

К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ ДИАСТЕРАНОВ В НЕФТИ И ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ПОРОД¹

© 2023 г. А. А. Юсупова^а, М. В. Гируц^а, А. В. Васильева^а, Д. С. Вылекжанина^а, Г. Н. Гордадзе^{а, *}

^аРГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Факультет химической технологии и экологии,
проспект Ленинский, д. 65, корпус 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

На основании изучения закономерностей распределения углеводородов-биомаркеров (*n*-алканов, изопренанов, стеранов и терпанов) в нефтях, органическом веществе пород, прокариотах и продуктах термолитического разложения нерастворимой части биомассы прокариотов сделан вывод о том, что относительно высокая концентрация диастеранов (перегруппированных стеранов) в органическом веществе пород и нефтях, генерированных глинистыми толщами, связана с особенностями исходного органического вещества, а не с процессом изомеризации регулярных стеранов, как считалось ранее.

Ключевые слова: нефтяная геохимия, углеводороды-биомаркеры, регулярные и перегруппированные стераны, диастераны, терпаны, прокариоты, исходное органическое вещество

DOI: 10.31857/S0016752523070051, **EDN:** TKNILM

ВВЕДЕНИЕ

Углеводороды нефтяного ряда являются важным источником информации при исследованиях, направленных на решение многих проблем нефтегазопромыслов (резервуарной) геохимии (Waples, Machihara, 1990, 1991; Peters et al., 2005; Гордадзе, 2015). Используя закономерности распределения углеводородов, в первую очередь, биомаркеров, можно определить степень преобразованности органического вещества (ОВ) или нефти, его возраст, литолого-фациальные условия образования, степень биодegradации, установить миграцию и т.д.

Одним из основных понятий нефтяной геохимии является степень зрелости ОВ (нефти), используемое для проведения корреляций в системах нефть–нефть, нефть–ОВ пород и др. Биомаркеры, особенно их пространственное строение, являются наиболее чувствительными индикаторами диа- и катагенетических изменений (созревания) органического вещества. В настоящее время наиболее информативными при оценке степени зрелости считаются особенности распределения пространственных изомеров полициклических углеводородов-биомаркеров. Известно, что отношения концентраций углеводородов в исходном ОВ да-

леко от равновесных. В процессе созревания ОВ эти отношения приближаются к равновесным (Петров, 1984; Waples, Machihara, 1990, 1991; Peters et al., 2005; Гордадзе, 2015; Peters, Moldowan, 2017). Как правило, соотношения между концентрациями стереоизомеров (энантиомеров и эпимеров) достигают термодинамически равновесных значений значительно быстрее, чем таковые для геометрических изомеров и, тем более быстрее, чем для структурных изомеров, т.к. в последних случаях имеет место энергетически значительно более затратный разрыв C–C-связей (Петров, 1971, 1984; Waples, Machihara, 1991). Так, например, известно, что первыми термодинамически равновесных соотношений достигают гомогопаны состава C₃₁–C₃₅, в которых достаточно быстро протекает реакция эпимеризации хирального центра C₂₂, находящегося в алифатической части молекулы (коэффициент зрелости C₃₂). Максимальное значение этого коэффициента, C₃₂ = 22S/(22S + 22R) составляет 60% (Петров, 1984; Peters et al., 2005; Гордадзе, 2015; Peters, Moldowan, 2017). Этот показатель удобно использовать на начальных этапах катагенеза.

После достижения эпимерами гомогопанов C₃₁–C₃₅ равновесных соотношений далее равновесия достигают эпимерные формы (20R и 20S) $\alpha\alpha$ стеранов C₂₇–C₂₉. Как известно, в силу высокой стереоспецифичности биосинтеза пространственное строение исходных биостеранов опре-

¹ Редакционная коллегия журнала рассматривает публикацию данной статьи как приглашение к дискуссии по затрагиваемым в ней весьма интересным и важным проблемам органической геохимии.

