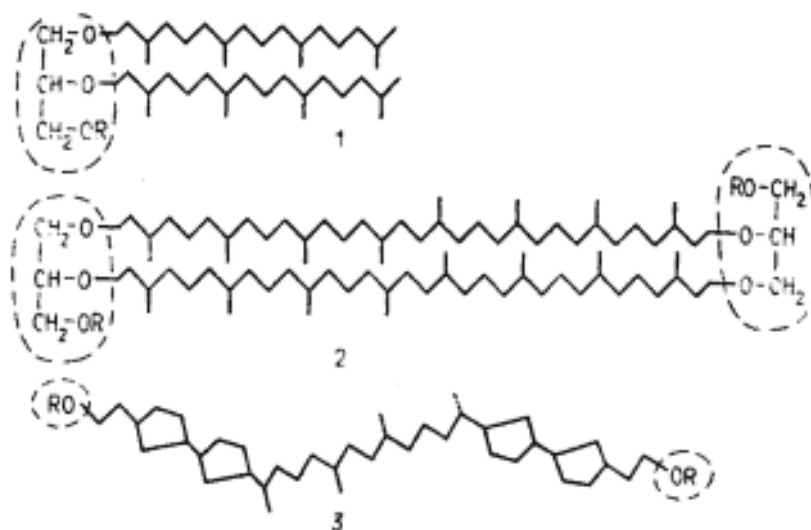


Рисунок 17 - Липиды архей: 1 — фитаниловый диэфир глицерина; 2 — бифитаниловый тетраэфир диглицерина; 3 — изопреноид из полярных липидов, содержащий пятичленные циклические группировки (обведены полярные области); R —остатки фосфорной кислоты или сахара [114]

1.2.2.2. Углеводороды бактерий

Среди бактерий обнаружена способность к синтезу следующих УВ: алканы, алкены, алкадиены, изопреноиды и арены. Из алканов это соединения с количеством углеродных атомов от 13 до 35, а из изопреноидов – фитан, пристан и сквален. В основном имеющиеся сведения по составу УВ относятся к целой культуре бактерий, однако в отношении *Clostridium* и *Desulfovibrio* говорится о внеклеточных УВ. При этом сообщается, что внеклеточные УВ *Clostridium* имеют более короткие цепи (C_{16} - C_{21}), чем клеточные (C_{25} - C_{35}) [117]. УВ газы (этан, этилен, пропан и пропилен) синтезируют различные виды бактерий: грамотрицательные *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Escherichia*, *Erwinia*, *Pseudomonas* и грамположительные *Bacillus*, *Micrococcus*, *Rhodococcus* [118]. В таблице 3 представлены обобщенные нами данные по УВ составу бактерий.

Таблица 3 - Углеводороды, обнаруженные у бактерий

Организм	Углеводород, группа	Автор, год
1	2	3
Алканы		
<i>Arthrobacter sp.</i>	$C_{13}H_{28}$ - $C_{33}H_{68}$	[102]
<i>Anacystis nidulans</i>	$C_{15}H_{32}$ - $C_{18}H_{38}$; 7- и 8-метилгептадекан	[119]
<i>Bacillus sp.</i>	$C_{14}H_{30}$ - $C_{34}H_{70}$	[118]
<i>Clostridium tetanomorphum</i> *	$C_{13}H_{28}$ - $C_{27}H_{56}$	[119]
<i>C.acidiurici</i>	$C_{15}H_{32}$ - $C_{26}H_{54}$	[119]

1	2	3
<i>C. pasterianum</i> *	$C_{11}H_{24}-C_{35}H_{72}$	[120]
<i>Chlorobium sp.</i>	$C_{13}H_{28}-C_{27}H_{56}$	[119]
<i>Chlorogloea fritschii</i>	$C_{15}H_{32}-C_{18}H_{38}$; 7- и 8-метилгептадекан	[119]
<i>Coccochloris elabens</i>	$C_{18}H_{38}$	[118]
<i>Corynebacterium sp.</i>	$C_{15}H_{32}-C_{33}H_{68}$	[102]
<i>Desulfovibrio sp.</i>	$C_{13}H_{28}-C_{27}H_{56}$, $C_{30}H_{62}-C_{31}H_{64}$	[121]
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> *	$C_{25}H_{52}-C_{35}H_{72}$	[121-122]
<i>Escherichia coli</i>	$C_{13}H_{28}-C_{29}H_{60}$	[123]
<i>Micrococcus sp.</i>	$C_{17}H_{36}-C_{30}H_{62}$	[102]
<i>Microcoleus chthonoplaseis</i>	$C_{15}H_{32}-C_{18}H_{38}$	[118]
<i>Microcoleus vaginatus</i>	$C_{17}H_{36}$; 2-метилгексадекан; 6- и 7-метилгептадекан	[118]
<i>Mycobacterium sp.</i>	$C_{17}H_{36}-C_{31}H_{64}$	[102]
<i>Nostoc sp.</i>	$C_{15}H_{32}-C_{30}H_{62}$	[124]
<i>Rhodospirillum rubrum</i>	$C_{15}H_{32}-C_{21}H_{44}$	[123]

1	2	3
<i>Rhodopseudomonas spheroides</i>	$C_{15}H_{32}-C_{20}H_{42}$	[123]
<i>Rhodomicrobium vannielli</i>	$C_{15}H_{32}-C_{21}H_{44}$	[123]
<i>Pseudomonas fluorescens*</i>	$C_{21}H_{44}-C_{33}H_{68}$	[125]
<i>Oscillatoria williamsii</i>	$C_{15}H_{32}-C_{18}H_{38}$	[118]
<i>Phormidium luridum</i>	$C_{15}H_{32}-C_{18}H_{35}$; 7- и 8-метилгептадекан	[119]
<i>Propionibacterium shermanii</i>	$C_{13}H_{28}, C_{15}H_{32}, C_{17}H_{36}, C_{20}H_{42}-C_{25}H_{52}$	[119]
<i>Plectonema terebrans</i>	$C_{15}H_{32}-C_{18}H_{38}$	[118]
<i>Trichodesmium erythaeum</i>	$C_{15}H_{32}-C_{18}H_{38}$	[118]
<i>Vibrio ponticus</i>	$C_{15}H_{32}-C_{18}H_{38}$	[118]
<i>Vibrio furnissii*</i>	$C_{15}H_{32}-C_{24}H_{50}$	[102]

Продолжение таблицы 3

1	2	3
Алкены		
<i>Coccochloris elabens</i>	C _{17:1} ;C _{19:1}	[118]
<i>Escherichia coli</i>	Этилен	[118]
<i>Plectonema terebrans</i>	C _{17:1}	[118]
<i>Microcoleus vaginatus</i>	C _{17:1}	[118, 124]
<i>Sarcina lutea</i>	C _{23:1} -C _{30:1}	[118]
Алкадиены		
<i>Coccochloris elabens</i>	C ₁₉	[118]
Изопреноиды		
<i>Clostridium tetanomorphum*</i>	Пристан, фитан	[119]
<i>C.acidiurici</i>		
<i>Chlorobium sp.</i>		
<i>Propionibacterum shermanii</i>		
<i>Rhodopseudomonas spheroids</i>		

Продолжение таблицы 3

1	2	3
<i>Rhodospirillum rubrum</i>	Пристан, сквален	[119]
<i>Rhodomicrobium vannielli</i>		
<i>Actinomyces bovis</i> <i>A. israelii</i> <i>A. naeslundii</i> <i>A. viscosus</i> <i>A. odontolyticus</i> <i>A. naeslundii</i> <i>A. naeslundii</i> <i>A. viscosus</i> <i>Bacterionema matruchotii</i> <i>Corynebacterium xerosis</i> <i>Propionibacterium acnes</i> <i>Rothia dentocariosa</i>	Сквален	[126]
<i>Zymomonas mobilis</i>		
Каротиноиды (каротины)		
Фотосинтезирующие бактерии	β-Каротин, ликопин, γ-каротин, хлоробактин, лепротин и др.	[128]

Продолжение таблицы 3

1	2	3
Циклоалканы (нафтены)		
<i>Desulfovibrio bastinii*</i> <i>Alicyclobacillus acidocaldarius</i> <i>Alicyclobacillus acidocaldarius</i> <i>Candidatus Kuenenia stuttgartiensis</i> <i>Methylococcus capsulatus</i> <i>Rhodopseudomonas palustris</i> <i>Streptomyces peucetius</i> <i>Zymomonas mobilis</i>	Гопан	[129-130]
<i>Nostoc</i> sp.	Циклопентан, циклогексан, циклооктан	[124]
<i>Bacillus acidocaldarius</i>	Алкилциклогексаны	[131]

Продолжение таблицы 3

1	2	3
Арены		
<i>Bacillus badius</i>	полициклические ароматические УВ	[118]
<i>Escherichia coli</i>		
<i>Mycobacterium smegmatis</i>		
<i>Serratia marcescens</i>		
<i>Proteus vulgaris</i>		
<i>Pseudomonas fluorescens*</i>		

*обозначены бактерии, образующие внеклеточные углеводороды

Гопаны ныне твердо связывают исключительно с бактериями [29]. Гопан образуется в том случае, если бактерия имеет фермент сквален-гопан-циклазу. Рентгено-структурный анализ сквален-гопан-циклазы был сделан в 1999 году у *Alicyclobacillus acidocaldarius* [132]. В последующие годы этот фермент был обнаружен у грам-положительной и грам-отрицательных бактерий (BRENDA - The Comprehensive Enzyme Information System). И определенное время считалось, что синтез гопанов ограничен микроаэрофильными и аэробными бактериями. Однако, в 2009 году обнаружили гопан у анаэробного сульфатредуктора *Desulfovibrio bastinii* [129].

Некоторые бактерии синтезируют стеролы - алициклические природные спирты, относящиеся к стероидам. Так например, *Methylococcus capsulatus* синтезирует ланостерол [133], миксобактерия *Nannocystis exedens* и *Polyangium* sp. - холестерол [134].

Интересно, что *Methylococcus capsulatus* содержит оба класса циклических тритерпенов - пентациклические гопаны и тетрациклические стероиды [133].

Стераны менее характерны для бактерий, но их присутствие возможно в цианобактериях, метанооксиляющих и некоторых других бактериях [135].

Растительное происхождение фитана стало почти аксиомой, запечатленной даже в его названии. Данные о том, что в археях содержание фитана много больше, чем в растениях пока никак не повлияли на сложившееся убеждение. Линейные тетратерпеноиды, состоящие из двух фитанолов, состыкованных "голова к голове", были обнаружены в мембранах архей, с ними вместе находятся дитерпеновые фитаноловые диэфиры. В наибольших количествах бифитаны находят во фракции углеводородов, получаемую при разрушении эфирных связей в керогене осадочных пород. В свободную фракцию должны попадать фрагменты бифитанов, расчлененные по слабому "голова к голове" звену, либо отдельные фитаны. В итоге эти соединения должны образовать смесь фитана и пристана. Таким образом, циклические и ациклические изопреноиды могут достигать значительных концентраций в нефтях и нести надежные признаки своего биогенного происхождения [136-137].

Проведенный обзор сведений образования углеводородов в биосфере свидетельствует об их многообразии и широком распространении, особенно у прокариот. Более того, родоначальник ряда алканов метан синтезируется исключительно древнейшими прокариотами – археями. Показано, что археи и бактерии синтезируют пристан, фитан, сквален и гопан.

Выход углеводородов на сухую биомассу имеет очень маленькие значения - 0,0035-2,69 %. Исключение составляет *Vibrio furnissii* - 60 % от сухой биомассы [118].

Таким образом, УВ синтезируются в живой материи в большом разнообразии. Дальнейшие исследования помогут расширить эту картину и

получить ценные сведения о структурных и функциональных корреляциях УВ с различными метаболитами живых организмов.

1.3. Углеводороды, образующиеся в результате термолиза керогена

За последнее десятилетие все более важную роль в химии нефти и газа стали играть методы термического разложения (термолиза) природных органических веществ с последующим анализом образующихся при этом продуктов. С одной стороны, термический крекинг становится одним из перспективных методов исследования состава и строения сложных органических соединений, с другой стороны, – важнейшим методом моделирования процессов образования УВ нефти.

Как известно, термокаталитические превращения органического вещества пород нефтей происходят по мере погружения осадочных толщ (с увеличением глубины и температуры) параллельно катагенезу вмещающих отложений. Термокаталитические процессы приводят к изменению состава и свойств органического вещества и нефтей в отсутствие окислителей и обусловлены имеющимся запасом потенциальной химической энергии. Они активируются повышенными температурами и действием природных катализаторов. При уменьшении или полном отсутствии каталитического влияния пород происходит в основном термические превращения нефтей и органического вещества пород.

Таким образом, термолиз в естественных природных условиях можно рассматривать как частный случай катагенетических преобразований нафтидов в природе.

Использование термической и термокаталитической деструкции как способа моделирования отдельных сторон процесса нефтегазообразования было положено работами А.И. Богомолова, Ал.А. Петрова, Т.В. Тихомоловой, О.А.

Арефьева и ряда зарубежных ученых – М.А. Бестужева, Э. Эйсма, Дж. Юрга, Б. Тиссо, М. Луи, Х.Д. Вельте и многих других. В большом объеме ими были проведены исследования низкотемпературной деструкции индивидуальных веществ (жирных кислот, органических спиртов, высокомолекулярных углеводов), природных объектов (восков, спорополленина и др.), компонентов нефтей (смола, асфальтенов, высших фракций) как в присутствии различных катализаторов, так и без них, при атмосферном и повышенном давлении. Проведенный цикл работ в этом направлении позволил установить ряд принципиальных особенностей механизма образования и дальнейших превращений нефти под действием факторов катагенеза [1, 138-139; 140-150]. Данные по термическим превращениям органического вещества также широко используются при моделировании процессов происхождения и дальнейшей эволюции нефтей, поскольку установлена определенная общность закономерностей их изменений в природных и лабораторных процессах.

Широкое применение метода термического разложения индивидуальных углеводов обусловлено развитием аналитической техники, которая позволяет изучать продукты распада на молекулярном уровне. Усовершенствование методики газожидкостной хроматографии с капиллярными колонками, а также применение хроматомасс-спектрометрии дает возможность анализировать сложные смеси продуктов распада достаточно большого молекулярного веса. Благодаря внедрению этих методов, а также наличию модельных углеводов была исследована связь между строением исходных соединений и направлением их распада [151-152].

Термическими методами изучено большое число образцов пород с ОВ разных типов - вероятных источников нефтяных и газовых УВ. Их спектр включает разновидности от индивидуальных, относительно простых органических соединений (жирные и гуминовые кислоты, жиры, воски,

растительные смолы, целлюлоза, лигнин, белки и пр.) до очень сложных комплексов ОВ, находящихся в недрах в рассеянной (РОВ) или сконцентрированной (угли, сланцы, нефти) формах [74].

Кероген - нерастворимое органическое вещество (НОВ) является сложным геополимером. По оценке Мак-Ивера масса керогена превышает по крайней мере в 10000 раз массу углерода живого вещества биосферы. По мнению Дж. Ханта, кероген присутствует в любых типах осадочных пород, его свойства могут зависеть от процессов диагенеза, физико-химических условий среды осадконакопления и типа ОВ [145]. Считается, что кероген возник вследствие избирательного сохранения биологически продуцированного устойчивого материала [153].

В литературе имеются сведения по методу мягкого термолиза малых количеств асфальтенов нефтей и битумоидов РОВ, дебитуминизированных пород и фракций нефтей и битумоидов, выкипающих $>350^{\circ}\text{C}$. Установлено, что в процессе созревания ОВ керогеном продуцируются УВ разных классов с разной скоростью. Ранее было показано, что в результате термолиза и термокаталитического превращения керогена генерируются те же УВ, которые находятся в нефтях [74].

При мягком термолизе дебитуминизированных пород, асфальтенов битумоидов пород и нефтей образуются те же УВ состава $\text{C}_5\text{-C}_8$, которые обычно встречаются в бензиновой фракции нефтей и конденсатов. Однако, они высвобождаются из ОВ с разной скоростью, что необходимо учитывать при корреляции геохимических параметров в системе РОВ - материнская порода - нефть.

В результате термолиза керогена, асфальтенов и смол образуются те же высокомолекулярные УВ-биомаркеры, адамантаны и диамантаны, что присутствуют и в битумоидах, и в нефтях. Следует отметить, что степень

зрелости ОВ, оцениваемая по величине стеранового параметра термолизатов, увеличивается в ряду: смола – кероген – асфальтены – битумоид - нефть [74, 154]

На сегодняшний день не вызывает сомнения тот факт, что необходимо более углубленно и детально изучать на молекулярном уровне как РОВ пород, так и нефти. При этом использование мягкого термолиза керогена и асфальтенов ОВ пород и нефтей с последующим изучением распределения УВ (как легких, так и высокомолекулярных) на молекулярном уровне даст дополнительную информацию, на основании которой можно будет установить генетическое начало нефтей, затушеванное влиянием вторичных факторов на состав природных нефтей при формировании, переформировании и разрушении углеводородных скоплений.

Заключение к обзору литературы

На основании анализа литературных данных по распределению УВ в нефтях и биосфере, в связи с происхождением нефти, можно сделать следующие выводы:

1. Как эукариотические, так и прокариотические организмы способны к синтезу углеводов, которые как таковые или в виде гидрированных аналогов, входят в состав нефти, а именно - н-алканы, алкены, алкадиены, изопреноиды, а прокариоты и циклоалканы (циклопентаны, циклогексаны, гопаны). Полностью отсутствуют данные о наличии углеводов алмазоподобного строения прокариотических и эукариотических организмов, хотя они найдены во всех нефтях мира.

2. В литературе отсутствуют данные по закономерностям распределения УВ различного класса, синтезированных как прокариотами, так и эукариотами на молекулярном уровне.

3. Основное внимание в биогенной теории образования нефти, как правило, уделяется эукариотическим организмам, а прокариотам отводят роль лишь в начальном этапе преобразования эукариотического ОВ.

4. В настоящее время основное внимание в осадочно-миграционной теории происхождения нефти уделяется термическим и термокаталитическим процессам превращения исходного ОВ, в частности, керогена. Однако, полностью отсутствуют данные по термолизу и термокаталитическим превращениям нерастворимой части прокариот и эукариот, с последующим изучением образовавшихся соединений.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны хемоорганогетеротрофные аэробные бактерии *Arthrobacter* sp. RV [155] и *Pseudomonas aeruginosa* RM [156], способные к анаэробному росту в процессе денитрификации.

Роды *Arthrobacter* и *Pseudomonas* являются мезофильными бактериями, выделенными из нефтяных пластов с температурой 20-45 °С [157].

Углеводородокисляющие штаммы *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM культивировали жидкофазным и, чтобы приблизиться к росту в природных условиях, твердофазным методами. При сравнительном анализе образовавшихся соединений относительное распределение углеводов как при твердофазном, как и при жидкофазном культивировании, было практически одинаковым. *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 [158]. *Arthrobacter* sp. RV выращивали в жидкой среде “rich” следующего состава, 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 [159]. Культивировали штаммы в колбах на качалке при температуре 28°C в течение 24 и 96 ч, соответственно. На агаризованной среде (концентрация агара 17.0 г/л) штаммы *Pseudomonas aeruginosa* RM и *Arthrobacter* sp. RV культивировали в чашках Петри при 28°C в течение 24–96 ч. Биомассу исследуемых штаммов бактерий выделяли из жидких культур центрифугированием (6000 мин⁻¹). Биомассу *Pseudomonas aeruginosa* RM и *Arthrobacter* sp. RV лиофилизировали. Лиофильную сушку проводили при температуре 25°C, давлении 10*10⁻⁶ Бар, в течение 24 часов.

Исследование УВ в нативной биомассе и продуктах термолиза и термokatалитических превращений биомассы бактерий осуществляли по следующей схеме (Рисунок 18). Экстракцию лиофильной биомассы исследуемых бактерий проводили хлороформом в ультразвуковой ванне в течение 15 ч при комнатной температуре. Хлороформ предварительно очищали на ректификационной колонке.

Нерастворимую часть биомассы исследуемых бактерий подвергали термолизу и термokatалитическим превращениям при 340°C и 280°C, в запаяной ампуле, в течение 16-18 и 8-10 ч, соответственно; в качестве катализатора использовали предварительно активированный (450°C, 4ч) аморфный алюмосиликат. Продукты термолиза в дальнейшем подвергали катализу с $AlBr_3$ при комнатной температуре и с алюмосиликатом при 280°C.

С помощью термолиза и термokatалитических превращений биомассы планировалось приблизиться к тем условиям, при которых, возможно, происходит преобразование органического вещества бактерий в глубинной биосфере Земли и, как следствие, накопление УВ нефти.

Продукты термолиза и термokatалитических превращений анализировали методами капиллярной газожидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии.

Анализ образцов методом высокотемпературной капиллярной газожидкостной хроматографии проводили на приборе Bruker 430-GC с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Программирование температуры проводили в интервале от 80 до 320°C со скоростью подъема 4°C/мин. Газ-носитель – водород. Анализ образцов методом хроматомасс-спектрометрии проводили на приборе Agilent 6890N/5975C в двух режимах TIC и SIM. Основное внимание уделялось образованию УВ-биомаркеров (н-алканов и изопренанов m/z 71, стеранов m/z 217,

218 и терпанов m/z 191, 177), преобразованным УВ (адамантанам m/z 136, 135, 149, 163 и диамантанам m/z 188, 187, 201) и гетероатомным соединениям.