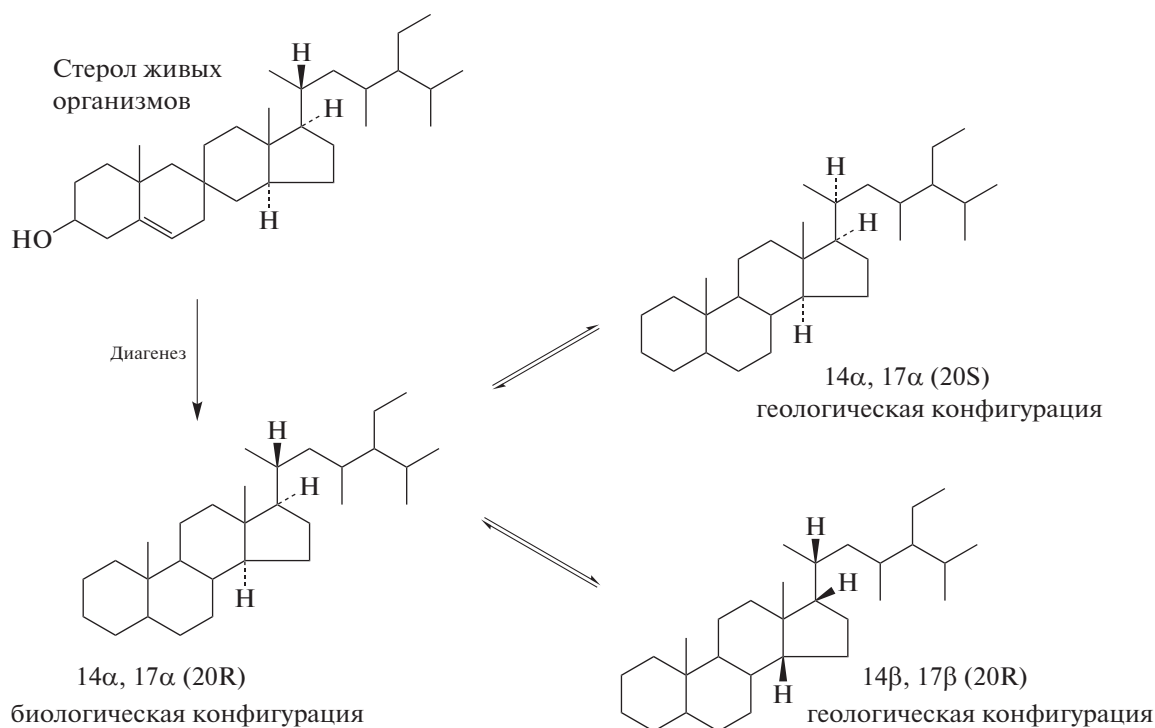


Рис. 1. Превращение 20R и 20S стеранов (эпимеров), 5α(H),14α(H),17α(H) и 5α(H),14β(H),17β(H) стеранов (диастереомеров). Пунктирной линией обозначена ориентация атома водорода в направлении от наблюдателя, относительно плоскости рисунка, треугольником — ориентированных к наблюдателю, относительно плоскости рисунка.

деляется как 5α(H), 14α(H), 17α(H), 20R, но с увеличением степени зрелости доля эпимера 20S увеличивается, так как некоторые молекулы 20R изменяют конфигурацию (рис. 1). Отношение этих эпимеров описывают коэффициентом $K_{зр}^1 = \alpha S / (\alpha S + \alpha R)$, максимальное значение которого достигает 0,55. Затем исходные ααα20R и ααα20S биостераны преобразуются в αββ-изостераны 20R и 20S. Этот процесс описывается коэффициентом зрелости $K_{зр}^2 = \alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha R)$, который достигает максимальное значение 0,78) (Seifert, Moldowan, 1981; Петров, 1984; Peters et al., 2005; Гордадзе, 2015).

Другим важным геохимическим показателем, отражающим литолого-фациальные условия образования ОБ, является отношение перегруппированных стеранов (диастеранов) к регулярным (показатель диа/рег). До настоящего времени предполагалось, что в природных условиях происходит структурная изомеризация регулярных стеранов, преобразующихся в диастераны при каталитическом воздействии кислотных катализаторов, которыми могут являться глинистые толщи (рис. 2) (Rubinstein et al., 1975; Connan et al., 1986; Van Kaam-Peters et al., 1998; Waples, Machihara, 1990, 1991). Поэтому считается, что при величинах отношения диа/рег больше 0,3 осадконакопление происходило в глинистых толщах, тогда

как при величинах этого отношения менее 0,2 — в карбонатных породах, не обладающих каталитическими свойствами. Однако необходимо заметить, что таким образом трудно объяснить наличие диастеранов, хотя и в меньших количествах, в нефтях и ОБ пород, генерированных карбонатными толщами (Гордадзе, 2015).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны нефти и породы различных нефтегазоносных провинций России разного возраста, морского (образцы 1–8 в табл. 1) и континентального (образцы 9, 10, 16 в табл. 1) генезиса, зрелые и незрелые, генерированные в различных литолого-фациальных условиях.

Кроме того, были отобраны индивидуальные штаммы бактерии *Halomonas titanicae* TAT1 (VKM B-3500D), выделенной из нефтяного месторождения Ромашкинское; бактерии *Shewanella putrefaciens* M-8m-1, выделенной из залежи Кондиан нефтяного месторождения Даган (КНР); археи *Thermoplasma* sp; цианобактерии *Spirulina platensis*; реликты циано-бактериальных матов (ЦБМ), выделенные из коллектора нижнего кембрия (осинский горизонт) Восточной Сибири; прокариотные сообщества, выделенные из источника Нефтяной площадки кальдеры вулкана Узон.

Биомассу исследуемых бактерий и прокариотных сообществ лиофилизировали при температуре 25°C, давлении 10×10^{-7} МПа в течение суток. Экстракцию растворимой части лиофилизированной биомассы изученных бактерий проводили при комнатной температуре ректификованным *n*-гексаном в бюксе на магнитной мешалке. Экстракцию проводили до полного удаления растворимой части — нулевой линии на хроматограмме.