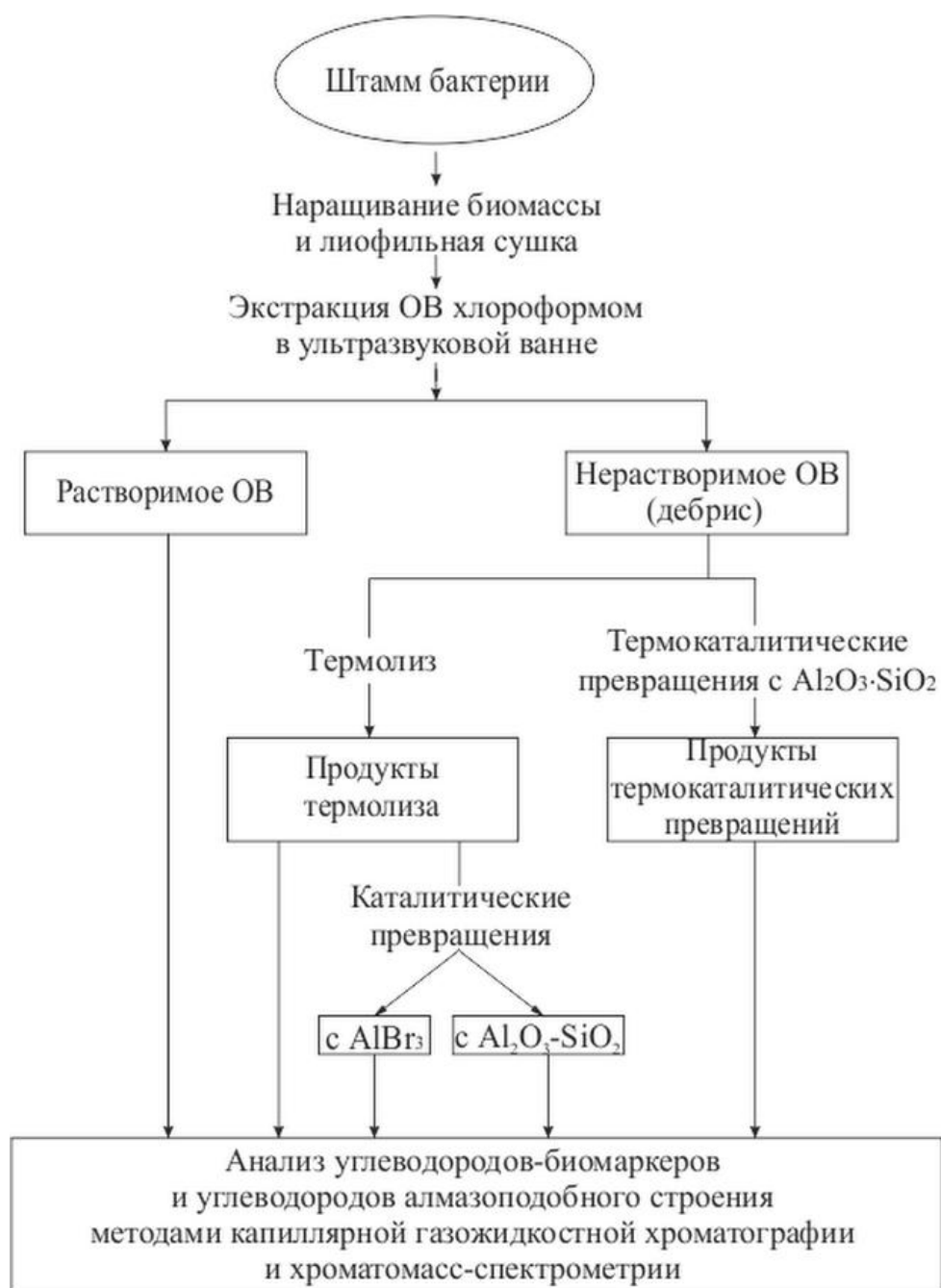


Рисунок 18 - Схема исследования углеводов в нативной биомассе и в продуктах термолиза и термокаталитических превращений биомассы бактерий

Программирование температуры проводили в интервале 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 углеводов как методом высокотемпературной капиллярной газо-жидкостной хроматографии, так и методом хроматомасс-спектрометрии, осуществляли на одинаковых капиллярных колонках HP-1 с параметрами 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм.

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

ГЛАВА III. УГЛЕВОДОРОДЫ И КИСЛОТЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В РАСТВОРИМОЙ ЧАСТИ БИОМАССЫ БАКТЕРИЙ

Согласно осадочно-миграционной гипотезе образования нефти, считается, что УВ возникли из остатков живых организмов, обитавших на Земле в прошлые геологические эпохи. Причем, основное внимание уделяется эукариотическим организмам (животные, растения и грибы), а прокариотам (бактерии и археи), как правило, отводят роль лишь в начальном преобразовании эукариотического ОВ.

Нами на основании исследования соединений в растворимой части биомассы (нативной биомассы) хемоорганогетеротрофных бактерий *Pseudomonas aeruginosa* RM и *Arthrobacter* sp. RV идентифицированы н-алканы и жирные кислоты [160-163]. Установлено, что преимущественно у обоих видов бактерий среди низкомолекулярных образуются н-алканы с нечетным числом атомов углерода (состава C₇, C₉, C₁₁, C₁₃, C₁₅ и C₁₇) и соответствующие жирные кислоты с четным числом атомов углерода (состава C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆ и C₁₈) (Рисунок 19 - в; Рисунок 20; Таблица 4). Можно предположить, что подобные УВ могли образоваться как в процессе декарбоксилирования жирных кислот с четным числом атомов углерода, так и являться непосредственными продуктами метаболизма бактерий.

Среди высокомолекулярных н-алканов преобладают н-алканы с четным числом атомов углерода в молекуле состава C₂₂, C₂₄, C₃₀, C₃₂, C₃₄.

У *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM обнаружены сходные относительное распределение н-алканов. Полученные данные частично согласуются с литературными. Так, в биомассе штаммов *Arthrobacter* sp. обнаружены н-алканы состава C₁₅, C₁₆, C₂₁ и C₂₂ [118], C₂₅-C₃₁ [164], а в клетках *Pseudomonas fluorescens* содержатся н-алканы - C₂₁-C₃₃ [125], в то время как в нашем случае, наблюдается более широкий спектр н-алканов состава C₇-C₃₄ с одновременным преобладанием как низкомолекулярных н-алканов состава C₇, C₉, C₁₁, C₁₃, C₁₅ и C₁₇, так и высокомолекулярных C₂₂, C₂₄, C₃₀, C₃₂, C₃₄.

Расхождения в составе могут объясняться штаммовыми и возрастными различиями культур, методиками экстракции, полнотой анализа и особенностями хроматографического определения.

Важно отметить, что оба штамма синтезируют неопределенный нерегулярный изопренан – сквален (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен). В нефтях он отсутствует, однако, присутствует его гидрированный аналог - сквалан. Из литературных данных известно, что сквален синтезируют многие грамположительные бактерии [126] и некоторые грамотрицательные [127].

Интересно отметить, что на настоящий момент считается, что n-алканы с нечетным числом атомов углерода в молекуле преобладают в слабопреобразованных нефтях, генерированных глинистыми толщами (и объясняется это тем, что на первых стадиях созревания органического вещества в глинистых толщах происходит декарбоксилирование соответствующих жирных n-кислот с четным числом атомов углерода); а более высокомолекулярные n-алканы с четным числом атомов углерода в молекуле преобладают в слабопреобразованных нефтях, генерированных карбонатными толщами (т.к. считается, что в присутствии карбонатов β -связь более лабильна). В нашем случае, как уже отмечалось выше, в результате бактериальной деятельности наблюдается одновременно как преобладание n-алканов как с нечетным числом атомов углерода, так и с четным числом атомов углерода в молекуле.

В ходе экспериментов выяснилось, что на относительное содержание соединений имеет влияние время экстракции. Так, на хроматограммах и диаграммах (Рисунок 19а, б, в; Рисунки 21 и 22) видны значительные различия между распределением n-алканов в экстрактах, отобранных в разное время, через 30, 100 и 260 мин.

Нетрудно заметить, что относительное содержание н-алканов в экстрактах, отобранных в разное время, отличаются друг от друга. Очевидно, что для выявления закономерности распределения УВ необходимо добиться полной экстракции ОВ из образцов биомассы.

Для полной экстракции необходимо, в среднем, 15 ч в присутствии ультразвука при комнатной температуре. Полнота экстракции определяется отсутствием каких-либо пиков на хроматограмме после повторной экстракции (на хроматограмме в идентичных условиях наблюдается нулевая линия) (Рисунок 19г).

Так же были проведены эксперименты по относительному распределению соединений, экстрагируемых разными растворителями - н-гексаном или хлороформом, которые показали, что экстракция хлороформом является более полной, но принципиального различия выбор растворителя не имеет.

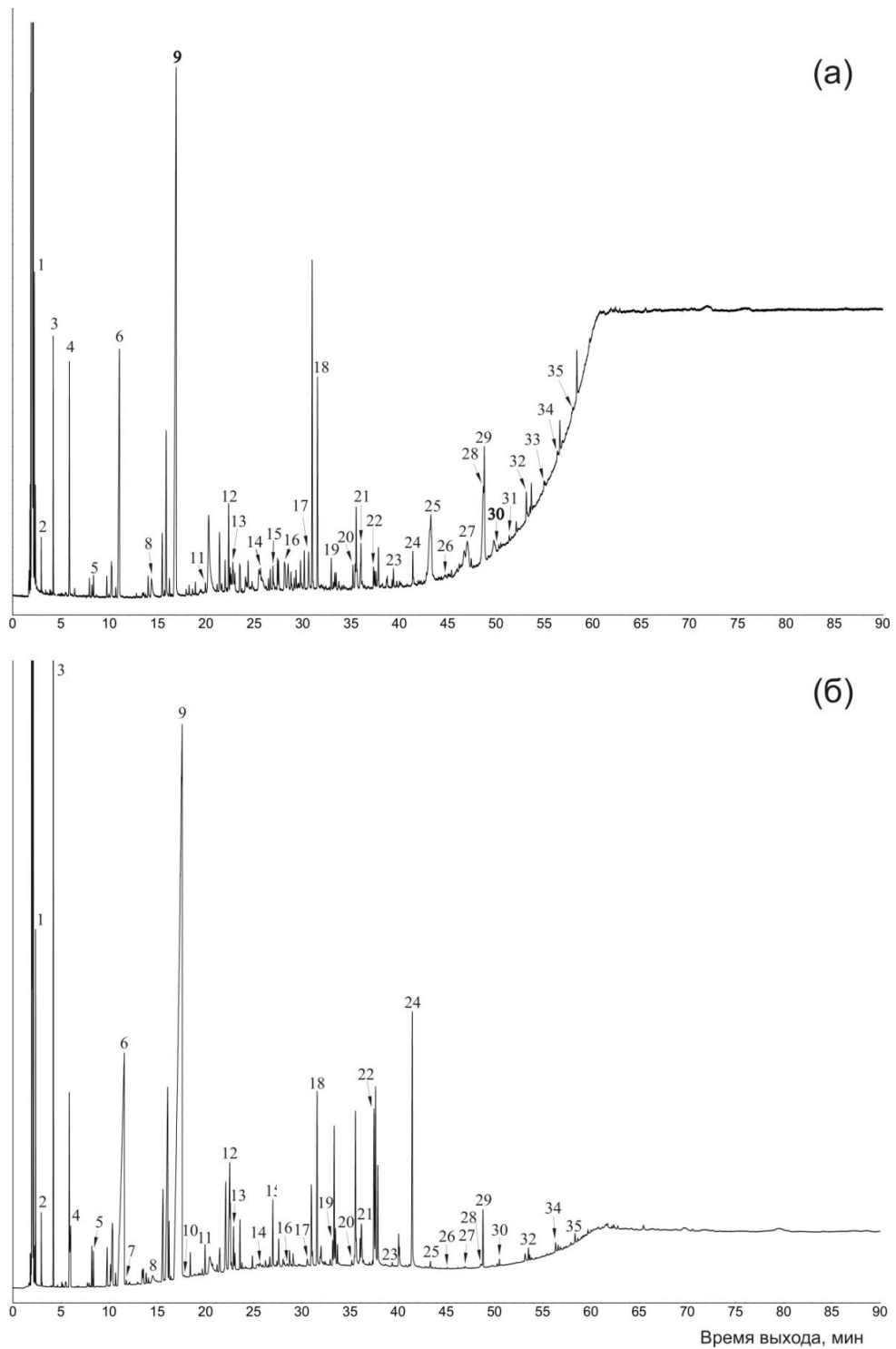


Рисунок 19 - Хроматограммы хлороформного экстракта нативной биомассы *Arthrobacter* sp. RV, отобранных в разное время: а - через 30 мин, б - через 100 мин, в - через 260 мин, г - через 900 мин (аналогичные данные получены и для *Pseudomonas aeruginosa* RM). Обозначения пиков см. таблицу 4

Продолжение Рисунка 19

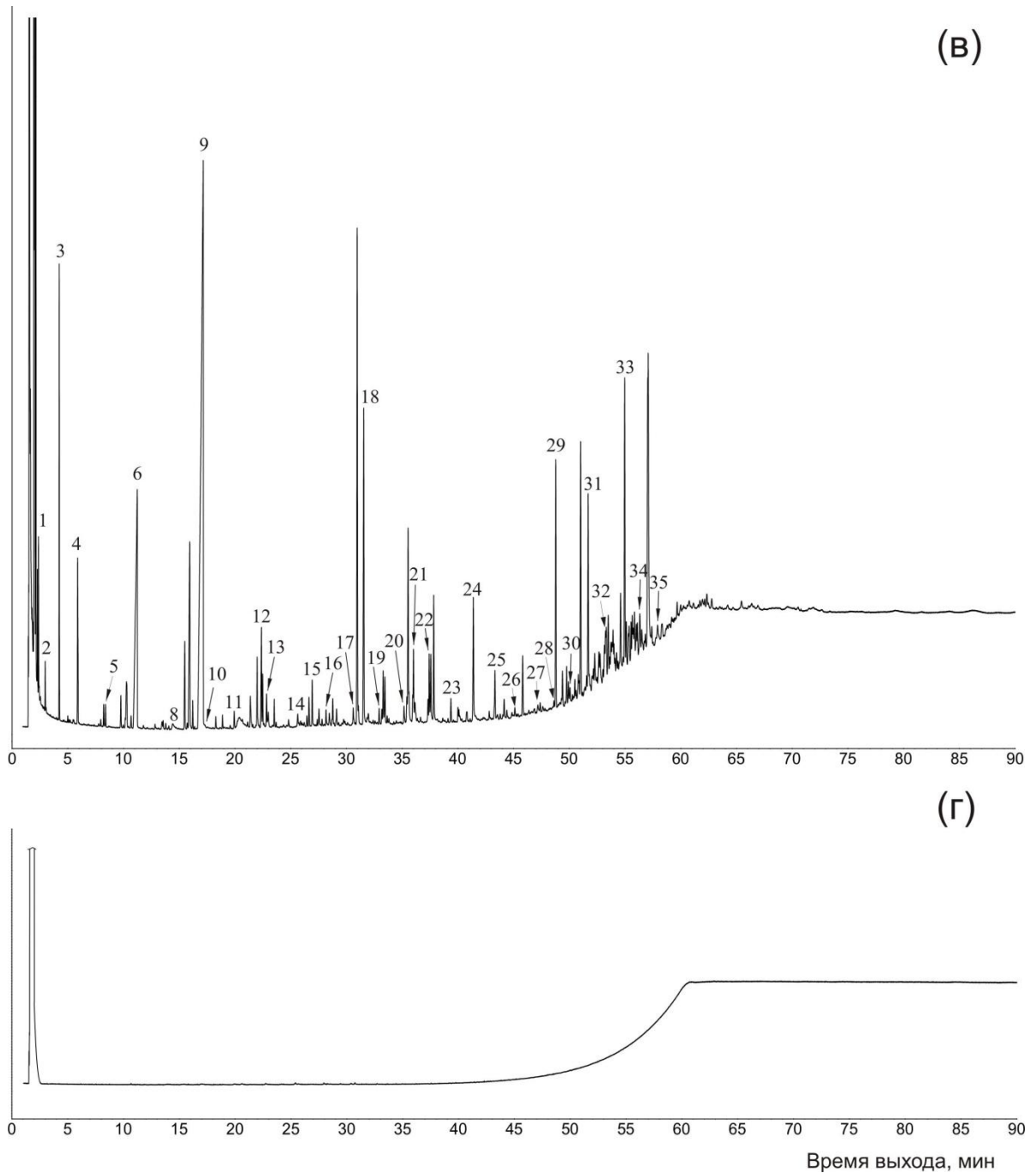


Рисунок 19 - Хроматограммы хлороформного экстракта нативной биомассы *Arthrobacter* sp. RV, отобранных в разное время: а - через 30 мин, б - через 100 мин, в - через 260 мин, г - через 900 мин (аналогичные данные получены и для *Pseudomonas aeruginosa* RM). Обозначения пиков см. таблицу 4

Таблица 4 - Идентификация пиков по хроматограммам

№ пика	Соединение
1	2
1	н- C ₇ H ₁₆
2	н- C ₈ H ₁₈
3	н- C ₉ H ₂₀
4	н- C ₁₀ H ₂₂
5	н- C ₁₁ H ₂₄
6	непредельная кислота состава C ₈
7	н- C ₁₂ H ₂₆
8	н- C ₁₃ H ₂₈
9	непредельная кислота состава C ₁₀
10	н- C ₁₄ H ₃₀
11	н- C ₁₅ H ₃₂
12	непредельная кислота состава C ₁₂
13	н- C ₁₆ H ₃₄
14	н- C ₁₇ H ₃₆
15	непредельная кислота состава C ₁₄
16	н- C ₁₈ H ₃₈
17	н- C ₁₉ H ₄₀
18	предельная кислота C ₁₆
19	н- C ₂₀ H ₄₂
20	н- C ₂₁ H ₄₆
21	непредельная кислота состава C ₁₈
22	н- C ₂₂ H ₄₆
23	н- C ₂₃ H ₄₈

Продолжение таблицы 4

1	2
24	н- C ₂₄ H ₅₀
25	н- C ₂₅ H ₅₂
26	н- C ₂₆ H ₅₄
27	н- C ₂₇ H ₅₆
28	н- C ₂₈ H ₅₈
29	сквален
30	н- C ₂₉ H ₆₀
31	н- C ₃₀ H ₆₂
32	н- C ₃₁ H ₆₄
33	н- C ₃₂ H ₆₆
34	н- C ₃₃ H ₆₈
35	н- C ₃₄ H ₇₀

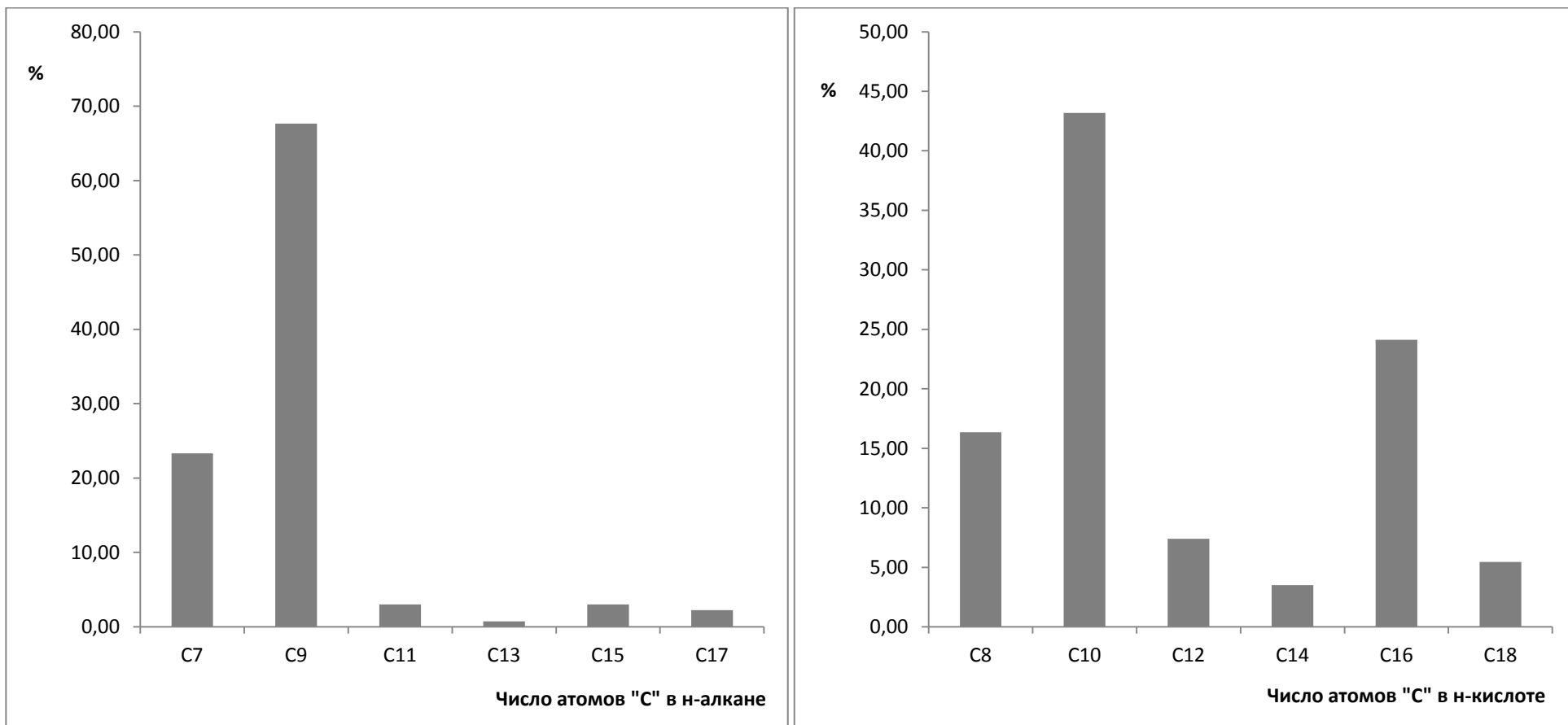


Рисунок 20 - Относительное содержание низкомолекулярных n-алканов и n-кислот в биомассе *Arthrobacter sp. RV*

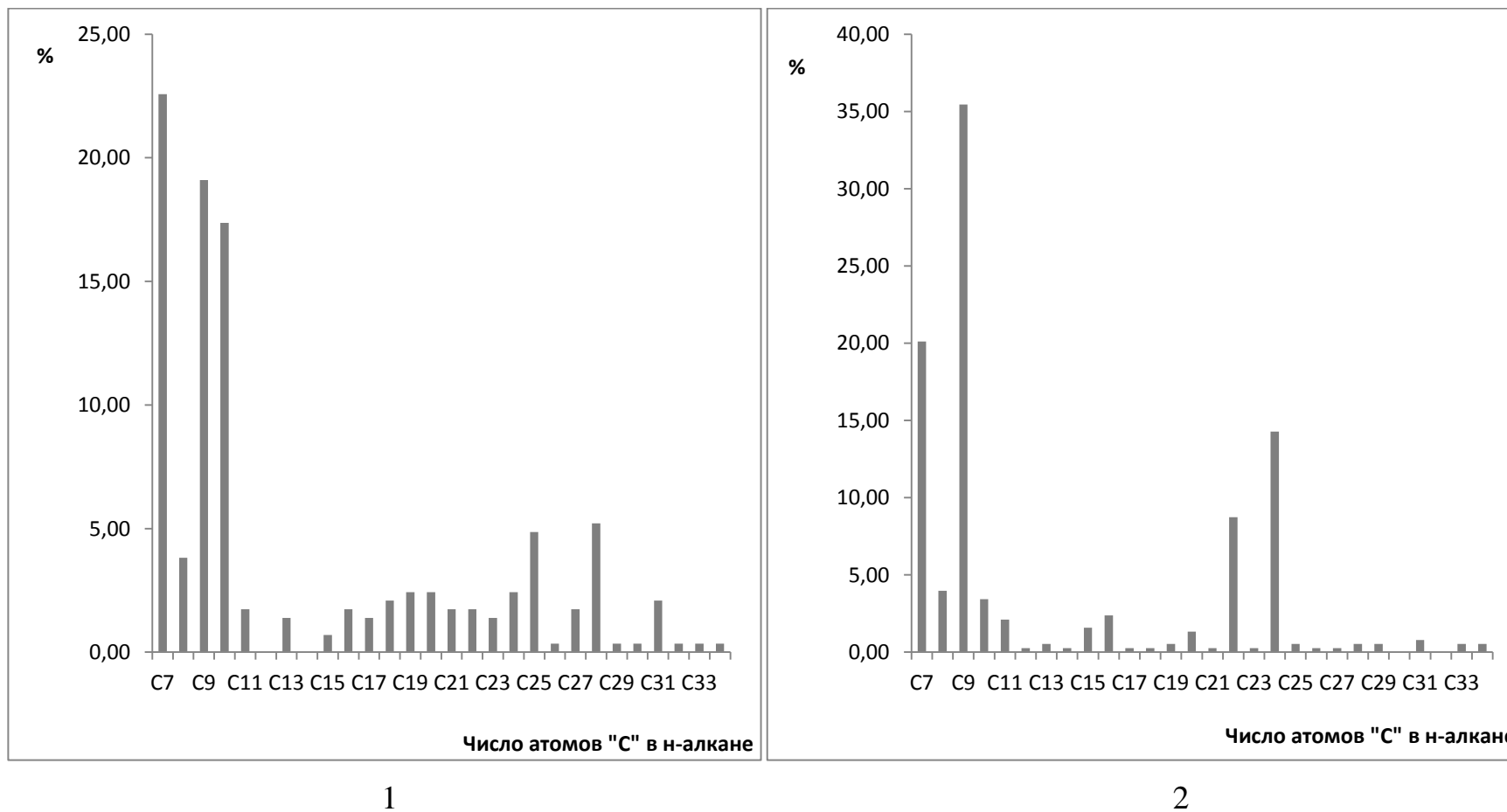


Рисунок 21 - Относительное содержание н-алканов в растворимой части *Arthrobacter* sp. RV: 1 - экстракт отобран через 30 мин, 2 - экстракт отобран через 100 мин

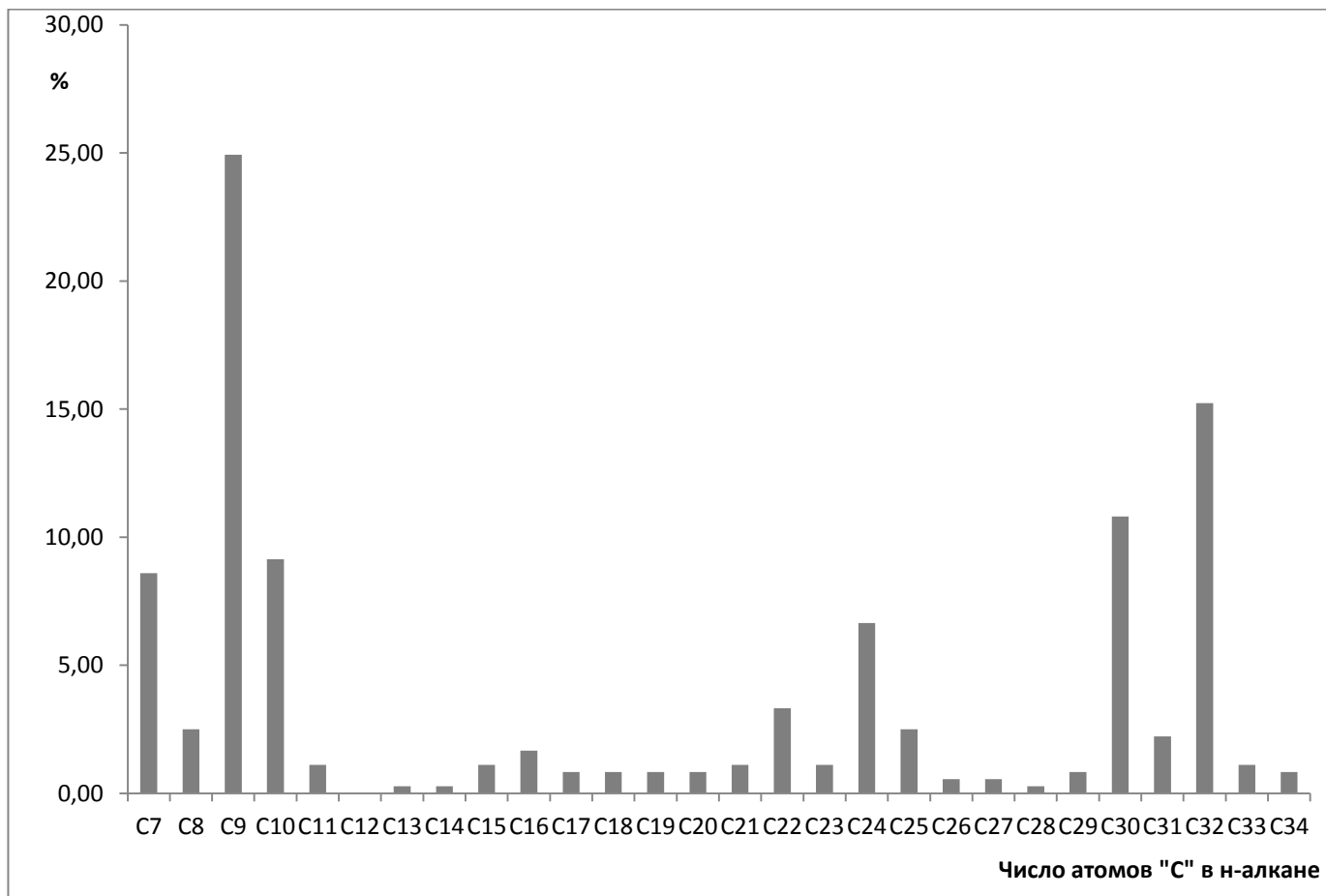


Рисунок 22 - Относительное содержание n-алканов в растворимой части

Arthrobacter sp. RV: экстракт отобран через 260 мин

ГЛАВА IV. УГЛЕВОДОРОДЫ, ОРАЗУЮЩИЕСЯ В ПРОДУКТАХ ТЕРМОЛИЗА И ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕРАСТВОРИМОЙ ЧАСТИ БИОМАССЫ БАКТЕРИЙ

Как было отмечено выше, в настоящее время основное внимание в осадочно-миграционной теории происхождения нефти уделяется термическим и термокаталитическим процессам превращения исходного ОВ. Причем установлено, что в процессе созревания ОВ керогеном продуцируются УВ разных классов с разной скоростью. Ранее было показано, что в результате термолиза и термокаталитических превращений керогена генерируются те же УВ, которые находятся в нефтях [74; 165]. Как известно, кероген представляет собой нерастворимое ОВ, сложный геобиополимер, поэтому можно предположить, что нерастворимая часть бактериальной биомассы, в частности *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM, может входить в его состав. В связи с этим, представил интерес вопрос – образуются ли нефтяные УВ в результате термолиза и термокаталитических превращений нерастворимой части прокариот.

Как показали наши исследования, действительно, в результате термолиза и термокаталитического превращения нерастворимой части биомассы бактерий образуются все те УВ, которые находятся в нефтях, а именно: н-алканы, изопренаны, стераны, терпаны, а также протоадаматаноиды и углеводороды алмазоподобного строения – адамантаны и диамантаны.

4.1. н-Алканы и изопренаны

В результате термолиза и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM образуются н-алканы и изопренаны состава C₁₃-C₂₀ (Рисунки 24-29; Таблицы 5 и

б) [166-170]. В продуктах термолиза образуются н-алканы мономодального распределения состава C_9-C_{35} , а в продуктах термokatалитических превращений – н-алканы бимодального распределения состава C_9-C_{39} . В продуктах термолиза обоих штаммов наблюдается превалирование н-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле над четным ($n-C_9$, $n-C_{11}$, $n-C_{15}$ и $n-C_{17}$), в то время как в термokatализатах преобладают н-алканы с четным числом атомов углерода ($n-C_{16}$, $n-C_{18}$ и $n-C_{20}$). Близкое распределение н-алканов было получено и в растворимой части данных бактерий [162, 171]. Известно, что такая нечетность н-алканов наблюдается в слабопреобразованных нефтях морского генезиса, а четность – в нефтях, генерированных в карбонатных толщах [11]. Аналогично напоминает морской тип органического вещества и величина отношения пристана к фитану, которая в продуктах термолиза и термokatалитических превращений исследуемых бактерий колеблется в пределах 0,83-1,05.

Интересно отметить, что среди изопренанов нами обнаружен и регулярный изопренан состава C_{17} . Так, относительное содержание его на сумму изпренанов $C_{13}-C_{20}$ в продуктах термолиза *Pseudomonas aeruginosa* RM и *Arthrobacter* sp. RV составляют 24 и 57%, соответственно, а в термokatализатах обоих штаммов – 9%.

Известно, что этот регулярный изопренан состава C_{17} отсутствует практически во всех нефтях мира, что объясняется невозможностью одновременного разрыва двух связей у третичного атома углерода при распаде фитола [1-3]. Можно предположить, что изопреноид состава C_{17} образовался в результате термического распада молекулы 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозана (из нерегулярного изопренана сквалана) (Рисунок 23). Как было сказано ранее, в растворимой части был обнаружен сквален.

Схема распада фитола

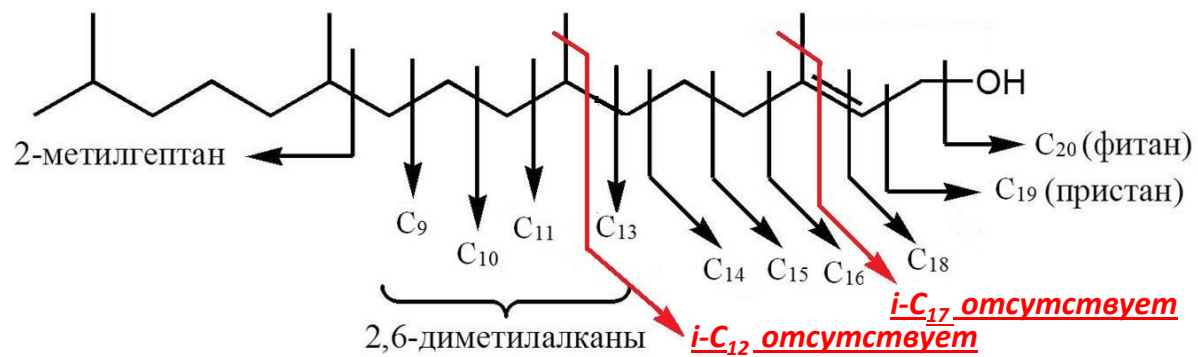


Схема распада сквалана

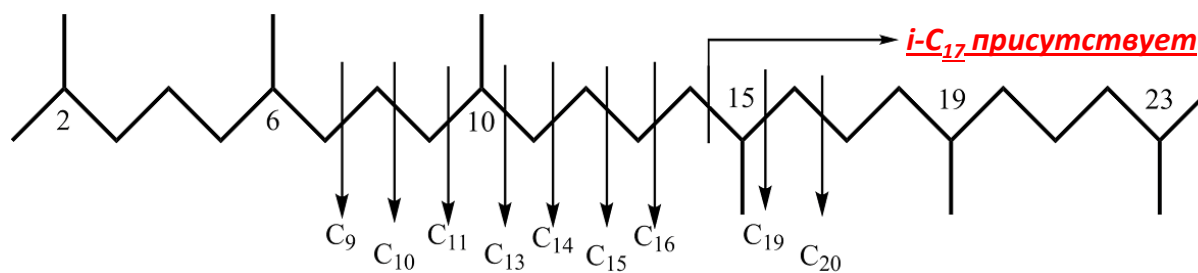


Рисунок 23 - Схемы распада фитола и сквалана

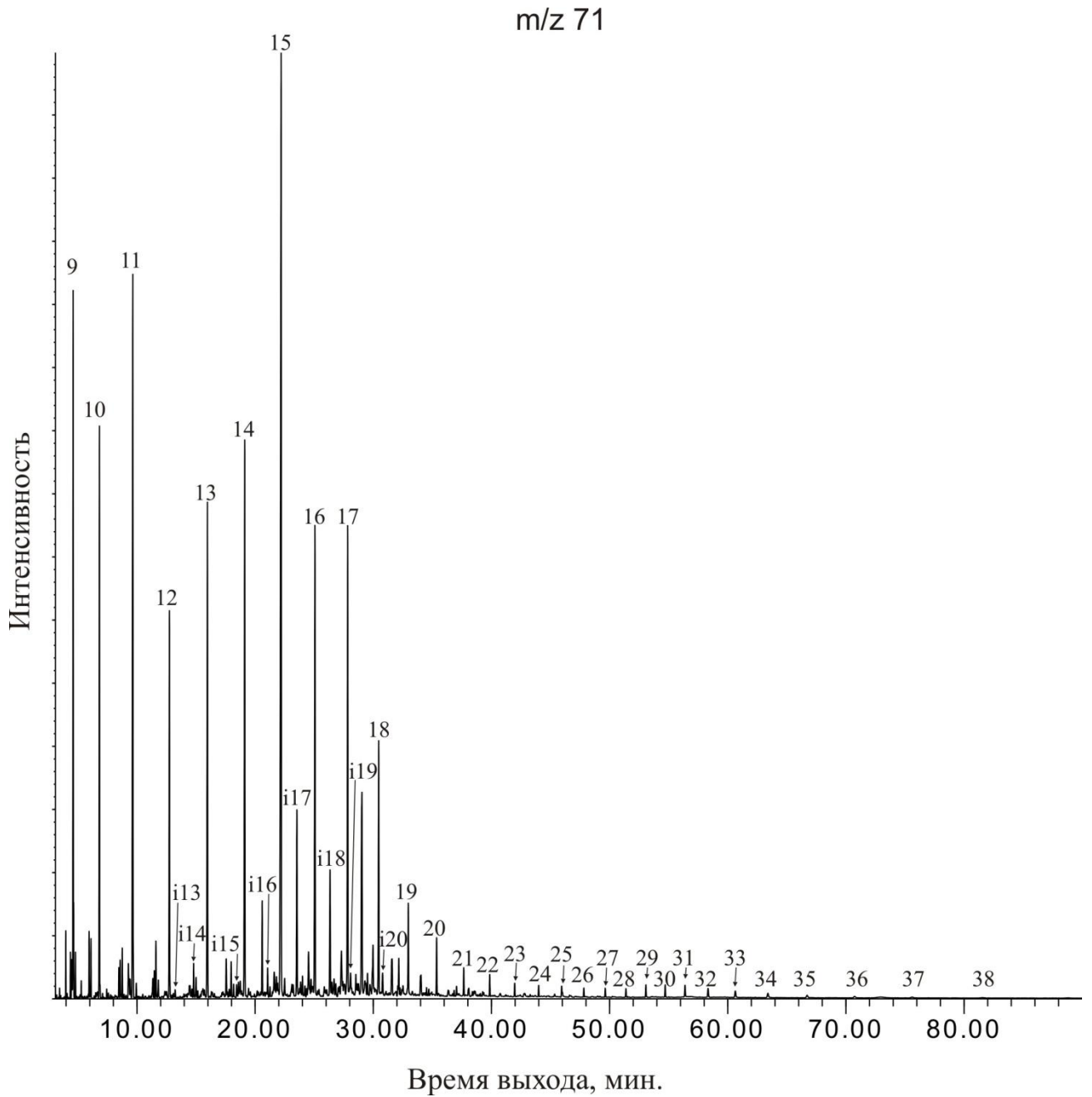


Рисунок 24 - Масс-хроматограмма продуктов термоллиза биомассы *Arthrobacter* sp.