Нерастворимую часть биомассы бактерий и архей, которую можно рассматривать в качестве аналога керогена, и реликты ЦБМ, осушенные от растворителя, подвергали термолизу при 330°C в течение 6 ч в запаянных ампулах из закаленного боросиликатного стекла.

Анализ углеводородов в нефтях, в ОВ пород, в растворимой части и продуктах термолиза нерастворимой части биомассы прокариотов и реликтов ЦБМ проводили методами капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хроматомасс-спектрометрии. ГЖХ проводили на приборе Bruker 430-GC с пламенно-ионизационным детектором, программирование температуры от 80 до 320°C со скоростью подъема 4°/мин. Газ-носитель — водород. Разделение углеводородов осуществляли на капиллярных колонках HP-1 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм.

Хроматомасс-спектрометрические исследования в режиме электронной ионизации осуществляли на приборе Agilent 6890N/5975C. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации составляла 250°C. Использовали режим SIM (selected ion monitoring — селективный мониторинг ионов) с записью следующих характеристических ионов: *m/z* 71 — для *n*-алка-

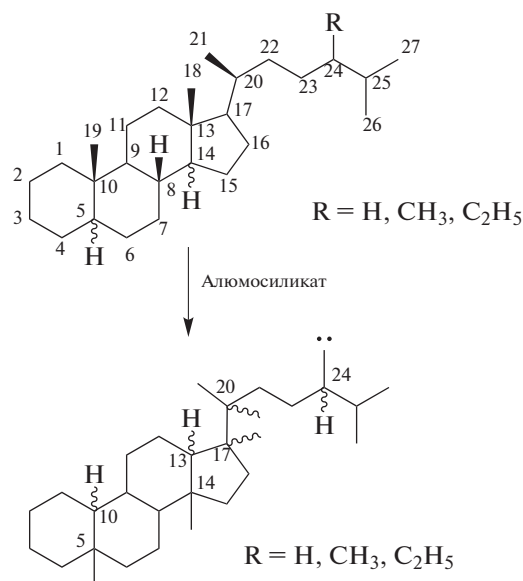


Рис. 2. Структурная изомеризация регулярных стеранов; волнистой линией обозначена ориентация атома водорода в направлении от наблюдателя относительно плоскости рисунка, треугольником обозначена ориентация метильных групп в молекуле, направленных к наблюдателю, относительно плоскости рисунка.

нов и изопренанов, *m/z* 217 и 218 — для стеранов, *m/z* 191 и 177 — для терпанов. Программирование температуры осуществляли от 70 до 290°C со скоростью подъема 4°/мин. Разделение УВ проводили на капиллярных колонках с неподвижной фазой HP-1MS (25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм). Газ-носитель — гелий.

Идентификацию соединений осуществляли путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, на основа-

Таблица 1. Идентифицированные нефтяные стераны в продуктах термолиза бактерий

Номер пика	Стереохимическая индикация	Количество атомов “С” в молекуле
1	10 α , 13 β , 17 α (H)-диахолестан 20S	27
2	10 α , 13 β , 17 α (H)-диахолестан 20R	27
3	5 α , 14 α , 17 α (H)-холестан 20S	27
4	5 α , 14 β , 17 β (H)-холестан 20R	27
5	5 α , 14 β , 17 β (H)-холестан 20S	27
6	5 α , 14 α , 17 α (H)-холестан 20R	27
7	5 α , 14 β , 17 β (H)-24-метилхолестан 20R	28
8	5 α , 14 β , 17 β (H)-24-метилхолестан 20S	28
9	5 α , 14 α , 17 α (H)-24-этилхолестан 20S	29
10	5 α , 14 β , 17 β (H)-24-этилхолестан 20R	29
11	5 α , 14 β , 17 β (H)-24-этилхолестан 20S	29
12	5 α , 14 α , 17 α (H)-24-этилхолестан 20R	29