RV. Номера пиков соответствуют количеству атомов углерода в n-алкане; "i" - изопренан с соответствующим числом атомов углерода

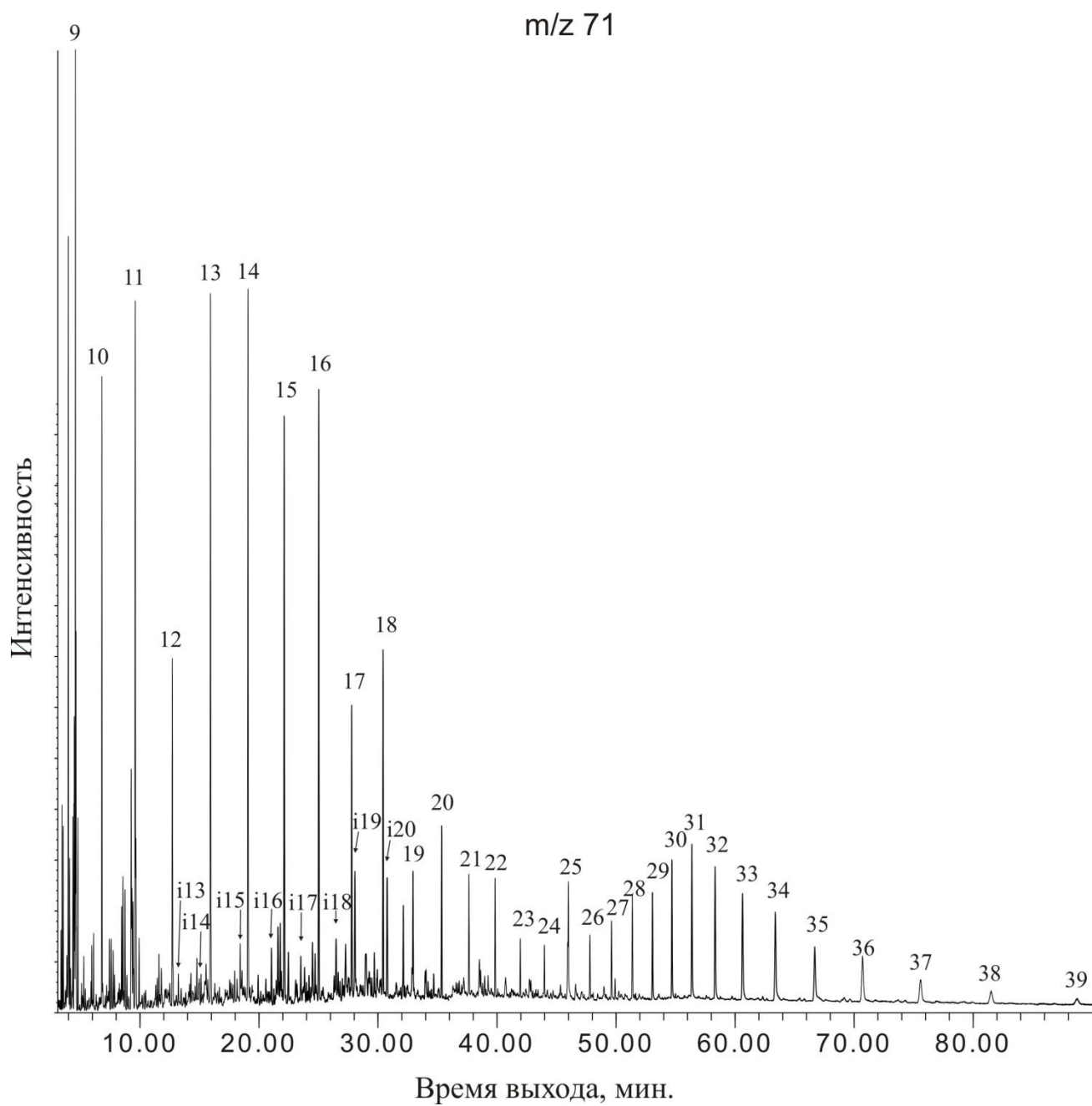


Рисунок 25 - Масс-хроматограмма продуктов термокаталитических превращений биомассы *Arthrobacter* sp. RV. Номера пиков соответствуют количеству атомов углерода в *n*-алкане; "i" - изопренан с соответствующим числом атомов углерода

Таблица 5 - Характеристика продуктов термоллиза и термокаталитических превращений дебрисов (*Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM) по н-алканами изопренанам (по данным ГЖХ)

Число атомов «С» в н-алкане и изопренане	<i>Arthrobacter</i> sp. RV		<i>Pseudomonas aeruginosa</i> RM	
	термолиз	термокатализ	термолиз	термокатализ
1	2	3	4	5
9	11.3	9.7	16.3	5.4
10	9.2	6.5	7.9	2.7
11	11.6	7.5	13.2	5.5
12	6.3	3.7	4.2	2.6
13	8.0	7.5	4.5	3.3
14	9.0	7.6	6.6	8.6
15	15.1	8.6	16.2	11.8
16	7.6	8.9	8.1	13.9
17	7.6	4.2	8.8	5.9
18	4.0	5.0	4.8	7.0
19	1.5	1.8	1.6	2.1
20	1.0	2.5	1.3	3.2
21	0.5	1.3	0.5	1.4
22	0.3	1.2	0.5	1.4
23	0.2	0.6	0.2	0.6
24	0.1	0.5	0.2	0.5
25	0.1	1.2	0.3	0.6
26	0.1	0.6	0.2	0.7
27	0.1	1.3	0.2	0.9
28	0.1	1.1	0.2	1.2
29	0.2	1.5	0.2	1.7
30	0.2	2.0	0.1	2.2
31	0.2	2.2	0.1	2.2
32	0.1	1.9	0.1	1.9
33	0.1	1.5	0.1	1.4
34	0.1	1.2	0.0	0.9
35	0.1	0.8	0.0	0.5

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
36	0.0	0.4	0.0	0.3
37	0.0	0.3	0.0	0.2
38	0.0	0.1	0.0	0.1
39	0.0	0.1	0.0	0.1
<i>i-C₁₃</i>	0.1	0.3	0.2	0.3
<i>i-C₁₄</i>	0.3	0.2	0.2	0.3
<i>i-C₁₅</i>	0.2	0.5	0.4	0.6
<i>i-C₁₆</i>	0.4	0.8	0.5	1.0
<i>i-C₁₇</i>	2.9	0.6	0.9	0.8
<i>i-C₁₈</i>	0.6	0.8	0.5	1.2
<i>пристан i-C₁₉</i>	0.3	1.8	0.5	2.5
<i>фитан i-C₂₀</i>	0.3	1.7	0.6	2.4

Таблица 6 - Распределение n-алканов и изопренанов в продуктах термолиза и термokatалитических превращений дебрисов (*Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM)

Образец	$\frac{\text{пристан}}{\text{фитан}}$		$\frac{\text{пристан}}{\text{н} - \text{C}_{17}}$		$\frac{\text{фитан}}{\text{н} - \text{C}_{18}}$		$\frac{\text{пристан} + \text{фитан}}{\text{н} - \text{C}_{17} + \text{н} - \text{C}_{18}}$		$\frac{\text{н} - \text{C}_{15}}{\text{н} - \text{C}_{25}}$		$\frac{\text{н} - \text{C}_{17} + \text{н} - \text{C}_{15}}{2 * (\text{н} - \text{C}_{16})}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
<i>Arthrobacter</i> sp. RV	1,0	1,05	0,04	0,43	0,08	0,34	0,05	0,38	151,0	7,2	1,5	0,72
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> RM	0,83	1,04	0,06	0,42	0,13	0,34	0,08	0,38	54,0	19,67	1,54	0,64

Примечание: 1 – термолиз, 2 – термokatалитические превращения

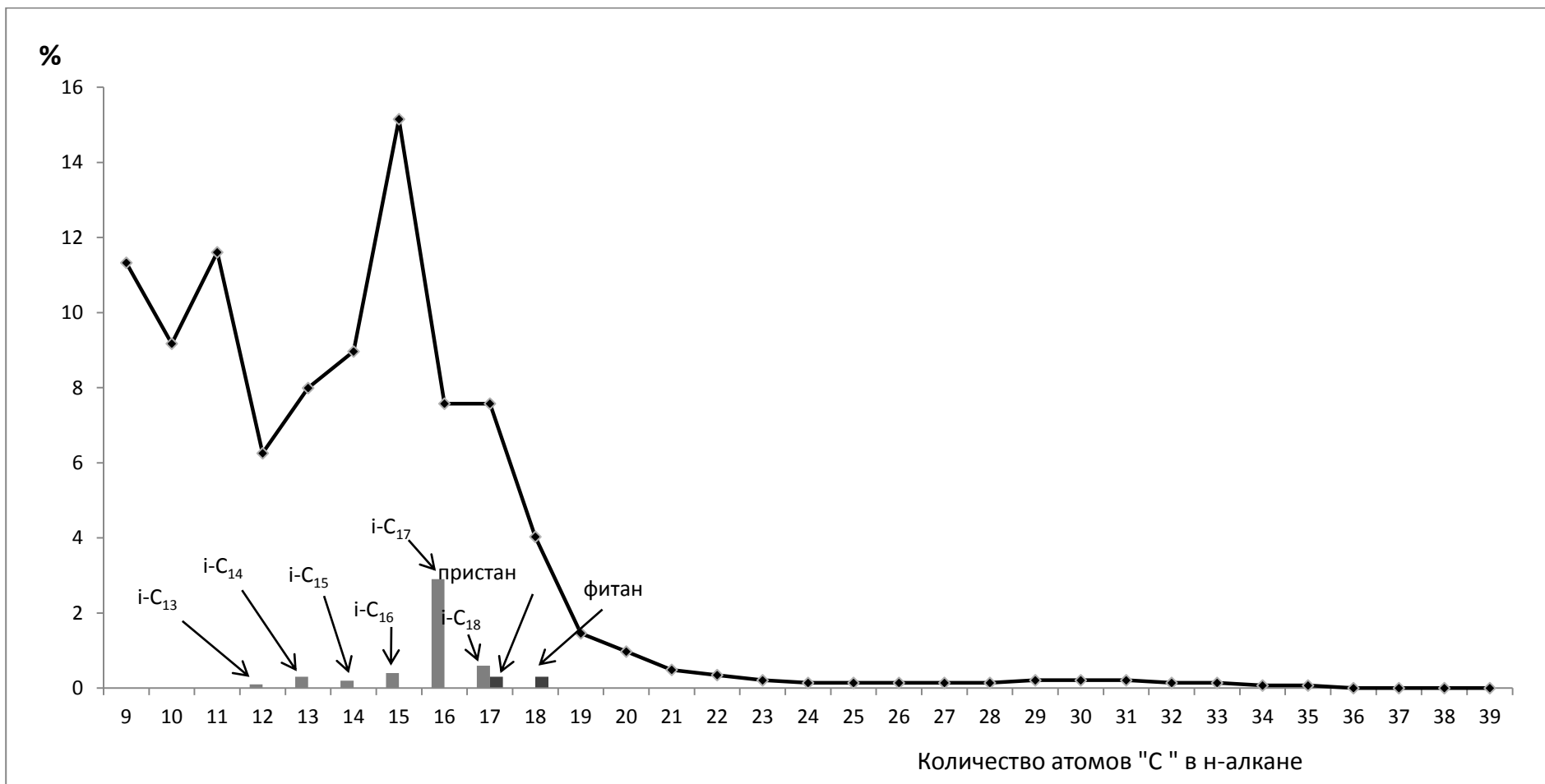


Рисунок 26- Распределение n-алканов и изопренанов (i) в продуктах термолиза *Arthrobacter* sp. RV

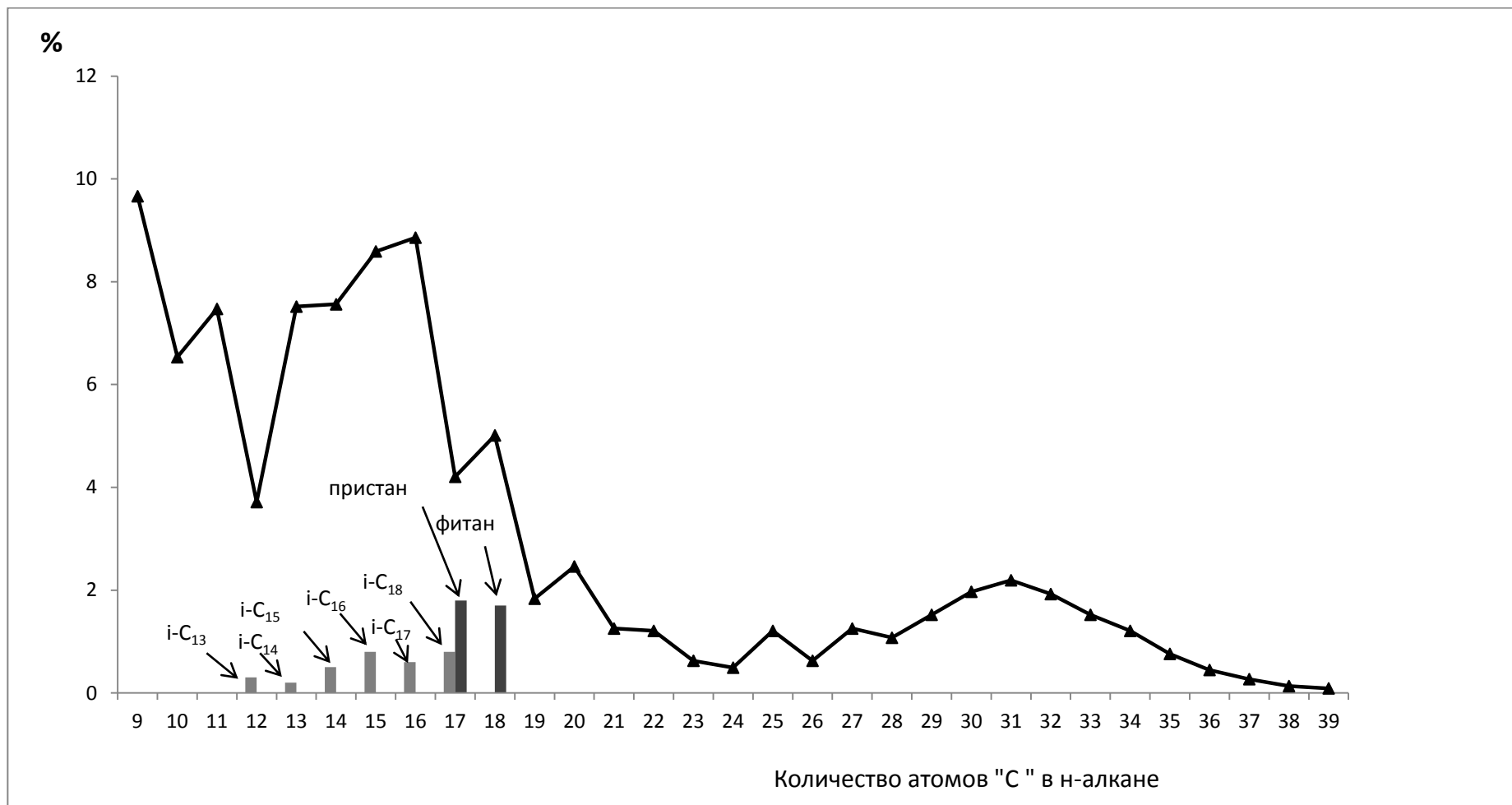


Рисунок 27 - Распределение n-алканов и изопренанов (i) в продуктах термокatalитических превращений

Arthrobacter sp. RV

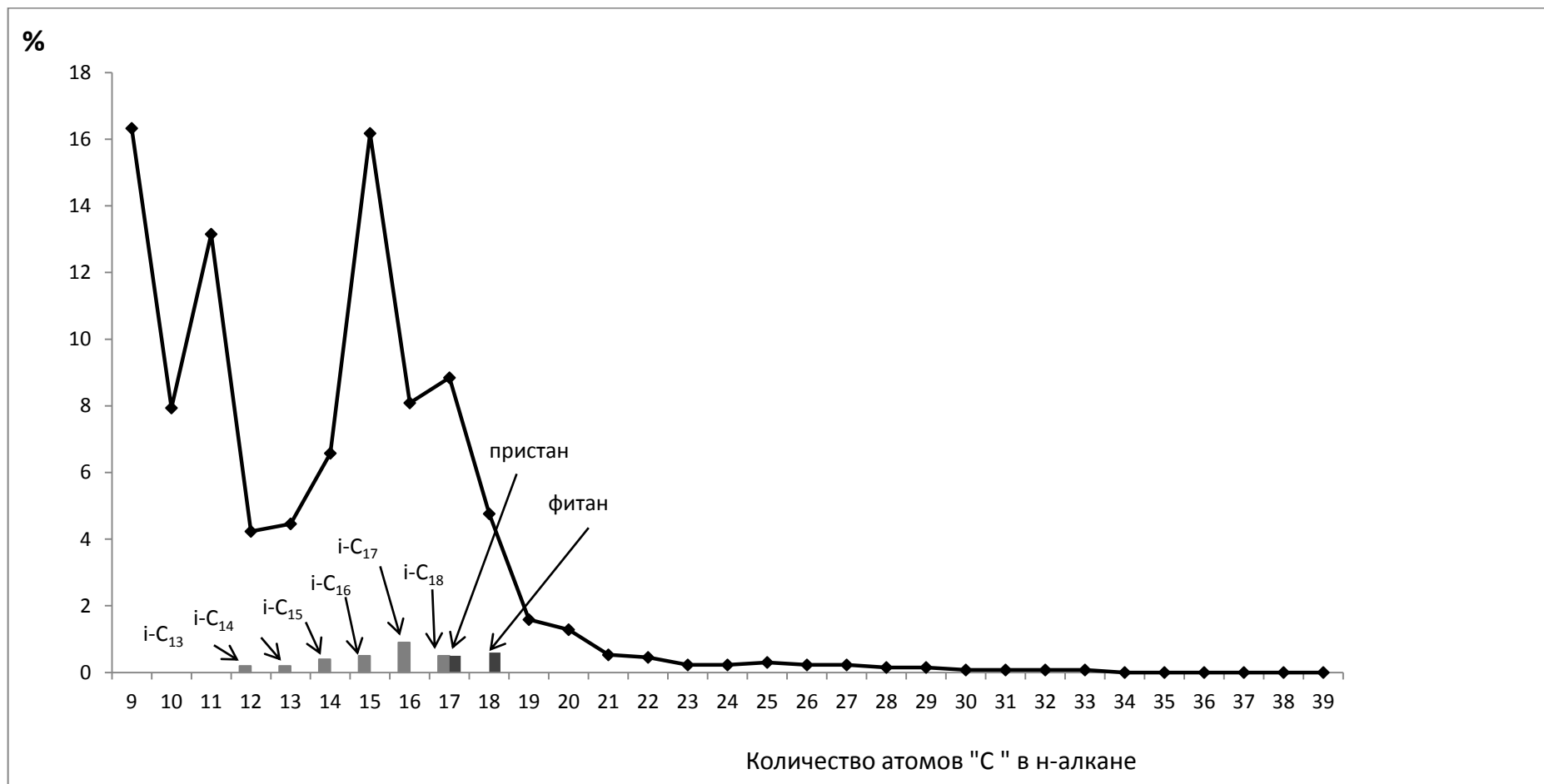


Рисунок 28 - Распределение н-алканов и изопренанов (i) в продуктах термоллиза *Pseudomonas aeruginosa* RM

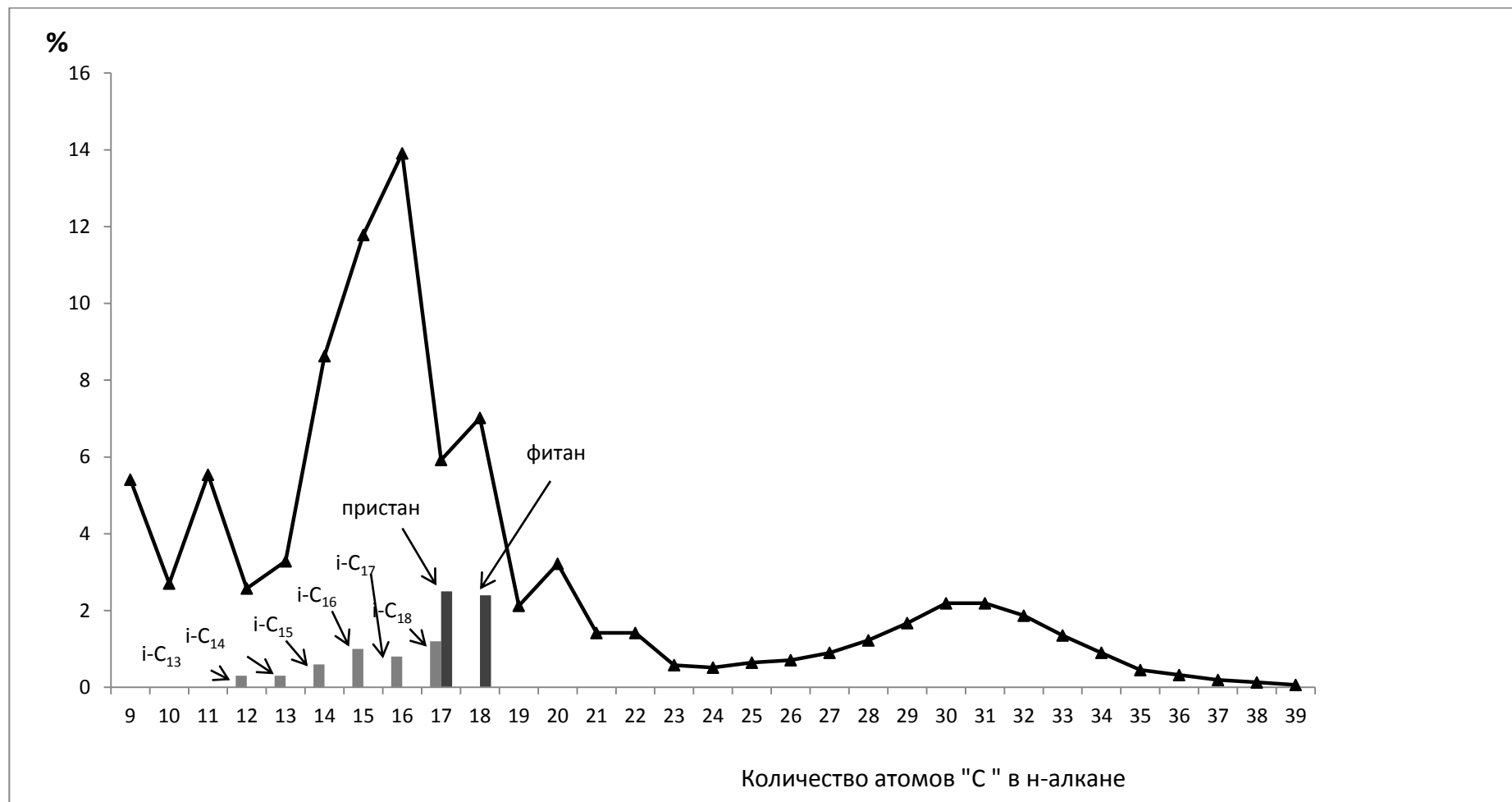


Рисунок 29 - Распределение н-алканов и изопренанов (i) в продуктах термодаталитических превращений *Pseudomonas aeruginosa* RM

4.2. Стераны и терпаны

В результате термолиза и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM образуются и циклические УВ-биомаркеры - стераны и терпаны (Рисунки 30-33, Таблицы 7-10) [166-170]. Причем, распределение регулярных стеранов C_{27} - C_{29} напоминает таковое в морских нефтях. Величина отношения диастеранов к регулярным (диа/рег) в термолизатах варьирует в пределах 0,33-0,49, а в термокатализатах 0,48-0,84. Такое распределение в нефтях соответствует генерированию исходного ОВ в глинистых толщах. Как и следовало ожидать, величина отношения диа/рег в термокатализатах выше, чем в термолизатах (0,33 против 0,48 у *Arthrobacter* sp. RV и 0,49 против 0,84 у *Pseudomonas aeruginosa* RM). Величина отношения адиантана к гопану (Γ_{29}/Γ_{30}) в термолизатах нерастворимой части исследуемых бактерий варьирует в пределах 0,92-1,05, а в термокатализатах 0,81-0,90. Такое распределение характерно для ОВ, генерированного в карбонатных толщах. Наблюдается противоречие, аналогично результатам в растворимой части в случае распределения н-алканов, где оно характерно как для глинистых, так и для карбонатных толщ одновременно. В этой связи, нетрудно догадаться, что при корреляциях в системах нефть-нефть и нефть-рассеянное органическое вещество (РОВ), использовать эти коэффициенты надо с большой осторожностью. Тритерпаны преобладают над стеранами как в термолизатах, так и в термокатализатах исследуемых штаммов бактерий (величина отношений Γ_{30}/C_{T29} варьирует в пределах 1,33-3,00).