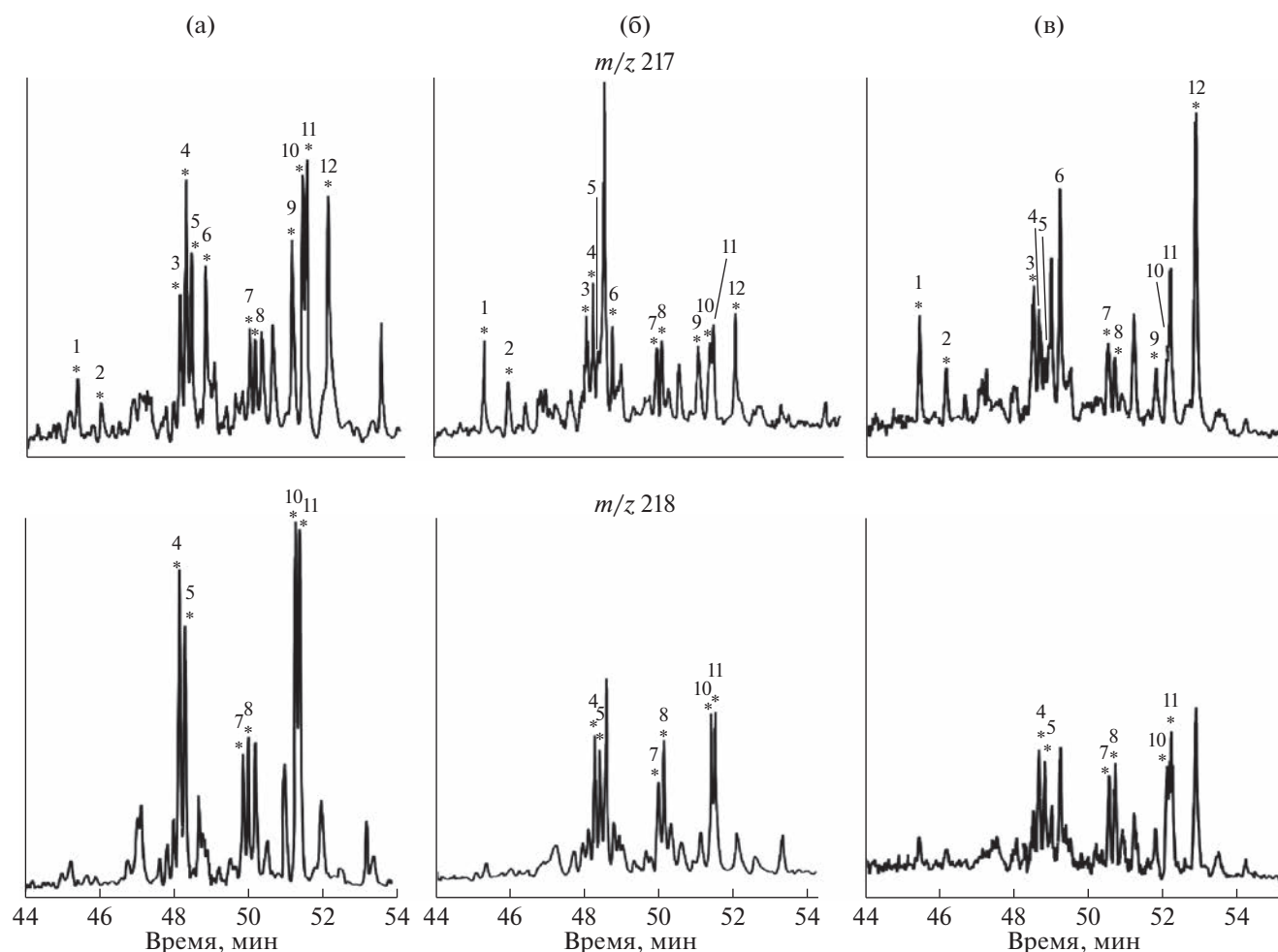


Рис. 3. Типичные масс-хроматограммы стеранов: (а) нефти месторождения Ромашкинское, скв. 302, гл. 493–515 м, (б) растворимой части и (в) продуктов термоллиза нерастворимой части бактерий *Halomonas titanicae*.

нии литературных данных, а также с помощью использования библиотеки масс-спектров NIST.

На рис. 3 и 4 в качестве примера приведены типичные масс-хроматограммы стеранов нефтей месторождений Ромашкинское и Унтыгейское, а также продуктов термоллиза нерастворимой части бактерий *Halomonas titanicae* и *Shewanella putrefaciens*. В табл. 1 приведена расшифровка пиков идентифицированных нефтяных стеранов, отмеченных на масс-хроматограммах рис. 3 и 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены данные, полученные нами на основании исследования большого количества нефтей и ОВ пород, различных нефтегазоносных провинций Российской Федерации, которые указывают на несоответствия в значениях указанных выше геохимических показателей. В частности, нередки случаи, когда при низких значениях стерановых показателей зрелости (т.е. далеких от

равновесных соотношений эпимеров стеранов; равновесные значения составляют для $K_{зр}^1 = 0.54$, $K_{зр}^2 = 0.84$), величина отношения диастеранов к регулярным стеранам высокая (образцы 9–11, 13, 14, 16, указанные в табл. 1). Хотя, как было отмечено выше, эпимеризация протекает значительно быстрее по сравнению со структурной изомеризацией (Петров, 1971, 1984; Waples, 1991).

В качестве наглядных примеров на рис. 5 приведены значения указанных показателей для нефтей Анастасиевско-Троицкого (IV горизонт), Салымского и Ромашкинского месторождений. Нефть Анастасиевско-Троицкого месторождения имеет крайне низкую степень зрелости по стеранам C_{29} : $K_{зр}^1 = 0.33$ и $K_{зр}^2 = 0.52$ против 0.55 и 0.78 в равновесии, соответственно. Однако, нетрудно заметить, что величина отношения стеранов диа/рег равна 0.33. Нефть Салымского месторождения по стеранам C_{29} является зрелой: $K_{зр}^1 = 0.55$ и $K_{зр}^2 = 0.84$.

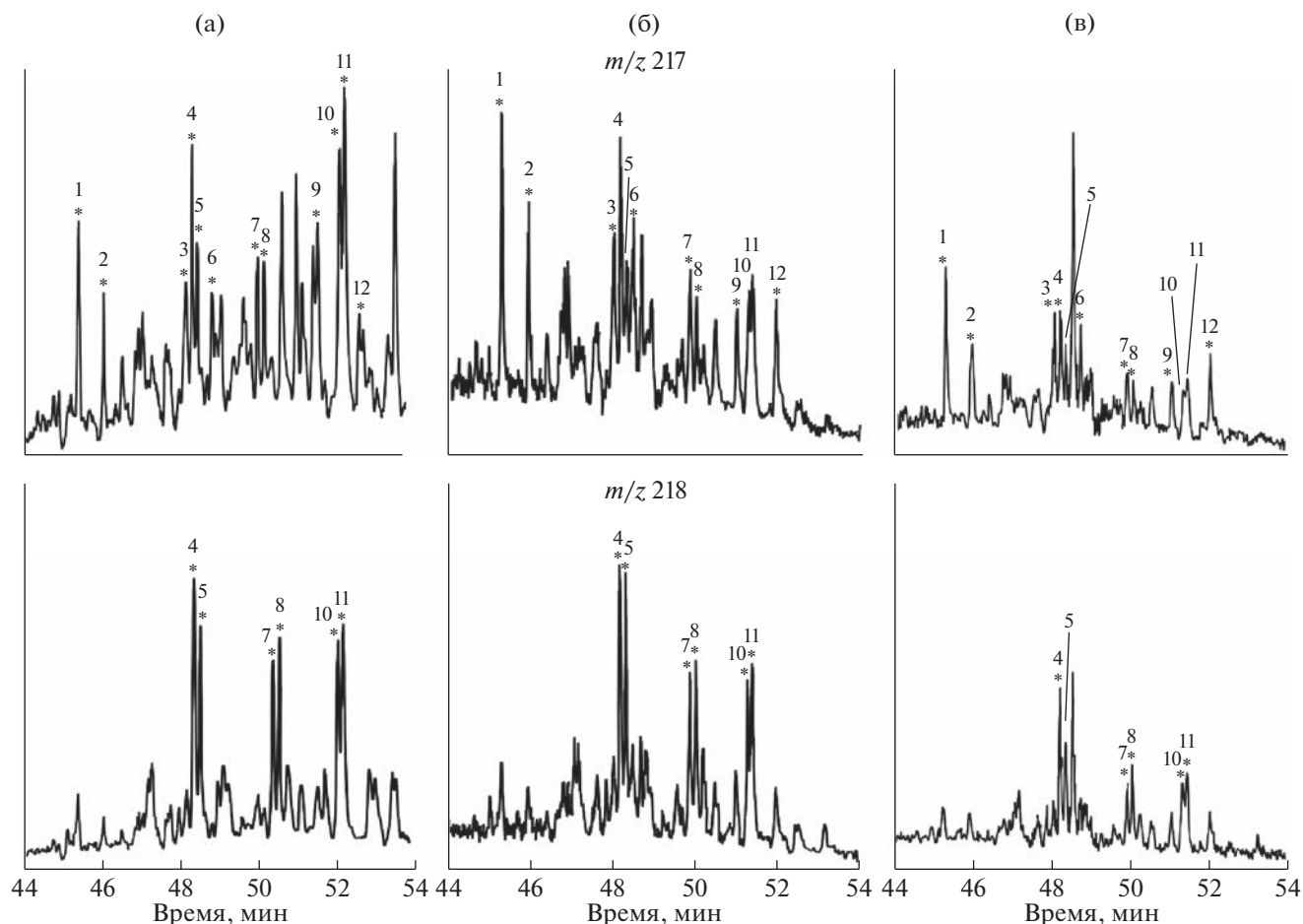


Рис. 4. Типичные масс-хроматограммы стеранов: (а) нефти месторождения Унтыгейское, скв. 625, гл. 3070–3083 м; (б) растворимой части и (в) продуктов термолитиза нерастворимой части бактерий *Shewanella putrefaciens*.

Она является типичной нефтью баженовской свиты, генерируемой глинистыми отложениями, и величина отношения диа/рег, равная 0.65, соответствует классическим представлениям о механизме образования диастеранов в глинистых толщах. Вместе с тем, нефть Ромашкинского месторождения характеризуется высокими значениями коэффициентов зрелости ($K_{зр}^1 = 0.55$, $K_{зр}^2 = 0.86$), но при этом величина отношения диа/рег невысокая и составляет всего лишь 0.20. Как известно, нефть Ромашкинского месторождения генерирована карбонатными толщами, которые не обладают каталитическими свойствами. Тем не менее, хоть и в меньшем количестве, диастераны в ней присутствуют.