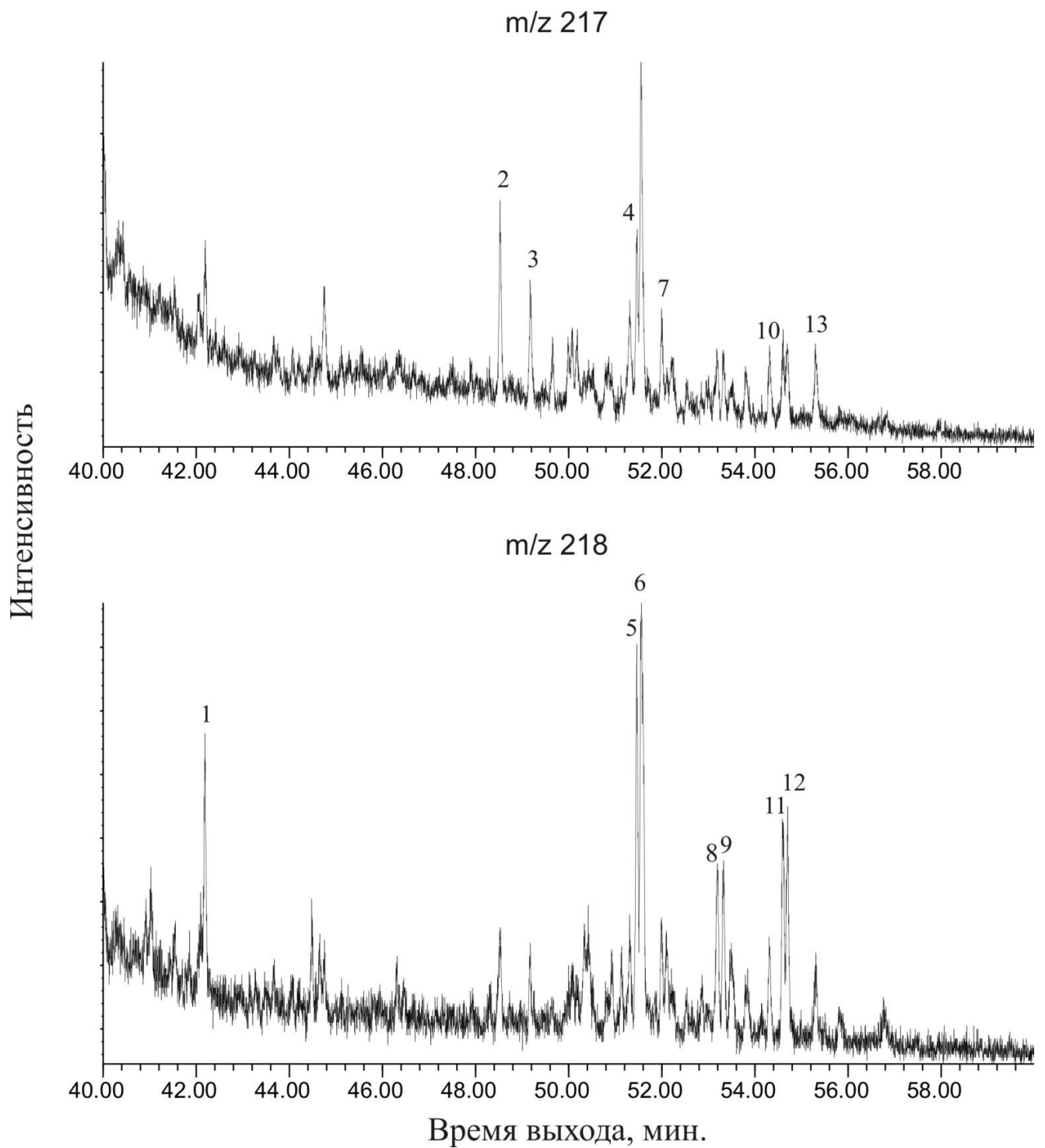


Рисунок 30 - Типичные масс-хроматограммы стеранов, образующихся в результате термоллиза и термокatalитических превращений нерастворимой части *Pseudomonas aeruginosa* RM. Обозначения пиков см в таблице 7

Таблица 7 - Стераны идентифицированные в продуктах термоллиза и термокatalитических превращений нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM

№ пика	Стераны	Стереохимическая индикация	Количество атомов "С"
	m/z 217, 218		
1	Изопрегнан	5 α , 14 β , 17 β	21
2	β, α - диахолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20S	27
3	β, α - диахолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20R	27
4	α - холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20S	27
5	Изохолестан+	5 α , 14 β , 17 β , 20R	27
	24-этил- β , α -диахолестан	10 α , 13 β , 17 α , 20S	29
6	Изохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20S	27
7	α -холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20R	27
8	24-метилизохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20R	28
9	24-метилизохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20S	28
10	24-этил- α -холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20S	29
11	24-этилизохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20R	29
12	24-этилизохолестан	5 α , 14 β , 17 β , 20S	29
13	24-этил- α -холестан	5 α , 14 α , 17 α , 20R	29

Примечание: всюду указана ориентация (H)

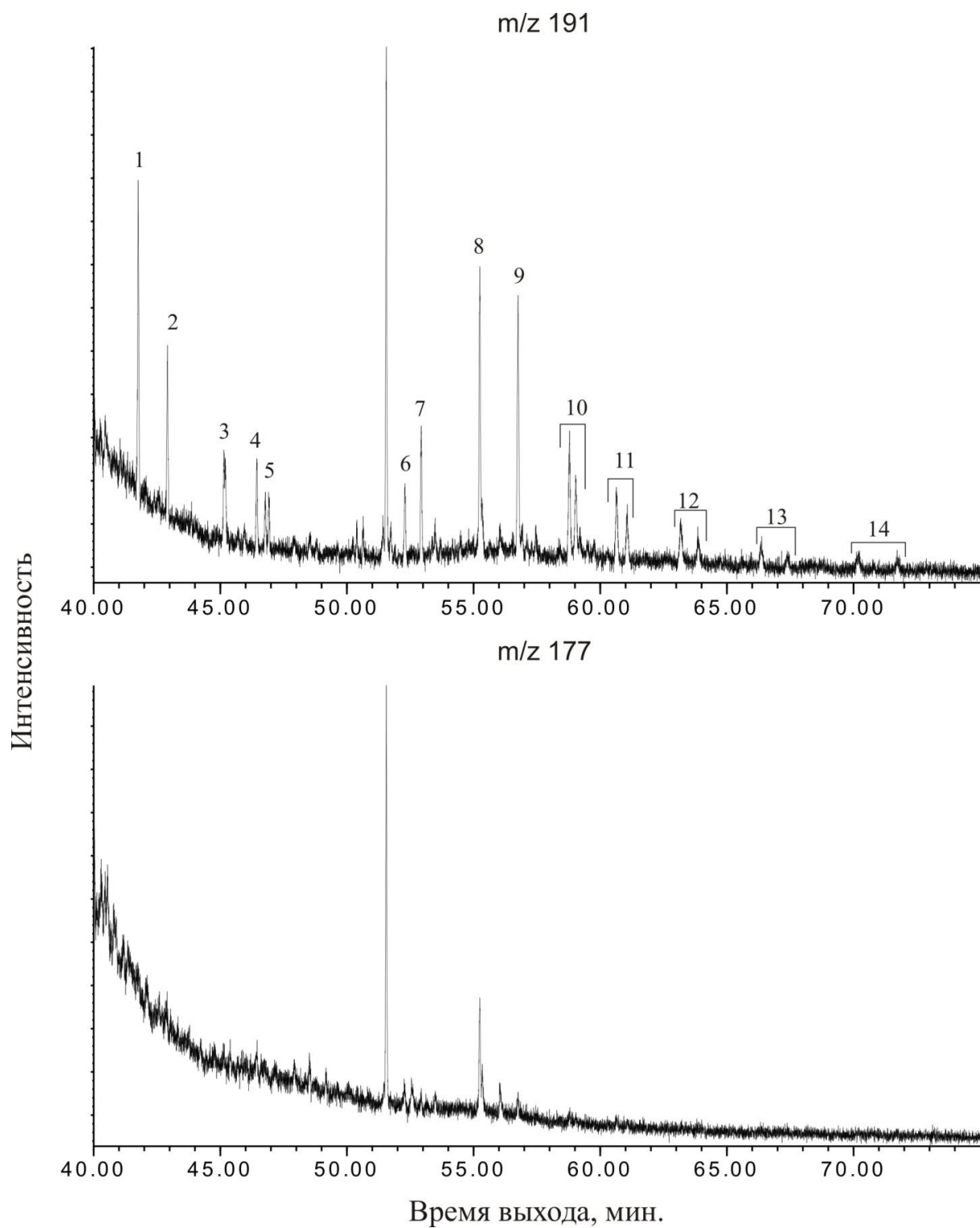


Рисунок 31 - Типичные масс-хроматограммы терпанов, образующихся в результате термоллиза и термокаталитических превращений нерастворимой части *Pseudomonas aeruginosa* RM. Обозначения пиков см в таблице 8

Таблица 8 - Терпаны идентифицированные в продуктах термолиза и термokatалитических превращений нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM

№ пика	Терпаны	Стереохимическая индикация	Количество атомов "С"
	m/z 191, 177		
1	Трициклический терпан	13 β , 14 α	23
2	Трициклический терпан	13 β , 14 α	24
3	Трициклический терпан	13 β , 14 α	25
4	Тетрациклический терпан	13 β , 14 α	24
5	Трициклический терпан	13 β , 14 α ; 22S +22R	26
6	22, 29, 30-трисноргопан (Ts)	17 α -метил, 18 α	27
7	22, 29, 30-трисноргопан (Tm)	18 α -метил, 17 α	27
8	30-норгопан (адиантан)	17 α , 21 β	29
9	Гопан	17 α , 21 β	30
10	Гомогопан	17 α , 21 β ; 22S +22R	31
11	Гомогопан	17 α , 21 β ; 22S +22R	32
12	Гомогопан	17 α , 21 β ; 22S +22R	33
13	Гомогопан	17 α , 21 β ; 22S +22R	34
14	Гомогопан	17 α , 21 β ; 22S +22R	35

Примечание: всюду указана ориентация (H)

Таблица 9 - Характеристика продуктов термолиза и термокаталитических превращений дебрисов (*Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM) по стеранам

Образец	Регулярные стераны						диа/рег		Г ₃₀ /Ст ₂₉		К ¹ _{зр}		К ² _{зр}	
	C ₂₇ /C ₂₉		C ₂₈ /C ₂₉		C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉									
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
<i>Arthrobacter</i> sp. RV	1,64	1,06	1,18	0,72	43:31:26	38:26:36	0,33	0,48	2,80	3,00	0,50	0,50	0,65	0,71
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> RM	1,66	1,45	1,07	0,81	44:29:27	45:25:30	0,49	0,84	1,33	1,58	0,46	0,50	0,68	0,74

Примечание: 1 – термолиз, 2 – термокаталитические превращения

Таблица 10 - Характеристика продуктов термоллиза и термокаталитических превращений дебрисов (*Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM) по терпанам

Образец	Ts/(Ts+Tm)		Ts/Tm		Г ₂₉ /Г ₃₀		неоГ ₂₉ /Г ₂₉		Г ₂₇ :Г ₂₉ :Г ₃₀ :Г ₃₁		три/пента		тетра/три	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
<i>Arthrobacter</i> sp. RV	0,42	0,33	0,45	0,60	0,92	0,81	0,14	0,18	22:27:30:21	17:26:33:24	1,04	0,55	0,33	0,34
<i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i> RM	0,43	0,38	0,60	0,65	1,05	0,93	0,20	0,16	28:28:25:19	21:27:30:22	1,70	0,90	0,34	0,32

Примечание: 1 – термоллиз, 2 – термокаталитические превращения

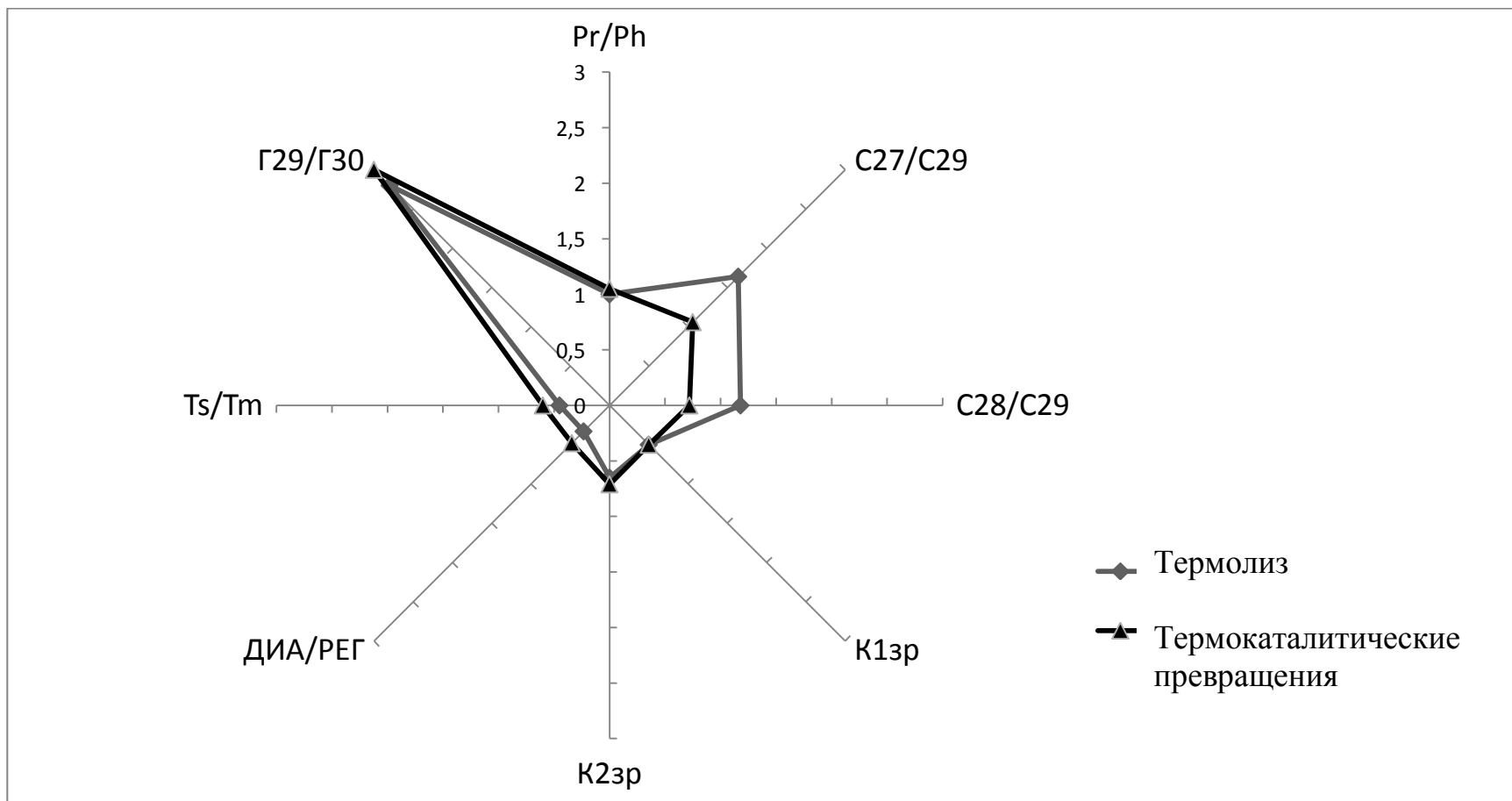


Рисунок 32 - Сравнительная характеристика продуктов термолиза и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV. Обозначения: Pr/Ph - отношение пристана к фитану, $K_{13p} = \alpha S / (\alpha S + \alpha R)$, $K_{23p} = \alpha / (\alpha \beta + \alpha R)$, C - стераны, диа/рег - отношение диастеранов к регулярным, $\Gamma_{29} / \Gamma_{30}$ - отношение адиантана к гопану)

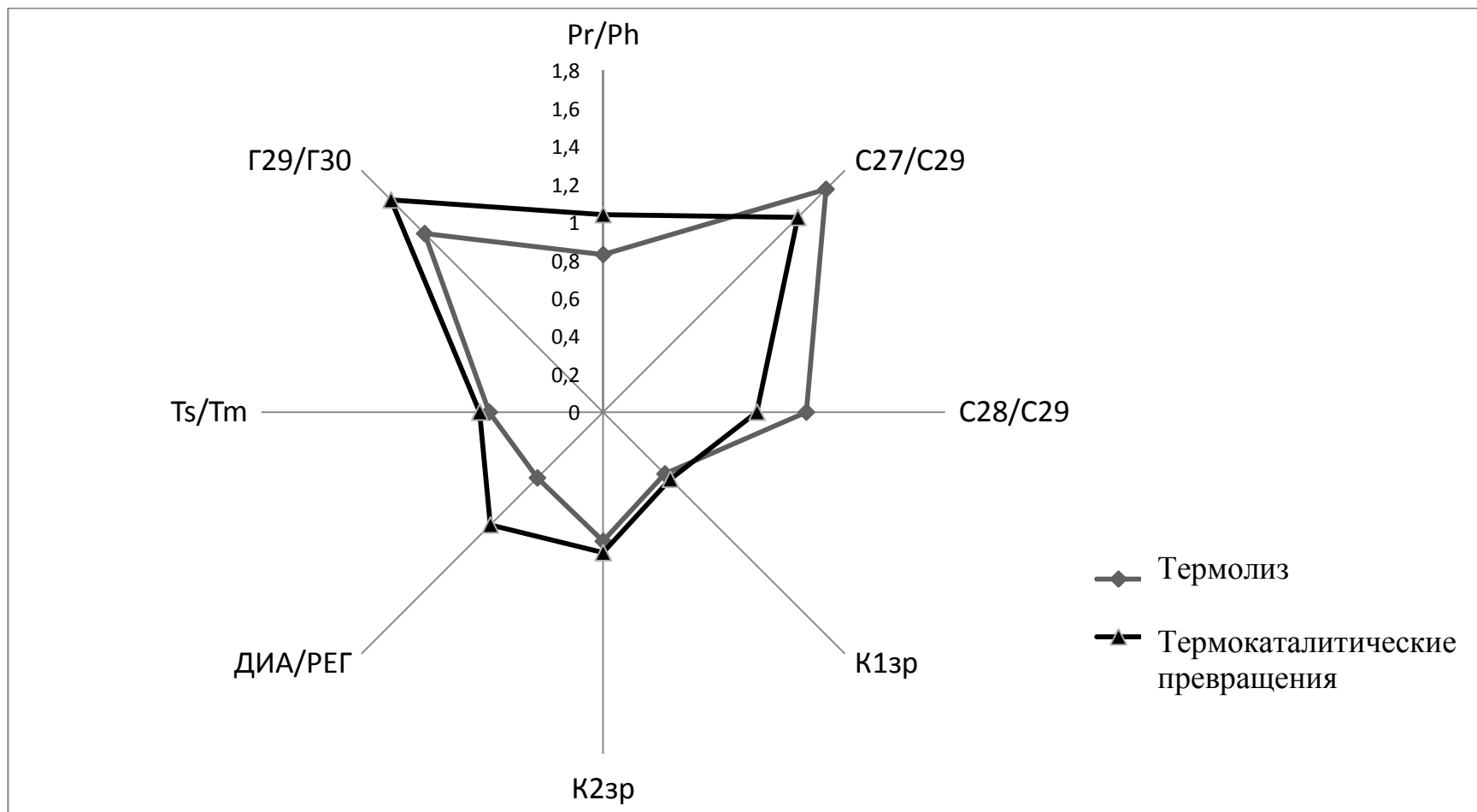


Рисунок 33 - Сравнительная характеристика продуктов термолиза и термодаталитических превращений нерастворимой части биомассы *Pseudomonas aeruginosa* RM. Обозначения см. Рисунок 32

Таким образом, в продуктах термоллиза и термокаталитических превращений нерастворимой части хемоорганогетеротрофных аэробных бактерий *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM идентифицированы н-алканы, изопренаны, стераны и терпаны, те же УВ-биомаркеры, которые находятся в нефтях, за исключением регулярного изопренана состава C₁₇ (в нефтях практически отсутствует, а в термолизатах и термокатализатах нерастворимой части исследуемых бактерий присутствует в довольно значительных концентрациях). Выход насыщенных УВ в среднем составляет 13-18% на сухую биомассу бактерий.

4.3. Протоадамнтаноиды и углеводороды алмазоподобного строения (адамнтаны и диамнтаны)

УВ алмазоподобного строения (адамнтаны, диамнтаны) найдены в нефтях разного возраста и генезиса, разной степени преобразованности, генерированных как глинистыми, так и карбонатными толщами [74, 172-174]. Диамнтаны найдены также в ОВ кристаллического фундамента [69]. Ранее было также показано, что УВ ряда адамнтана и диамнтана генерируются вновь и при термическом крекинге и кислотном катализе высокомолекулярных (>350°C) парафино-циклопарафиновых фракций нефтей разного генотипа, а также при термическом крекинге смол и асфальтенов нефтей. Кроме того, было найдено, что они образуются при высокотемпературном крекинге высокомолекулярных н-алканов [74 ; 175-177].