В табл. 2 представлена геохимическая характеристика ОВ пород Западно-Сибирской и Волго-Уральской нефтегазоносных провинций по углеводородам-биомаркерам. Нетрудно заметить, что при высоких значениях катагенной зрелости по коэффициентам зрелости $K_{зр}^1 = 0.49–0.53$ и $K_{зр}^2 = 0.77–0.80$, величина отношения диастеранов к

регулярным стеранам варьирует в широких пределах — от 0.06 до 0.52. При этом в случае глинистых пород и ОВ невысокой степени зрелости — при $K_{зр}^1$, варьирующем в пределах 0.12–0.31, и $K_{зр}^2$ — в

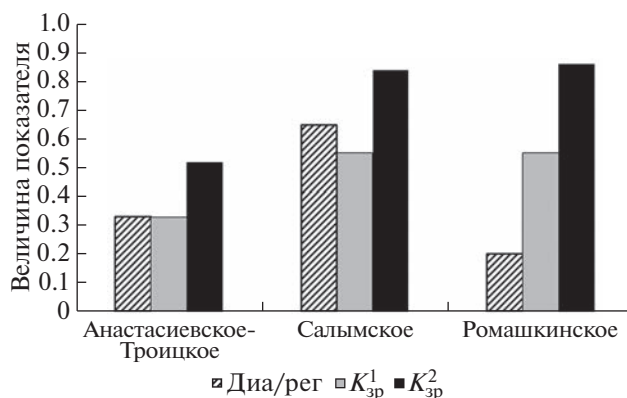


Рис. 5. Сравнительная характеристика нефтей Анастасиевско-Троицкого (IV горизонт), Салымского и Ромашкинского месторождений по биомаркерным показателям.

Таблица 2. Геохимическая характеристика ОВ пород по алканам и стеранам

№ обр.	Образец	Возраст	Глубина, м	Пристан/фитан	$K_{зр}^1$	$K_{зр}^2$	Диа/рег	M_{30}/Γ_{30}	Три/пента	Тетра/три
Карбонатные породы										
1	Лапинское, (Западно-Сибирская НГП)	C1mal	1905.0	0.44	0.53	0.78	0.06	0.05	0.16	0.31
2	»	D3zv	2007.5	0.49	0.52	0.77	0.09	0.06	0.31	0.21
3	Свободное (Западно-Сибирская НГП)	C2b	1065.0	0.51	0.54	0.79	0.07	0.06	0.30	0.23
4	Мензелино-Актанышское (Волго-Уральская НГП)	D3sml	1662.2	0.70	0.49	0.80	0.08	0.05	0.53	0.15
5	»	D3sml	1662.8	0.60	0.51	0.80	0.12	0.03	0.40	0.10
6	Тлянчи-Тамакская (Волго-Уральская НГП)	C1t	1081.2	0.40	0.49	0.80	0.10	0.06	0.24	0.13
7	»	D3sml	1654.0	0.60	0.50	0.80	0.08	0.06	0.50	0.10
Глинистые породы										
8	Унтыгейское (Западно-Сибирская НГП)	ЮС2 + 3 + 4	2736.7	2.4	0.12	0.25	0.33	0.25	0.04	1.00
9	»	ЮС1(2)	2967.5	13.3	0.15	0.38	0.81	0.45	0.04	2.00
10	»	ЮС2 + 3 + 4	3018.0	14.0	0.22	0.31	0.45	0.47	0.02	2.50
11	»	ЮС2 + 3 + 4	3057.5	2.7	0.26	0.43	0.54	0.34	0.11	1.00
12	Западно-Малобалыкское (Западно-Сибирская НГП)	Ач	2790.5	1.8	0.31	0.45	0.45	0.24	0.06	0.60
13	Вареягское (Западно-Сибирская НГП)	АС9	2226.0	3.4	0.12	0.30	0.51	0.22	0.03	1.33
14	Верх-Тарское (Западно-Сибирская НГП)	Ю1/1	2507.5	2.3	0.21	0.28	0.52	0.23	0.06	0.83
15	»	Ю1/1	2512.7	1.8	0.21	0.32	0.43	0.18	0.04	1.25
16	Малоичское (Западно-Сибирская НГП)	Ю1/1	2540.5	10.4	0.26	0.36	1.02	0.31	0.03	1.00
17	Мензелино-Актанышское (Волго-Уральская НГП)	C1v ³ oks	1226.9	2.2	0.17	0.43	0.43	0.30	0.10	0.70
18	»	D3 ¹ pash	1735.1	2.6	0.10	0.22	0.40	0.40	0.03	0.70
19	Тлянчи-Тамакская (Волго-Уральская НГП)	C1v ² tl	1197.1	1.5	0.10	0.30	0.42	0.36	0.06	0.80

Примечания. Соотношение Пристан/Фитан характеризует тип ОВ и условия осадконакопления (окислительные или восстановительные), при этом значения отношения <1 свидетельствуют о преимущественно восстановительной обстановке при осадконакоплении и морском типе ОВ, а >4 о преимущественно окислительной обстановке и континентальном типе ОВ, соответственно. Промежуточные значения указывают на смешанный — прибрежно-морской генезис ОВ; $K_{зр}^1 = \alpha S / (\alpha S + \alpha R)$, $K_{зр}^2 = \alpha \beta \beta / (\alpha \beta \beta + \alpha R)$, регулярные стераны C₂₇—C₂₉; диа — диахолестаны 10 α 13 β 17 α 20S и 20R, C₂₇; Γ_{30} — гопан, C₃₀ (17 α , 21 β); M₃₀ — моретан, C₃₀ (17 β , 21 α); три — трициклический терпан C₂₃ (13 β , 14 α); тетра — тетрациклический терпан C₂₄ (13 β , 14 α); пента — гопан C₃₀.