Однако, до сих пор о генезисе УВ алмазоподобного строения ничего неизвестно, кроме факта их отсутствия в исходном (биосинтезированном) веществе.

В связи с этим, интересно было выяснить, образуются ли УВ алмазоподобного строения в результате термолиза и термokatалитических превращений нерастворимой части (дебриса) прокариот.

В результате термолиза и термokatалитических превращений нерастворимой части биомассы как *Arthrobacter* sp. RV, так и *Pseudomonas aeruginosa* RM образуются УВ с характеристическими ионами адамантанов C_{10} – C_{13} – m/z 135, 136, 149, 163 и диамантанов C_{14} – C_{16} – m/z 187, 188, 201 (Рисунки 34 и 35) [178-179]. Как было показано ранее, подобная картина для адамантанов, диамантанов, триамантанов и тетрамантанов наблюдалась при исследовании нефтей преимущественно морского генезиса [74; 180]. В этих работах было установлено, что посторонние пики на масс-хроматограммах с m/z 135, 136, 149, 163 и с m/z 187, 188, 201 принадлежат протоадамтановым и протодиамтановым УВ, соответственно.

Аналогичная картина наблюдается и в нашем случае. Для подтверждения того, что посторонние пики на масс-хроматограммах с характеристическими ионами адамантанов являются протоадамтановыми УВ, а диамантанов – протодиамтананами, мы провели каталитические превращения продуктов термолиза в присутствии $AlBr_3$. Так, на рисунках 34 и 35 представлены масс-хроматограммы продуктов термолиза и термokatалитических превращений с алюмосиликатом нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV и продуктов их изомеризации с $AlBr_3$. На масс-хроматограммах продуктов термолиза (Рисунки 34а и 35а) видно присутствие многочисленных пиков с характеристическими ионами адамантанов C_{10} – C_{13} (m/z 135, 136, 149, 163) и диамантанов C_{14} – C_{16} (m/z 187, 188, 201), времена удерживания которых не совпадают с адамантанами и диамтананами. В то же время, в продуктах термokatалитического превращения (Рисунки 34б и 35б) нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV, наблюдаются пики образовавшихся адамантанов и диамтананов (указаны

цифрами над пиками). Из масс-хроматограмм продуктов каталитических превращений с AlBr_3 видно, что все углеводороды изомеризовались в термодинамически более устойчивые адамантаны и диамантаны (на рисунках 34в и 35в присутствуют только пики адамантанов и диамантанов, соответственно). Таким образом, можно заключить, что многочисленные пики на масс-хроматограммах с теми же характеристическими ионами, что и для адамантанов и диамантанов, относятся к протоадамантанам и протодиамантанам, аналогичными нефтяным.

Аналогичные результаты нами были получены и для продуктов термокatalитических превращений нерастворимой части бактерии *Pseudomonas aeruginosa* RM.

На наш взгляд, протоадамантаны и протодиамантаны в отличие от адамантанов и диамантанов являются УВ-биомаркерами мостикового строения и изучение их строения на молекулярном уровне может иметь большое практическое значение.

Известно, что относительные концентрации более устойчивых изомеров адамантанов состава C_{11} – C_{13} в равновесии близки (92,5–98,0%) [68]. Однако ранее было показано, что в нефтях относительные концентрации термодинамически более устойчивых изомеров адамантанов далеки от равновесных концентраций и падают с увеличением молекулярной массы [74].

Аналогичная картина наблюдается и в случае образования адамантанов в результате термокatalитических превращений нерастворимой части биомассы бактерий [178-179]. Из таблицы 11 видно, что образуются адамантаны в соотношениях, близких к тем, которые имеют место в нефтях. Так, относительное содержание 1-метиладамантана составляет 59,3 и 71,3% для штаммов *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM, соответственно; относительное содержание

1,3-диметиладамантана – 22,2 и 20,0%; и 1,3,5-триметиладамантана – 11,0 и 8,6%, соответственно.

В продуктах каталитических превращений термолизата с бромистым алюминием и продуктов термокatalитических превращений с алюмосиликатом нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM относительное распределение адамантанов C_{11} – C_{13} , как и следовало ожидать, ближе к равновесному (Таблица 11), но относительные концентрации более устойчивых изомеров метиладамантанов состава C_{11} – C_{13} также падают с увеличением молекулярной массы. Это, по-видимому, обусловлено тем, что ди- и триметилзамещенные адамантаны достигают равновесных соотношений труднее, чем монометилзамещенные.

В таблице 2 приведена сравнительная характеристика продуктов термокatalитических превращений нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM и каталитических превращений термолизата и по адамантанам C_{10} – C_{13} . Видно, что в обоих случаях наблюдаются довольно близкие величины отношений адамантанов. Так, значения отношений C_{11}/C_{13} и C_{12}/C_{13} в продуктах термокatalитических превращений составляют 0,03; 0,38, соответственно, для *Arthrobacter* sp. RV и 0,04; 0,38, соответственно, для *Pseudomonas aeruginosa* RM. В продуктах же изомеризации термолизатов эти отношения составляют 0,03; 0,36 и 0,02; 0,33, соответственно. Таким образом, в отличие от распределения стеранов, по распределению моно-, би- и триметилзамещенных адамантанов в продуктах изомеризации термолизатов и термокatalизатов нерастворимой части штаммы *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM отличаются.

Необходимо отметить, что относительное содержание самого адамантана (C_{10}) и монометиладамантанов (C_{11}) и в продуктах термокatalитических

превращений и в продуктах изомеризации термолизата значительно меньше, чем относительное содержание ди- и тризамещенных адамантанов (Таблица 12).

Выход насыщенных углеводородов, в расчете на лиофилизированную биомассу, в среднем составляет 13–18%. Содержание адамантаноидов, в свою очередь, в продуктах каталитических превращений нерастворимой части биомассы *Pseudomonas aeruginosa* RM варьирует в пределах 0,32–0,43%, а *Arthrobacter* sp. RV – 0,63–0,72%. Что касается диамантанов, то их выход из обоих штаммов довольно низкий – 0,00035–0,00043%.

Таким образом, впервые показана возможность образования протоадамантанов, протодиамантанов, адамантанов состава C_{10} – C_{13} и диамантанов состава C_{14} – C_{16} в результате термолиза и термолиза в присутствии катализатора нерастворимой части хемоорганогетеротрофных аэробных бактерий *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM. Обнаружено, что относительное распределение протоадамантанов, протодиамантанов, адамантанов и диамантанов аналогично таковому в морских нефтях и можно предположить, что одним из возможных путей образования углеводородов алмазоподобного строения в нефтях может быть каталитическое преобразование биомассы бактерий.

Таблица 11 - Распределение адамантанов C₁₁–C₁₃ в продуктах термоллиза и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы бактерий

Углеводород	<i>Arthrobacter</i> sp. RV		<i>Pseudomonas aeruginosa</i> RM		В равновесии при 300К
	Термокаталитические превращения с Al/Si	Изомеризация с AlBr ₃ продуктов термоллиза	Термокаталитические превращения с Al/Si	Изомеризация с AlBr ₃ продуктов термоллиза	
1	2	3	4	5	6
Адамантаны C₁₁					
1-МА	96,2	93,5	95,5	94,4	98,0
2-МА	3,8	6,5	4,5	5,6	2,0
Адамантаны C₁₂					
1-ЭА	0,2	0,3	0,9	1,2	0,1
2-ЭА	0,2	0,3	0,5	1,2	–
1,3-дМА	90,9	85,0	90,6	89,7	92,5
1,4-дМА, <i>цис</i>	3,5	5,6	3,3	3,1	3,0
1,4-дМА, <i>транс</i>	3,3	5,4	2,8	3,1	3,0
1,2-дМА	1,9	3,4	1,9	1,7	1,4

Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5	6
Адамантаны C₁₃					
1,3,5-тМА	68,9	66,6	65,0	64,4	92,5
1,3,6-тМА	9,1	9,2	1,1	9,2	3,0
1,3,4-тМА, <i>цис</i>	7,3	7,8	11,9	9,2	1,5
1,3,4-тМА, <i>транс</i>	7,3	7,8	11,5	9,2	1,5
1-Э-3-МА	7,4	8,6	10,5	8,0	1,5

Примечание: А – адамантан, М – метил, д – ди-, т – три-.

Таблица 12 - Сравнительная характеристика продуктов термоллиза и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы бактерий по алкилам $C_{10}-C_{13}$

Отношение	<i>Arthrobacter sp. RV</i>		<i>Pseudomonas aeruginosa RM</i>	
	Термокаталитические превращения с Al/Si	Изомеризация с $AlBr_3$ продуктов термоллиза	Термокаталитические превращения с Al/Si	Изомеризация с $AlBr_3$ продуктов термоллиза
$C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13}$	0.1:2.3:26.8:70.8	0.1:2.1:26.2:71.6	0.3:2.8:26.7:70.2	0.1:1.5:24.6:73.8
3				
C_{11}/C_{13}	0,03	0,03	0,04	0,02
C_{12}/C_{13}	0,38	0,36	0,38	0,33

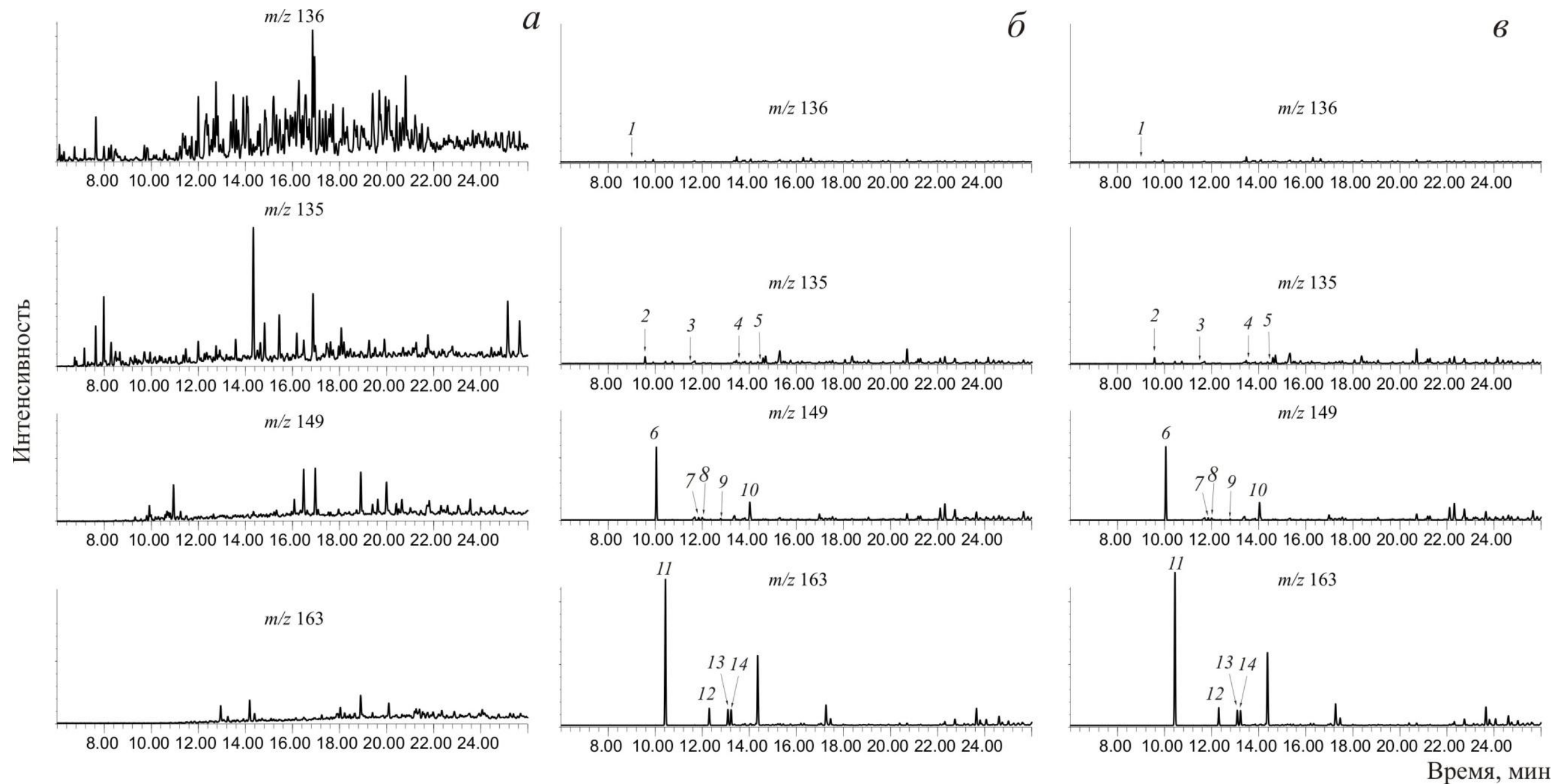


Рисунок 34 - Масс-хроматограммы протоадамантанов и адамантанов C_{10} – C_{13} в продуктах термоллиза (а), в продуктах каталитических превращений термолизата (б) и термокatalитических превращений нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV (в). Цифрами обозначены: 1 — адамантан; 2 — 1-метиладамантан; 3 — 2-метиладамантан; 4 — 1-этиладамантан; 5 — 2-этиладамантан; 6 — 1,3-диметиладамантан; 7 и 8 — *цис*- и *транс*-1,4-диметиладамантаны; 9 — 1,2-диметиладамантан; 10 — 1-этил-3-метиладамантан; 11 — 1,3,5-триметиладамантан; 12 — 1,3,6-триметиладамантан; 13 и 14 — *цис*- и *транс*-1,3,4-триметиладамантаны

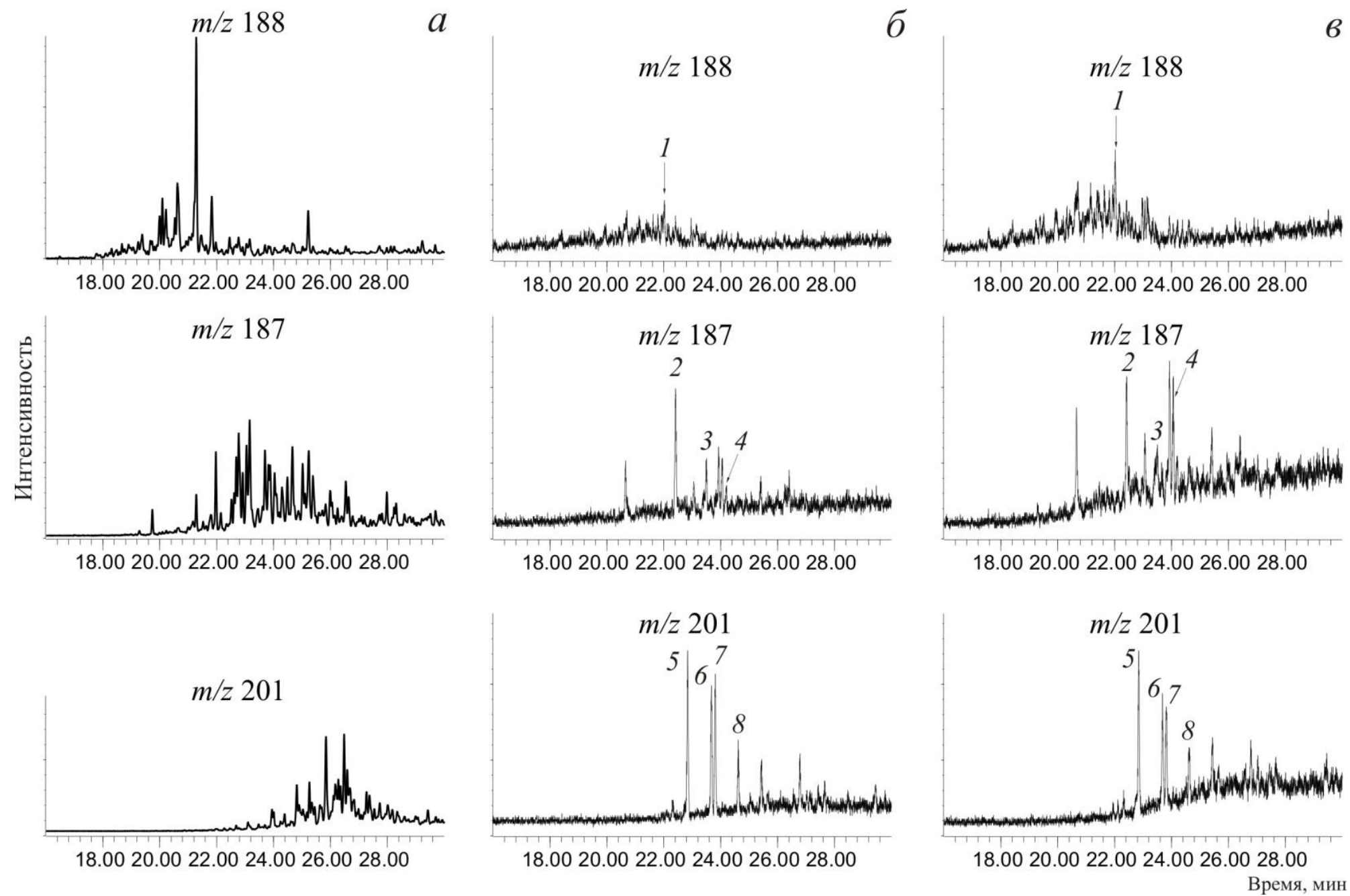


Рисунок 35 - Масс-хроматограммы протодиамантанов и диамантанов C_{14} – C_{16} в продуктах термоллиза (а), в продуктах каталитических превращений термолизата (б) и термокаталитических превращений нерастворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV (в)

Цифрами обозначены: 1 — диамантан; 2 — 4-метилдиамантан; 3 — 1-метилдиамантан; 4 — 3-метилдиамантан; 5 — 4,9-диметилдиамантан; 6 — 1,4- и 2,4-диметилдиамантаны; 7 — 4,8-диметилдиамантан; 8 — 3,4-диметилдиамантан

ВЫВОДЫ

Таким образом, нами показано, что источником нефтяных углеводородов наряду с эукариотическими могут служить и прокариотические организмы.

1. Впервые изучен состав растворимой части и продуктов термолиза и термокаталитических превращений нерастворимой части хемоорганогетеротрофных бактерий *Arthrobacter* sp. RV и *Pseudomonas aeruginosa* RM на молекулярном уровне.

2. В растворимой части биомассы *Arthrobacter* sp. RV и *P.aeruginosa* RM среди низкомолекулярных УВ образуются преимущественно н-алканы с нечетным числом атомов углерода состава C₇, C₉, C₁₁, C₁₃, C₁₅, C₁₇, C₁₉, C₂₁; и соответствующие жирные кислоты с четным числом атомов углерода в молекуле состава C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈; а среди высокомолекулярных н-алканов, преобладают н-алканы с четным числом атомов углерода в молекуле состава C₂₂, C₂₄, C₃₀, C₃₂. Обнаружен неопределенный нерегулярный изопренан – сквален (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен).

3. Впервые показано, что в продуктах термолиза и термокаталитических превращений нерастворимой части исследуемых бактерий образуются все те насыщенные УВ-биомаркеры, которые находятся в нефтях, а именно: н-алканы, изопренаны, стераны и терпаны. Причем, распределение изопренанов, стеранов и терпанов напоминает таковое в морских нефтях. Среди изопренанов состава C₁₃–C₂₀, в отличие от нефтей, обнаружен псевдорегулярный изопренан состава C₁₇.

4. Впервые найдено, что в результате термолиза нерастворимой части *Arthrobacter* sp. RV и *P.aeruginosa* RM, образуются протоадамантаны и протодиамантаны, а в продуктах термокаталитических превращений углеводороды алмазоподобного строения – адамантаны C₁₀–C₁₃ и диамантаны C₁₄–C₁₆.

5. Показано, что время экстракции влияет на относительное распределение вышеуказанных соединений. Оптимальным временем экстракции является 15 ч при комнатной температуре в присутствии ультразвука.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров, Ал.А. Углеводороды нефти/ Ал.А. Петров. – М.: Наука, 1984. – 263 с.
2. Гордадзе, Г.Н. Органическая геохимия углеводородов / Г.Н. Гордадзе, М.В. Гируц, В.Н. Кошелев// Органическая геохимия углеводородов: Учебн. Пособие для вузов: В 2кн. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина, 2012. Кн.1. – 392 с.
3. Гордадзе, Г.Н. Органическая геохимия углеводородов / Г.Н. Гордадзе, М.В. Гируц, В.Н. Кошелев// Органическая геохимия углеводородов: Учебн. Пособие для вузов: В 2кн. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина, 2013. Кн.2. – 303 с.
4. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа/ В.Д. Рябов. Химия нефти и газа: Учебное пособие. – М.: ИД «ФОРУМ», 2009. – 336 с.
5. Гордадзе, Г.Н. Углеводороды нефти и их анализ методом газовой хроматографии / Г.Н. Гордадзе, М.В. Гируц, В.Н. Кошелев// Углеводороды нефти и их анализ методом газовой хроматографии: Учебное пособие. – М.: МАКС Пресс, 2010. – 240 с.
6. Макушина, В.М. Новые реликтовые алканы нефтей/ В.М. Макушина, О.А. Арефьев, М.Н. Забродина, Ал.А. Петров// Нефтехимия, 1978 – Т.18. – №. 6 – С. 847–854.
7. Del Rio, J.C. High molecular weight hydrocarbons: a new frontier in organic geochemistry/ J.C. Del Rio, R.P. Philp// Trends in Analytical Chem. –1992. V. 5. – 187-193 p.
8. Philp, R.P. Biomarker distributions in crude oils as determined by tandem mass spectrometry/ R.P. Philp, J.N. Oung// Biological markers in sediments and petroleum, New Jersey: Prentice-Hall. – 1992. – 106-123 p.