пределах 0.22—0.45, величина отношения диа/рег является повышенной и изменяется от 0.33 до 1.02. Следует отметить, что величина степени зрелости, определенная по регулярным стеранам, подтверждается другим часто используемым показателем зрелости — отношением моретан/го-

пан (M_{30}/Γ_{30}) (табл. 2). Как известно, биологическая 17 β (H), 21 β (H)-конфигурация гопаиноидов очень нестабильна и не характерна для нефтей. $\beta\beta$ -гопаны легко превращаются в $\beta\alpha$ -моретаны и $\alpha\beta$ -гопаны при диагенезе. В катагенезе относительное содержание более лабильных моретанов

Таблица 3. Геохимическая характеристика растворимой части и продуктов термоллиза нерастворимой части бактерий по алканам и стеранам

Образец		Пристан/фитан	$K_{зр}^1$	$K_{зр}^2$	Диа/рег	M_{30}/Γ_{30}
Реликты ЦБМ (Восточная Сибирь, осинский горизонт)	Экстракт	0.75	0.51	0.79	0.14	0.22
	Термолизат	0.81	0.48	0.76	0.22	0.28
Нефтяная площадка кальдеры вулкана Узон	Экстракт	0.53	0.32	0.27	0.15	0.22
	Термолизат	0.59	0.30	0.27	0.16	0.21
<i>Thermoplasma</i> sp.	Экстракт	0.71	0.43	0.69	0.20	0.20
	Термолизат	0.82	0.30	0.59	0.25	0.21
<i>Halomonas titanicae</i>	Экстракт	1.00	0.43	0.69	0.38	0.60
	Термолизат	1.22	0.29	0.48	0.42	0.79
<i>Spirulina platensis</i>	Экстракт	1.10	0.51	0.62	0.50	—
	Термолизат	0.38	0.49	0.65	0.46	0.12
<i>Shewanella putrefaciens</i>	Экстракт	0.92	0.45	0.72	0.64	0.18
	Термолизат	0.94	0.40	0.68	0.62	0.21

Примечания. Значения отношения для всех образцов, приведенных в таблице, находятся в интервале 0.38–1.2, что соответствует сугубо морскому типу ОВ.

убывает быстрее по сравнению с $\alpha\beta$ -гопанами. Так, величина отношения моретан/гопан убывает с ростом термической зрелости от 0.8 в незрелом ОВ, к значениям, не превышающим 0.15 в зрелых материнских породах и нефтях, достигая минимальных величин порядка 0.05 (MacKenzie et al., 1983; Seifert et al., 1979).

Таким образом, как и в случае нефтей, в ОВ одного и того же образца породы могут наблюдаться соотношения углеводородов, характерные как для очень слабо, так и очень сильно преобразованного ОВ. Учитывая то, что каталитически ускоряются все реакции изомеризации, маловероятно протекание структурной изомеризации в отсутствии пространственной (Петров, 1984).

Для проверки предположения о роли исходного ОВ в образовании диастеранов была исследована растворимая часть и продукты термоллиза нерастворимой части различных индивидуальных прокариотических организмов. Нами было показано ранее, что растворимая часть прокариотов, а также продукты термоллиза нерастворимой части их биомассы (керогена) являются источником нефтяных углеводородов-биомаркеров (Гордадзе и др., 2018, 2018а; Юсупова и др., 2020, 2021, 2022).

В случае прокариотов в закономерностях распределения регулярных и перегруппированных стеранов наблюдается картина, аналогичная нефтям и ОВ пород (табл. 3). В растворимой части и продуктах термоллиза нерастворимой части биомассы бактерий при низкой степени зрелости ОВ (коэффициенты зрелости $K_{зр}^1$ и $K_{зр}^2$ варьируют в пределах 0.29–0.43 и 0.59–0.69, соответственно); отношение диа/рег также варьирует в широких

пределах: 0.20–0.58. Примерно в тех же пределах (0.14–0.64) варьирует соотношение диастеранов к регулярным и при высоких значениях степени зрелости по регулярным стеранам (при $K_{зр}^1$ и $K_{зр}^2$ составляющих 0.45–0.51 и 0.62–0.79, соответственно).

В научной литературе отсутствуют данные о наличии в биосинтезированном веществе перегруппированных стеролов. Однако, результаты наших исследований позволяют заключить, что они там присутствуют. Причем вероятно, что исходное ОВ, содержащее повышенные концентрации диастеролов, приурочено к глинистым толщам. Иными словами, повышенные значения геохимического показателя диа/рег, отражающие особенности литологического состава пород, связаны не с реакцией изомеризации регулярных стеранов в перегруппированные, а с живыми организмами, продуцирующими нефтяные углеводороды именно в глинистых толщах.