9. Philp, R.P. Geochemical characteristics of oils derived predominantly from terrigenous source materials. Coal and coal bearing strata a oil-prone source rocks/ R.P.Philp// GSSP, 1994. – V. 77. – 71-91 p.
10. Philp, R.P. High temperature gas chromatography for the analysis of fossil fuels: a review/ R.P. Philp// J. of High Resol. Chromatography, 1994. – V.17. –398-406 p.
11. Тиссо, Б. Образование и распространение нефти/ Б. Тиссо, Д. Вельте// М., Мир. – 1981. – 501 с.
12. Del Rio, J.C. Oligomerization of fatty acids as possible source for high molecular weight hydrocarbons and sulfur-containing compounds in sediments/ J.C. Del Rio, R.P. Philp// Org. Geochem., 1992. – V. 6. –869-880 p.
13. Del Rio, J.C. Nature and geochemistry of high molecular weight hydrocarbons (above C₄₀) in oils and solid bitumens/ J.C.Del Rio, R.P.Philp, J. Allen// Org. Geochem., 1992. – V.4. –541-555 p.
14. Петров, Ал.А. Химия алканов/ Ал.А. Петров – М.: 1974. – 243 с.
15. Ильинская, В.В. Генетическая связь углеводородов органического вещества пород и нефтей/ В.В. Ильинская.-М.: Недра, 1985. – 160 с.
16. Gelpi, E. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae/ E. Gelpi, H. Schneider, J. Mann, J. Oro// Phytochemistry, 1970. – V.9. –603-612 p.
17. Rashid, M./ Chem. Geol. 1979. – V. 28. –109 p.
18. Гончаров, И. В. Геохимия нефтей Западной Сибири/ И. В. Гончаров М.: Недра, 1987. – 180 с.
19. Гордадзе, Г.Н. Исследование углеводородного состава продуктов термолитиза Западно-Сибирских нефтей/ Г.Н. Гордадзе, Ал.А. Петров // Геология нефти и газа — 1986. – №3.— 31-33 с.
20. Петров, Ал.А. Изопреноидные углеводороды нефти// Ал.А.Петров, Н.Н. Абрютина // Успехи химии, 1989. – Т. LVIII. – Вып. 6. – 983–1002 с.

21. Venkata, C. Isolation and Structural Characterization of Lupane Triterpenes from *Polypodium Vulgare*/ C. Venkata, S. Prakash and I. Prakash// Research Journal of Pharmaceutical Sciences, 2012. – Vol. 1(1), 23-27. – 23-27 p.
22. Вассоевич, Н.Б. Биогеохимия нефти/ Н.Б. Вассоевич, А.Н. Гусева, И.Е. Лейфман// Геохимия, 1976. – №7. –1075–1083 с.
23. Петров, Ал.А. Нефтяные стераны и тритерпаны/ Ал.А. Петров, С.Д. Пустильникова, П.Н. Абрютина, Г.Р. Каграманова // Нефтехимия. – 1976. – №16. – №3. – С.411-427.
24. Пустильникова, С.Д. Равновесный состав и свойства эпимерных холестанов/ С.Д. Пустильникова, Н.Н. Абрютина, Г.П. Каюкова, Ал.А. Петров // Нефтехимия, 1980. – т.20. – 20-33 с.
25. Пустильникова, С.Д. Равновесный состав и свойства эпимеров андростана и прегнана/ С.Д. Пустильникова, Н.Н. Абрютина, Г.П. Каюкова, Ал.А. Петров // Нефтехимия, 1981. – т.21. – 182-185 с.
26. Каюкова, Г.П. Перегруппированные стераны в нефтях/ Г.П. Каюкова, С.Д. Пустильникова, Н.Н. Абрютина, Ал.А. Петров // Нефтехимия, 1981. – т.21. – 643-650 с.
27. Матвеева, И.А. Нефтяные стераны состава C₁₉–C₂₃/ И.А. Матвеева, Ал.А. Петров // Нефтехимия, 1992. – т.32. – 398-404 с.
28. Матвеева, И.А. Прегнаны и хейлантаны как показатели геологического возраста нефти (на примере нефтей Тимано-Печорской провинции)/ И.А. Матвеева, Г.Н. Гордадзе // Геохимия, 2001. – №4. – 455-460 с.
29. Peters, K.E. The biomarker guide. Second Edition/ K.E. Peters, C.C. Walters, J.M. Moldowan// Prentice Hall, Cambridge University Press, 2005.
30. Volkman, J.K. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. In: Lacustrine Petroleum Source Rocks (A.J. Fleet, K.Kelts and M.R.Talbot, eds.)/ J.K. Volkman // Geological Society Special Publication, 1988. – V.40. – 103-122 p.

31. Юдина, Н.В. Стерановые и тритерпановые углеводороды нефтей Самотлора/ Н.В. Юдина, А.К. Головки, В.И. Иванов// Сборник научных трудов института химии нефти. Изучение состава и свойств компонентов нефтей нижневартовского свода. Изд. Ротапринт, Томск, 1984.

32. Goodwin, N.S. Structure and significance of C₃₀ 4-methyl steranes in lacustrine shales and oils/ N.S. Goodwin, A.L. Mann, R.L. Patience// Organic Geochemistry, 1988. – Vol.12. – 495-506 p.

33. Waples, D.W. Biomarkers for geologist. A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology/ D.W. Waples, T. Machihara// AAPG Methods in Exploration Series 9. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists, 1991. – P. 91.

34. Seifert, W.K. First proof of structure of a C₂₈-pentacyclic triterpane in petroleum/ W.K. Seifert, J.M. Moldowan, G.W. Smith, E.V. Whitehead // Nature, 1978. – V. 271. – 436–437 p.

35. Grantham, P.J. The occurrence of unusual C₂₇ and C₂₉ sterane predominances in two types of Oman crude oil/ P.J. Grantham // Org. Geochem. 1986. – V. 9. – N 1. – 1-10 p.

36. Huang, W.-Y. Sterols as ecological indicators/ W.-Y. Huang, W.G. Meinschein // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1979. – V. 43. – № 7. - 739-745 p.

37. Volkman, J.K. Biomarkers composition and deposition setting of Tasmanite oil shale from northern Meeting on Organic Geochemistry/ J.K. Volkman, M.R. Banks, K. Denwer and F.R. Aquino Neto// Organic Geochemistry, 1989. September, 18-22, 198, Paris.

38. Moldowan, J.M. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks/ J.M. Moldowan, W.K. Seifert, E.J. Gallegos// American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1985. – V. 69. – 1255-1268 p.

39. Grantham, P.J. Variation in the sterane carbon number distribution of marine source rock derived crude oils through geological time/ P.J. Grantham, L.L. Wakefield// *Org. Geochem.*, 1988. – V. 12. 61–73 p.
40. Матвеева, И.А. Геохимическое значение стеранов состава C_{21} - C_{22} / И.А. Матвеева, Ал.А. Петров// *Геохимия*. 1997. – № 4. – 456-461 с.
41. Матвеева, И.А. Стераны состава C_{21} - C_{22} – дополнительный критерий определения нефтематеринских толщ/ И.А. Матвеева, В.Ф. Иванов, Г.Н. Гордадзе// *Нефтехимия*, 1998. – т.38. – №2. – 90-94 с.
42. De Grande, S.M.B. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum/ S.M.B. De Grande, F.R. Aquino Neto, M.R. Mello // *Org. Geochemistry*, 1993. – V. 20. – 1039-1047 p.
43. Van Graas, G.W. Biomarker maturity parameters for high maturities: calibration of the working range up to the oil/condensate threshold/ G.W. Van Graas// *Organic Geochemistry*, 1990. – V.16. –1025-1032 p.
44. Whitehead, E. The structure of petroleum pentacyclanes/ E. Whitehead // In: *Advances in organic geochemistry*, 1973. – Paris: Ed. Technip. – P.225.
45. Ensminger, A. Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. In Tissot, B., and Bienner, F./ A. Ensminger, A. Van Dorsselaer, C. Spyckerelle, P. Albrecht and G. Ourisson // *Advances in Organic Geochemistry*, 1973, Paris (Editions Technip). – 245-260 p.
46. Kimble, B.J., Maxwell, J.R., Philp, R.P., Eglinton, G., Albrecht, P., Ensminger, A., Arpino, P., and Ourisson, G. Tri- and tetraterpenoid hydrocarbons in the Messel oil shale/ B.J. Kimble, J.R. Maxwell, R.P. Philp, G. Eglinton, P. Albrecht, A. Ensminger, P. Arpino, and G. Ourisson // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1974. – V.38. – 1165–1181 p.
47. Пустильникова, С.Д. Углеводороды ряда гопана в нефтях/ С.Д. Пустильникова, Н.П. Абрютин, Г.Р. Каграманова, Ал.А. Петров // *Геохимия*, 1976. – №3. –460-468 с.

48. Ушакова, И.В. Тритерпаны бакинской нефти/ И.В. Ушакова, В.Г. Заикин, И.С. Генех, Б.А. Смирнов, П.И. Санин // Нефтехимия, 1975. – Т.15 –635-640 с.
49. Van Dorsselaer, A. Degraded and extended hopane derivatives (C₂₇ to C₃₅) as ubiquitous geochemical markers/ A. Van Dorsselaer, A. Ensminger, Ch. Spycckerelle, M. Dastillung, O. Sieskind, P. Arpino, P. Albrecht, G. Ourisson, P.W. Brooks, S.J. Gaskell, B.J. Kimble, R.P. Philp, J.R. Maxwel, G. Eglinton // Tetrahedron Letters, 1974. – N.15. – 1349-1352 p.
50. Петров, Ал.А. Химия нафтенон/ Ал.А. Петров – М.: Наука, 1971. – 388 с.
51. Peters, К.Е. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments/ К.Е. Peters, J.M. Moldowan – New Jersey Prentice Hall, 1993. – 363 p.
52. Конторович, А.А. Биогопаны в отложениях докембрия северо-востока Сибирской платформы/ А.А. Конторович, В.А. Каширцев, Р.П. Филп // ДАН РАН, 1995. – т. 345. – №1. – 106-110 с.
53. Конторович, А.Э. Геолого-геохимические предпосылки нефтегазоносности кембрия и верхнего протерозоя юго-востока Западной Сибири/ А.Э. Конторович, А.С. Ефимов, В.А. Кринин, А.В. Хоменко, Л.Г. Гилинская, В.П. Данилова, В.Н. Меленевский, Е.А. Костырева, Е.Н. Махнева, Н.Т. Юдина //Геология и геофизика. 2000. – т.41. – №12. – 1615-1636 с.
54. Farrimond, P. Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (northern Italy)/ P. Farrimond, N. Telnaes // Org. Geochemistry. 1996. – V.25. – N ¾. – P.165.
55. Volkman, J.K. A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow sub-basin of Western Australia/ J.K. Volkman, R. Alexander, R.I. Kagi, R.A.

Noble, G.W. Woodhouse // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1983. – V.47. –2091–2106 p.

56. Гордадзе, Г.Н. О генезисе диагопана и его гомологов в нефтях/ Г.Н. Гордадзе, М.В. Гируц., Т.И. Гордадзе, Г.В. Русинова// *Нефтехимия*, 2005. – Т.45. – №2. – 83-89 с.

57. Якубсон, З.В. Трициклические углеводороды нефти состава C_{11} – C_{13} / З.В. Якубсон, О.А. Арефьев, Ал.А. Петров // *Нефтехимия*, 1973. – Т.13. – №3. –345–351 с.

58. Гордадзе, Г.Н. Адамантаны генетически различных нефтей/ Г.Н. Гордадзе, О.А. Арефьев // *Нефтехимия*, 1997. – Т.37. – №5. –387–395 с.

59. Гордадзе, Г. Н. Синтез углеводородов ряда адамантана и диамантана путем высокотемпературного крекинга высокомолекулярных n-алканов / Г. Н. Гордадзе, М. В. Гируц // *Нефтехимия*. - 2008. - Т. 48, N 6. - 412-417 с.

60. Cupas, C.A. *Congressan J. Amer. Chem. Soc.*/ C.A. Cupas, P.R. Schleyer, D.J. Trecker. 1965. – V.87 –917–918 p.

61. Weidenhoffer, Z. Progress in the chemistry of adamantane (review of literature 1964–67)/ Z. Weidenhoffer, S. Hala// *Sbor. Vysoké školy chem.-technol., Praha*, 1971. – Ser. D. – V.22. – 7–83 p.

62. Воробьева, Н.С. Высокомолекулярные адамантаноиды нефтей/ Н.С. Воробьева, Ал.А. Петров // *Нефтехимия*, 2001. – Т.41. – №5. –343–347 с.

63. Godleski, S.A. The Systematik prediction of the most stable natural hydrocarbons isomer/ S.A. Godleski, P.R. Schleyer, E. Osawa, W.T. Wipke // *Progress in Physical Organic Chemistry*, 1981. – V.13. – P.63.

64. Hala, S. Methylhomologen des Diamantanes/ S. Hala, J. Novak, S. Landa // *Sbor. Vysoké Školy chem.-technol. Praha*, 1969. – Ser. D. – V.19. – P.19.

65. Hamilton, R. Gasphase conformational preference of the methyl group from equilibration of 1-, 3- and 4-methyldiamantane on a chlorinated platinum-alumina

catalyst/ R. Hamilton, D.E. Johnston, M.A. McKervey, J.J. Rooney // J. Amer. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972. – V.22. – 1209–1210 p.

66. Engler, E.M. Enhanced axial-equatorial enthalpy differences in the methyl adamantanes/ E.M. Engler, K.R. Blanchard, P.R. Schleyer // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972. – V.22. – 1210–1212 p.

67. Берман, С.С. Превращение пентациклических насыщенных углеводородов состава C_{15} – C_{16} в углеводороды ряда диамантана/ С.С. Берман, Ал.А. Петров// Нефтехимия, 1979. – Т.19. – №1. – 17–21 с.

68. Багрий, Е.И. Адамантаны/ Е.И. Багрий – М.: Наука, 1989. – 264 с.

69. Гордадзе, Г.Н. Диамантаны состава C_{15} – C_{16} в органическом веществе кристаллического фундамента/ Г.Н. Гордадзе, Г.В. Русинова// Геохимия, 2004. – № 11. – 1228–1232 с.

70. Chen, J. H. Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oils/ J. H. Chen , J.M. Fu, G.Y. Sheng, D.H. Liu and J.J. Zheng// Org. Geochem., 1996. – V. 25. – 170–190 p.

71. Dahl, J. E. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking/ J. E. Dahl, J.M. Moldowan, K.E. Peters, G.E. Claypool, M.A. Rooney, G.E. Michael, M.R. Mello, M.L. Kohnen // Nature, 1999. – 399. – 54-57 p.

72. Grice, K. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils/ K. Grice, R. Alexander and R.I. Kagi// Org. Geochem., 2000. – V. 31. – 67-73 p.

73. Schulz, L. K. Application of diamondoids to distinguish source rock facies/ L.K. Schulz, A. Wilhelms, E. Rein and A.S. Steen // Org. Geochem., 2001. – V. 32. – 365-375 p.

74. Гордадзе, Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисходительной геохимии/ Г.Н. Гордадзе М.: ИГиРГИ, 2002. – 336 с.

75. Azevedo, D.A. Multivariate statistical analysis of diamondoid and biomarker data from Brazilian basin oil samples/ D.A. Azevedo, J.B. Tamanqueira,

J.C.M. Dias, A.P.B. Carmo, L. Landau, F.T.T. Goncalves// Fuel. 2008. V. 87 – 2122–2130 p.

76. Springer, M. V. Diamondoid and biomarker characterization of oils from the Llanos Orientales Basin, Colombia/ M.V. Springer, D.F. Garcia, F.T. T. Gongalves// Organic Geochemistry, 2010. V. 41. – 1013-1018 p.

77. Williams, J.A. Biodegradation in South Texas Eocene oils – effects on aromatics and biomarkers// J.A. Williams, M. Bjoroy, D.L. Dolcater, J.C. Winters/ Org. Geochem, 1986. – V.10. – 451-461 p.

78. Wei, Z. The abundance and distribution of diamondoids in biodegraded oils from the San Joaquin Valley: implications for biodegradation of diamondoids in petroleum reservoirs/ Wei, Z., Moldowan, J. M., Peters, K. E., Wang, Y. and Xiang, W. // Org. j Geochem., 2007. – V. 38. – 1910-1926 p.

79. Jinggui, L. Methyl diamantine index (MDI) as a maturity parameter for Lower Palaeozoic carbonate rocks at high maturity and overmaturity/ L. Jinggui, P. Philp, C. Mingzhong // Org. Geochem., 2000. – V. 31. – 267-272 p.

80. Sassen, R. Enrichment of diamondoids and ^{13}C in condensate from Hudson Canyon, US Atlantic/ R. Sassen and P. Post // Org. Geochem., 2008. – V. 39. – 147-151 p.

81. Mansoori, G. A. Diamondoid Molecules With Application in Biomedicine, Material Science, Nanotechnology & Petroleum Science/ G. A. Mansoori// World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 2012. – 408 p.

82. Alimi, H. Fingerprinting of hydrocarbon filel contaminants: Literature review/ H. Alimi, T. Ertel, and B. Schug // Env. Forensics, 2003. – V. 4(1), 25-38 p.

83. Christensen, J. H. Integrated methodology for forensic oil spill identification/ J.H. Christensen, A.B. Hansen, G. Tomasi, J. Mortensen and O. Andersen// Environ. Sci. Technol., 2004. – V. 38. – 2912-2918 p.

84. Wang, Z., Stout, S. A., Fingas, M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification/ Z. Wang, S.A. Stout, M. Fingas // *Environ. Forensics*, 2006. – V. 7. – 105-146 p.
85. Stout, S. A. Diamondoid hydrocarbons – Application in the chemical fingerprinting of natural gas condensate and gasoline/ S.A. Stout and G.S.Douglas // *Environ. Forensics*, 2004. – V. 5. – 225-235 p.
86. Yang, C., Wang, Z. D., Hollebone, B. P., Peng, X., Fingas, M. and Landriault, M. GC/MS quantitation of diamondoid compounds in crude oils and petroleum products/ C. Yang, Z.D. Wang, B.P. Hollebone, X. Peng, M. Fingas and M. Landriault// *Environm. Forensics*, 2006. – V. 7. – 377-390 p.
87. McIntyre, C. Diamondoids as bioremediation indicators for diesel spills// C. McIntyre, P. Harvey, I. Snape, S.C. George/ *Organic Geochemistry: Challenges for the 21st Century*. 22 IMOOG. – Seville, Spain, 2005. – V.1. – OBD2-1.
88. Gao, Z. N. Compressively matured solid bitumen and its geochemical significance/ Z.N. Gao, Y.Y. Chen and F.J. Niu// *Geochemical J.*, 2001. – V. 35. – 155-168 p.
89. Shimoyama, A. Mono- and bicyclic alkanes and diamondoid hydrocarbons in the Cretaceous/ A. Shimoyama, H. Yabuta // *Geochemical. J.*, 2002. –V. 36. – 173-189 p.
90. Fang, H. Characteristics and origin of the gas and condensate in the Yinggehai Basin, offshore South China Sea: evidence for effects of overpressure on petroleum generation and migration/ H. Fang, L. Sitian, S. Yongchuan and Z. Qiming // *Org. Geochem.*, 1996. V. 24. – 363-375 p.
91. Aarssen, B.G.K. Relationships between methyladamantanes in crude oils/ B.G.K. Aarssen, T. Bastow, R. Alexander, R.I. Kagi// 21st International meeting on organic geochemistry. – Kraków, Poland, 2003. – Oral XXII/2.

92. Freitas L.C.S. Differentiating upward and downward migration with diamondoids/ L.C.S. Freitas, S.M. Barbanti, J.R.W. Filho // 21st International Meeting on Organic Geochemistry. – Kraków, Poland, 2003. – Poster II/046.

93. Heydari, E. Burial diagenesis and thermo-chemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi salt basin/ E. Heydari and C. Moore H.// *Geology*, 1989. – V. 17. – 1080-1084 p.

94. Hanin, S. Bridgehead Alkylated 2- Thiaadamantanes: A Novel Markers for Sulfurisation Processes Occurring under High Thermal Stress in Deep Petroleum Reservoirs/ S. Hanin, P. Adam, I. Kowalewski, A.-Y. Hue, B. Carpentier and P. Albrecht// *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 2002. – 1750-1751 p.

95. Wei, Z. Origins of thiadamantoids and diamondoidthiols in petroleum/ Z. Wei, J.M. Moldovan, F. Fago, J. Dahl, C. Cai and K. Peters// *Energy & Fuels*, 2007. – V. 21. – 3431-3436 p.

96. Worden, R. H. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoirs/ R.H. Worden, P.C. Smalley and N.H. Oxtoby // *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1996. – V. 60. – 3925-3931 p.

97. Machel, H.G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings – old and new insights/ H.G. Machel // *Sediment. Geol.*, 2001. V. 140. – 143-175 p.