Учитывая вышеотмеченные противоречия в закономерностях распределения эпимеров и структурных изомеров стеранов состава C_{27} – C_{29} в нефтях, ОВ пород, растворимой части и продуктах термоллиза нерастворимой части биомассы прокариотов, можно предположить об отсутствии условий для протекания структурной изомеризации углеводородов в недрах. Представляется, что основными процессами, протекающими в природных условиях, являются процессы геометрической изомеризации и термического крекинга высокомолекулярных соединений, которые и отражают зрелость органического вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании закономерностей распределения углеводородов-биомаркеров (*n*-алканов, изопренанов, стеранов и терпанов) в нефтях, органическом веществе пород, прокариотах и продуктах термализации нерастворимой части биомассы прокариотов можно заключить, что относительное содержание диастеранов в нефтях и ОВ пород зависит от исходного органического вещества. В случае стеранов это означает то, что органическое вещество или нефть, генерированное сообществами бактерий, приуроченных к глинистым толщам, образует значительно больше диастеранов, по сравнению с сообществами бактерий, приуроченных к карбонатным толщам.

Также можно предположить, что основными процессами, протекающими при преобразовании нефтяных углеводородов в природных условиях, являются геометрическая изомеризация и термический крекинг высокомолекулярных соединений. Структурная изомеризация углеводородов в недрах, скорее всего, не происходит.

Коллектив авторов искренне благодарит научного редактора д.хим.н. В.Б. Полякова и рецензентов, давших достойную оценку материалам настоящей рукописи и оказавших неоценимую помощь в работе над текстом рукописи, сделавшей ее доступной для понимания широкого круга читателей журнала "Геохимия".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гордадзе Г.Н., Грунис Е.Б., Зонн М.С. (2001). Роль исследования углеводородов на молекулярном уровне в нефтяной геохимии. *Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений*. (11), 19-23.
- Гордадзе Г.Н. (2015) Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: РГУНиГ им. И.М. Губкина, 559 с.
- Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гируц М.В., Перевалова А.А., Кошелев В.Н. (2018) Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 1. Образование нефтяных углеводородов—биомаркеров из биомассы архей *Thermoplasma* sp. *Нефтехимия*. **58**(2), 135-139.
- Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гируц М.В., Гаянова А.А., Семенова Е.М., Кошелев В.Н. (2018а) Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 2. Образование нефтяных углеводородов—биомаркеров из биомассы бактерий *Geobacillus jurassicus*, выделенных из нефти. *Нефтехимия*. **58**(6), 657-664.
- Петров Ал.А. (1971) Химия нафтен. М.: Наука, 388 с.
- Петров Ал.А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука, 260 с.
- Юсупова А.А., Гируц М.В., Семенова Е.М., Гордадзе Г.Н. (2020) Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 3. Образование нефтяных углеводородов—биомаркеров из биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти. *Нефтехимия*. **60**(6), 755-764.
- Юсупова А.А., Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. (2021) Прокариоты как источник нефтяных углеводородов—биомаркеров. *ДРН. Науки о земле*. **497**(1), 30-36.
- Юсупова А.А., Гируц М.В., Вылекжанина Д.С., Семенова Е.М., Гордадзе Г.Н. (2022) Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 4. Образование нефтяных углеводородов—биомаркеров из биомассы бактерий *Halomonas titanicae*, выделенных из нефти Ромашкинского месторождения. *Нефтехимия*. **62**(2), 405-410.
- Connan J., Bouroulec J., Dessort D., Albrecht P. (1986) The microbial input in carbonate—anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach. *Org. Geochem.* **10**, 29-50.
- MacKenzie A.S., Disko U., Rullkotter J. (1983) Determination of hydrocarbon distributions in oils and sediment extracts by gas chromatography—high resolution mass spectrometry. *Organic Geochemistry*. **5**(2), 57-63.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) The Biomarker Guide, 2nd Edition. Vol. I. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Cambridge University Press, 471 p. Vol. II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History/Cambridge University Press, 679 p.
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M. (2017) Biomarker: Assessment of Thermal Maturity. In: White, W.M., Ed., *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*. Springer International Publishing AG.
- Rubinstein I., Sieskind O., Albrecht P. (1975) Rearranged steranes in a shale: occurrence and simulated formation. *J. Chem. Soc., Perkin Transaction I*, 1833-1836.
- Seifert W.K., Moldowan J.M. (1981) Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **45**, 783-794.
- Van Kaam-Peters H.M.E., Köstter J., Van der Gaast S.J., Dekker M., De Leeuw J.W., Sinninghe Damste J.S. (1998) The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **62**, 2923-2929.
- Waples D.W., Machihara T. (1990) Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration. *Bull. Can. Petrol. Geol.* **38**, 357.
- Waples D.W., Machihara T. (1991) Biomarkers for geologist — A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. In *AAPG Methods in Exploration Series 9*. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists, 91 p.