98. Cai, C.F. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China/ C.F. Cai, R.H. Worden, S.H. Bottrell, L.S. Wang and C.C. Yang// *Chemical Geology*, 2003. – V. 202 (1-2). – 39-57 p.

99. Гордадзе, Г.Н. Адамантаны в органической геохимии нефти/ Г.Н. Гордадзе, О.А. Арефьев // В кн. *Современные проблемы геологии нефти и газа*. М.: Научный мир, 2001.

100. Гусев, М.В. Микробиология/ М.В. Гусев, Л.А. Минеева. М: Изд-во Московского университета, 2004. – 448 с.
101. Шлегель, Г. Современная микробиология. Прокариоты: В 2-х томах. Пер. с англ. Под ред. Ленглера Й., Дрекса Г., Шлегеля Г./ Г. Шлегель. М.: Мир, 2005.
102. Jones, J.G. Studies on lipids of soil microorganisms with particular reference to hydrocarbons/ J.G. Jones// J Gen Microbiol, 1969. – Vol.59. –145–52 p.
103. Fabre- Joneau, M. Nature et repartition des hydrocarbures chez la levure *Candida utilis*/ M. Fabre- Joneau, J. Baraud, C. Cassagne // Compt. Rend. Acad. Sci., 1969. – Vol. 268. – Ser. D. – No18. – P. 2282.
104. Дедюхина, Э.Г. Биосинтез углеводов микроорганизмами/ Дедюхина Э.Г., Ерошин В.К.// Успехи современной биологии, 1973. – т.76. – вып.3. – С.361.
105. Бирштехер, Э. Нефтяная микробиология. Введение в микробиологию нефтяной промышленности. Пер. с англ. Л.: Гос. Научно-технической изд./ Э. Бирштехер. Нефтяной и горно-топливной литературы, 1957. 314 с.
106. Mant, J. Cuticular hydrocarbons as sex pheromone of the bee *Colletes cunicularius* and the key to its mimicry by the sexually deceptive orchid, *Ophrys exaltata*/ J. Mant, C. Braendli, N.J. Vereecken, C.M. Schulz, W. Francke, F.P. Schiestl // Journal of Chemical Ecology, 2005. – Vol.31. – No 8. – 1765-1787 p.
107. Brei, B. Relative abundance of two cuticular hydrocarbons indicates whether a mosquito is old enough to transmit malaria parasites/ B. Brei, J.D. Edman, B. Gerade, J.M. Clark // Journal of Medical Entomology, 2004. – Vol. 41. – No.4. – 807-809 p.
108. Voeselek, L.A./ L.A. Voeselek, J.M. Harren, De V.S.M.Hugo // Methods Mol. Biol. (Totowa, N. J.), 2000. – Vol. 141(Plant Hormone Protocols). – 67-91 p.

109. Schnitzler, J.-P. Biochemical properties of isoprene synthase in poplar (*Populus x canescens*)/ J.-P. Schnitzler, I. Zimmer, A. Bachl, M. Arend, J. Fromm, R.J. Fischbach // *Planta*, 2005. - Vol. 222. – No 5. –777-786 p.

110. Szocs, G. Identification of polyenic hydrocarbons from the northern winter moth, *Operophtera fagata*, and development of a species specific lure for pheromone traps/ G. Szocs, M. Toth, Z. Karpati, J. Zhu, C. Lofstedt, Er. Plass, W. Francke// *Chemoecology*, 2004. – Vol.14. – No 1. – 53-58 p.

111. Choi, M. Identification and biosynthetic studies of the hydrocarbon sex pheromone in *Utetheisa oratrix* (Lepidoptera: Arctiidae)/ M. Choi, H. Lim, K.C. Park, R. Adlof, S. Wang, A. Zhang, R. Jurenka // *Journal of Chemical Ecology*, 2007. – Vol.33. – No 7. –1336-1345 p.

112. Jung, P.P. “A Novel Application of Air-Sampling Canisters: Selective Herbivory Associated with Monoterpene Emission from Ponderosa Pine”/ P.P. Jung, N.W. Bower, M.A. Snyder, D.W. Lehmpuhl// *American Laboratory* (Shelton, Connecticut), 2001. – Vol.33. – No 4. – 50-52 p.

113. Zhao, S. Lupane-type Triterpenoids from the Leaves of *Heteropanax fragrans*/ S. Zhao, Z. Huang and J. Gao// *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2011. – Vol. 32. – No. 4.

114. Воробьева, Л.И. Археи/ Л.И. Воробьева. М.:ИКЦ «Академкнига», 2007. – 447 с.

115. Клещёв К.А. Геодинамика нефтегазоносных бассейнов/ К.А. Клещёв М., 1986. – 25 с. (Обзор, информ. ВНИИОЭНГ. Сер. "Нефтегазовая геология и геофизика"; Вып. 12)

116. Kristjansson, J.K. Different K_s values for hydrogen of methanogenic bacteria and sulfate-reducing bacteria: an explanation for the apparent inhibition of methanogenesis by sulfate/ J.K. Kristjansson//*Arch. Microbiol.*, 1982. – Vol. 131. – 278–282 p.

117. Багаева, Т.В. Синтез внеклеточных углеводов бактериями рода *Clostridium*/ Багаева Т.В. Зинурова Е.Е., Багаева Е.И.// Тезисы Всероссийского симпозиума с международным участием «Автотрофные микроорганизмы», МГУ имени М.В.Ломоносова, биологический факультет, 21-24 декабря, 2005. М.: Макс-Пресс. – С.82
118. Ladygina, N. A review on microbial synthesis of hydrocarbons/ N. Ladygina, E.G. Dedyukhina and M.B. Vainshtein // *ProcessBiochemistry*, 2006. – V. 41. – Issue 5. – 1001-1014 p.
119. Han, J. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments/ J. Han, M. Calvin // *Proc. Natl. Acad. Science USA*, 1969. – V.64. –436–43 p.
120. Багаева, Т.В. Сравнительная характеристика внутри- и внеклеточных углеводов *Clostridium pasteurianum*/ Т.В. Багаева, Е.Е. Зинурова // *Биохимия*, 2004. – Т.69. – N 4. – P. 427.
121. Davis, J.B. *Petroleum microbiology*/ J.B. Davis Amsterdam; London, 1967. 541 p.
122. Багаева, Т.В. Образование углеводов сульфатредуцирующими бактериями в условиях хемолитогетеротрофного роста/ Т.В. Багаева, Л.М. Золотухина // *Микробиология*, 1994. – Т.63. – №6. – 993-995 с.
123. Дедюхина, Э.Г. Углеводы микроорганизмов/ Э.Г. Дедюхина, Л.М. Желифонова, В.К. Ерошин // *Успехи микробиологии*, 1980. – Т.15. – 84-98 с.
124. Dembitsky, V.M. Metabolites by Nitrogen- Fixing *Nostoc* sp./ V.M. Dembitsky, T. Rezanka // *Folia Microbiol.*, 2004. – V.50. – No 5. – 363- 391 p.
125. Николаев, Ю.А. Насыщенные C₂₁-C₃₃ углеводороды-авторегуляторы адгезии *Pseudomonas fluorescens* на стекле/ Ю.А. Николаев, Н.С. Паников, С.М. Лукин, Г.А. Осипов // *Микробиология*, 2001. – Т.70. – №2. – 174-181 с.

126. Amdur, B.H. Presence of Squalene in Gram-Positive Bacteria/ B.H. Amdur, E.I.S. Szabo, S.S. Socransky // *Jornal of Bacteriology*, 1977. – V. 135. No. 1.– 161-163 p.
127. Douka, E. Structural diversity of the triterpenic hydrocarbons from the bacterium *Zymomonas mobilis*: the signature of defective squalenecyclization by the squalene/hopene cyclase/ E. Douka, A.-I. Koukkou, C. Drainas, C. Grosdemange-Billiard, M. Rohmer // *FEMS Microbiology Letters*, 2001. – V.199. – 247-251 p.
128. Кондратьева, Е.Н. Автотрофные прокариоты : Учеб.пособие для вузов/ Е.Н. Кондратьева. Москва : Издательство МГУ, 1996. – 304 с.
129. Blumenberg, M. Hopanoid-production by *Desulfovibrio bastinii* isolated from oilfield formation water/ M. Blumenberg, B. Oppermann, R. Guyoneaud and W. Michaelis // *FEMS Microbiol. Lett.*, 2009. – V. 293. – 73-78 p.
130. BRENDA The Comprehensive Enzyme Information System. 2012. <http://www.brenda-enzymes.info/>
131. De Rosa, M. The formation of ω -cyclohexyl fatty acids from shikimate in an acidophilic thermophilic *Bacillus*/ M. De Rosa, L. Gambacorta // *Biochem. J.*, 1972. – V. 128. – 751-754 p.
132. Pale-Grosdemange, C. Production of Bicyclic and Tricyclic Triterpenes by Mutated Squalene-Hopene Cyclase/ C. Pale-Grosdemange, Th. Merkofer, M. Rohmer and K. Poralla// *Tetrahedron Letters*, 1999. – V. 40. – 6009-6012 p.
133. Rohmer, M. Non-specific Lanosterol and Hopanoid Biosynthesis by a Cell-Free System from the Bacterium *Methylococcus capsulatus*/ M. Rohmer, P. Bouvier and G. Ourisson // *Eur. J. Biochem.*, 1980. – V. 112. – 557-560 p.
134. Tippelt, A. Squalene–hopene cyclase from *Methylococcus capsulatus*: a bacterium producing hopanoids and steroids/ A. Tippelt, L. Jahnke, K. Poralla// *Biochimica et Biophysica Acta.*, 1997. – V.1391. – 223–232 p.
135. Еляков, Г.Б. Стероиды морских организмов/ Г.Б. Еляков, В.А. Стоник М. Наука, 1988. – 208с.

136. Чудецкий, М.Ю. Бактерии в нефтяных залежах, хемофоссилии и геохимические типы нефтей./ М.Ю. Чудецкий // Углеводородные формации в геологической истории. Петрозаводск. 1998. – 62-63 с.

137. Чудецкий, М.Ю. Микробиальный генезис изопреноидных хемофоссилии - ключ к расшифровке полигенности и вертикальной зональности нефтей./ М.Ю. Чудецкий // Сб. ИПНГ РАН "Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений", М. «ГЕОС», 2002. – 152-170 с.

138. Добрянский, А.Ф. Химия нефти/ А.Ф. Добрянский. Л.:Гостоптехиздат, 1961. – 223 с.

139. Мартин, Д.Л. Распределение углеводородов в составе нефти и ее генезис/ Д.Л. Мартин, Дж.С. Уинтерс, Дж.А. Вильямс // В сб. Новые исследования в области генезиса нефти и газа. – М.:ЦНИИТЭнефтегаз, 1964.

140. Глебовская, Е.А. (под редакцией)/ Моделирование процессов катагенеза ОВ и нефтегазообразование// Е.А. Глебовская. Л.:Недра, 1984.

141. Соколов, В.А. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением/ В.А. Соколов, М.А. Бестужев, Т.В. Тихомолова. М.:Недра, 1972. – 276 с.

142. Соловьева, И.А. Исследования изменений углеводородов ароматической структуры для различных микрокомпонентов органического вещества в процессах моделирования их катагенетических превращений/ И.А. Соловьева, Е.А. Глебовская, У.О. Кичуева // В сб. Исследование нефтегенерационных характеристик органического вещества пород термическими методами. – Л.:ВНИГРИ, 1988.

143. Сафонова, Г.И. Катагенетическое изменение нефтей в залежах/ Г.И. Сафонова. М.:Недра, 1974. – 151 с.

144. Шиманский, В.К. Оценка информативности генетических параметров системы нефть - ОВ пород по данным лабораторного ступенчатого термолиза

органического вещества/ Шиманский В.К., Шапиро А.И., Яровая Н.Ф., Ермакова В.И.// Тез. докл. Всесоюзн. конференции. М.:ВНИГНИ, 1988.

145. Хант, Дж.М. Геохимия и геология нефти и газа/ Дж.М. Хант. М.:Мир, 1982. – 704 с.

146. Хотынцева, Л.И. Влияние природы исходного органического вещества и температуры его превращения на состав битумоидов и нефтей (по результатам лабораторного моделирования)/ Л.И. Хотынцева // В сб. Актуальные вопросы геохимии нефти и газа. Л.:ВНИГРИ, 1984.

147. Behar, F. Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins: Experimental simulations in a confined system and kinetic modeling/ F. Behar, P. Ungerer, S. Kressmann, T.L. Rudklev// *Revue de IFP*, 1991. – V.46. – No2. – 151-182 p.

148. Hunt, I.M. Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter/ I.M. Hunt // *Organic Geochemistry*, 1991. – V.17. – 673–680 p.

149. Rafalska-Bloch, I. Simulated catagenesis of marine amorphous protocerogen/ I. Rafalska-Bloch, H. Michael, C. Levis// *Organic Geochemistry*, 1988. – V.13. –1023–1030 p.

150. Головкин, А.К. Изучение керогена методом термической экстракции в потоке растворителя/ А.К. Головкин, Ю.В. Коржов, Ю.Ф. Петраков // *Геохимия*, 1995. – №7. –1030–1038 с.

151. Пустильникова, С.Д. О генезисе нормальных парафиновых углеводородов нефти/ С.Д. Пустильникова, З.К. Земскова, О.А. Арефьев// В сб. Происхождение нефти и газа и формирование залежей. – М.:Недра, 1972.

152. Тихомолова, Т.В. Исследование высококипящих нафтенных нефтей с помощью термического крекинга/ Т.В. Тихомолова, О.А. Арефьев, М.Н. Забродина // *Нефтехимия*, 1983. – № 1.

153. Заварзин, Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии/ Г.А. Заварзин. Отв.ред. Колотилова Н.Н.; Ин-т микробиологии. - М.: Наука, 2004. - 348 с.

154. Гордадзе, Г.Н. Достоверность степени зрелости органического вещества по углеводородам-биомаркерам/ Г.Н. Гордадзе, Г.В. Русинова// Материалы V Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск, ИХН СО РАН, 2003. – С. 127.

155. Ботвинко И.В., Шпакова М.А., Сребняк Е.А., Винокуров В.А., Сулимов П.С. Бактериальный биопрепарат/ Патент на изобретение РФ № 2430892 от 05.08.2010, рег. 10.10.2011.

156. Чжан, Д. Новые углеводородокисляющие штаммы бактерий – продуценты практически ценных ПАВ/ Д. Чжан, И.В. Ботвинко и В.А. Винокуров // Экология и промышленность России, 2011. – № 11. –21-23 с.

157. Назина, Т.Н. Микроорганизмы нефтяных месторождений и использование их в биотехнологиях повышения нефтеизвлечения/ Т.Н. Назина, С.С. Беляев // Сб. трудов инст-та микробиологии, 2004.

158. Назина, Т.Н. Образование нефтewытесняющих соединений микроорганизмами из нефтяного месторождения Дацин (КНР)/ Т.Н. Назина, Д.Ш. Соколова, А.А. Григорьян, Я.Ф. Сюэ, С.С. Беляев, М.В. Иванов // Микробиология, 2003. – Т. 72. – 206-211 с.

159. Добровольская, Т.Г. Методы определения и идентификации почвенных бактерий/ Т.Г. Добровольская, И.Н. Скворцова, Л.В. Лысак. М.: МГУ, 1990. – 72 с.

160. Строева, А.Р. К вопросу участия бактерий в образовании углеводородов нефти/ А.Р. Строева // Ломоносов-2013: Тезисы 20-ой Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: Секция "Биология"; 8-13 апреля 2013 г., Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова, биологический факультет: М.:МАКС ПРЕСС, 2013. – С.213.

161. Строева, А.Р. Новый взгляд на происхождение n-алканов нефтей и конденсатов / А.Р. Строева, М.В. Гируц// Тезисы Юбилейной десятой всероссийской конференции молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности (газ, нефть, энергетика)». 8-11 октября 2013г. Москва, РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина. С.31.

162. Строева, А.Р. Бактериальный синтез n-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле / Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н.// Нефтехимия, 2013. – т.53. – №5. – 1-4 с.

163. Gordadze, G.N. Formation of n-alkanes by bacteria *Arthrobacter* sp. RV and *Pseudomonas aeruginosa* RM. 2013 / G.N. Gordadze and A.R. Stroeve // Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology. V. 4. – No.6. – P.94.

164. Frias, J.A. C₂₉ Olefinic Hydrocarbons Biosynthesized by *Arthrobacter* Species/ J.A. Frias, J.E. Richman and L.P. Wackett// Appl. Environ. Microbiol., 2009. – V.75. – No 6. – P. 1774.

165. Тихомолова, Т.В. Исследование высококипящих нафтенев нефтей с помощью термического крекинга// Т.В. Тихомолова, О.А. Арефьев, М.Н. Забродина и др.// Нефтехимия, 1983. – Т.23. – № 1. –31–36 с.

166. Гируц, М.В. Моделирование процессов образования углеводородов алмазоподобного строения из биомассы бактерий/ М.В. Гируц, А.Р. Строева, С.О. Богатырев, В.Н. Кошелев, Г.Н. Гордадзе // Тезисы 13-ой международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр», 15-21 сентября 2014 г., Грузия, Тбилиси, Грузинский государственный технический университет. С. 17.

167. Строева, А.Р. Биомасса бактерий как источник нефтяных углеводородов-биомаркеров/ А.Р. Строева, М.В. Гируц, В.Н. Кошелев, Г.Н. Гордадзе// Тезисы 13-ой международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр», 15-21 сентября

2014 г., Грузия, Тбилиси, Грузинский государственный технический университет. С. 450.

168. Строева, А.Р. Моделирование процессов образования нефтяных углеводородов-биомаркеров путем термолиза и термokatализа биомассы бактерий/ А.Р. Строева, М.В. Гируц, В.Н. Кошелев, Г.Н. Гордадзе // Нефтехимия, 2014. – Т.54. – №5. –1-8 с.

169. Гируц, М.В. К вопросу образования углеводородов нефти из биомассы бактерий/ М.В. Гируц, Г.Н. Гордадзе, А.Р. Строева, В.Н. Кошелев// Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2014. – №2. –82-93 с.

170. Пошибаева, А.Р. Образование углеводородов нефти путем термолиза и термokatализа нерастворимой части биомассы бактерий/ А.Р. Пошибаева, М.В. Гируц, С.О. Богатырев, Г.Н. Гордадзе// Тезисы Всероссийского симпозиума с международным участием «Современные проблемы физиологии, экологии и биотехнологии микроорганизмов», 24-27 декабря 2014 г., Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова, Биологический факультет. С. 189.

171. Stroeveva, A.R. Bacterial synthesis of n-alkanes/ A.R. Stroeveva, I.V. Botvinko, M.V. Giruts, G.N. Gordadze // Kazan workshop on abiotic hydrocarbons. - Kazan, Russia. – 13 - 17 April 2013. – P.51.

172. Гируц, М.В. Идентификация триамантанов в нефтях/ М.В. Гируц, Ч.М. Бадмаев, О.Г. Эрдниева, О.А. Стоколос, В.Н. Кошелев, Г.Н. Гордадзе// Нефтехимия, 2012. – Т. 52. – №2. – С. 83–85.

173. Гируц, М.В. Идентификация тетрамантанов в нефтях/ М.В. Гируц, Н.Б. Дербетова, О.Г. Эрдниева, О.А. Стоколос, В.Н. Кошелев, Г.Н. Гордадзе// Нефтехимия, 2013. – Т. 53. – № 5. –323–326 с.

174. Каширцев, В.А. Биомаркеры и адамантаны в нефтях из Сеноманских отложений севера западной Сибири/ В.А. Каширцев, И.И. Нестеров, В.Н. Меленевский, Е.А. Фурсенко, М.О. Казаков, А.В. Лавренов // Геология и геофизика, 2013. – Т. 54. – № 8 –1227–1235 с.

175. Гируц, М. В. Генерация адамантанов и диамантанов в результате термического крекинга полярных компонентов нефтей разного генотипа / М.В. Гируц, Г.Н. Гордадзе // Нефтехимия. - 2007. - Т. 47, N 1. - 15-25 с.

176. Гируц, М.В. Генерация адамантанов и диамантанов в результате термического крекинга высокомолекулярных насыщенных фракций нефтей разного генотипа/ М.В. Гируц, Г.В. Русинова, Г.Н. Гордадзе //Нефтехимия, 2006. – Т.46. – №4. – С.251.

177. Гируц, М.В. Генерация адамантанов и диамантанов из насыщенных высокомолекулярных фракций нефтей разного генотипа в присутствии кислотных катализаторов/ М.В. Гируц, Г.В. Русинова, Г.Н. Гордадзе // Нефтехимия, 2005. – Т.45. – №3. –167-177 с.

178. Гируц, М.В. Генерация углеводородов алмазоподобного строения из биомассы бактерий/ М.В. Гируц, Г.Н. Гордадзе, А.Р. Строева, О.А. Стоколос, С.О. Богатырев, В.Н. Кошелев// Химия топлив и масел, 2014. – №4. – 15-20 с.

179. Гируц, М.В. К вопросу образования углеводородов нефти из биомассы бактерий/ М.В. Гируц, Г.Н. Гордадзе, А.Р. Строева, В.Н. Кошелев// Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2014. – №2. – 82-93 с.

180. Гордадзе, Г.Н. К вопросу о происхождении адамантанов в нефти/ Г.Н. Гордадзе, И.А. Матвеева, М.Н. Забродина, Г.Н. Русинова // Нефтехимия, 1998. – № 1. – 42–50 с.