

УДК 550.8+553.9

DOI 10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art8

ХРОНОЛОГИЧЕСКАЯ СМЕНА БИОМАРКЕРОВ В ЗАЛЕЖАХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЭВОЛЮЦИОННОЕ РАЗВИТИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ ПОДЗЕМНОЙ БИОСФЕРЫ

Чудецкий М.Ю.

Институт проблем нефти и газа РАН

E-mail: chudetsky@mail.ru

Аннотация. Реконструкция геофлюидотрофного микробиоценоза по хемофоссилиям позволяет выявить эволюцию микроорганизмов подземной биосферы. Нефти A^2 , обогащенные линейными изопреноидами, характерны для мезо-кайнозойских резервуаров. В залежах докембрийских и раннепалеозойских пород Восточной Сибири обогащение нефтей линейными изопреноидами сочетается с обогащением их 12-, 13-монометилалканами. Учитывая эту закономерность, можно предположить, что 12-, 13-монометилалканы являются биомаркерами древних флюидотрофных экстремофильных бактерий. Вероятно, докембрийские термофильные глубинные микробиальные сообщества включали и флюидотрофные археи, и флюидотрофные бактерии. В мезо-кайнозойскую эру параллельно с широким развитием и увеличением глубины осадочных бассейнов происходила монополизация нижних этажей подземной биосферы микробиоценозами, состоящими исключительно из гипертермофильных и барофильных микроорганизмов-архей.

Ключевые слова: микробиальные сообщества, подземная биосфера, биомаркеры, эволюция, хемофоссилии, флюидотрофы, дегазация, биотрансформация, флюиды, осадочные бассейны, анаэробные микроорганизмы.

CHRONOLOGICAL CHANGE OF BIOMARKERS IN HYDROCARBON DEPOSITS AND EVOLUTIONAL DEVELOPMENT OF THE MICROORGANISMS OF SUBSURFACE BIOSPHERE

Chudetsky M.Yu.

Oil and Gas Research Institute RAS

E-mail: chudetsky@mail.ru

Abstract. The reconstruction of geofluidotrophic microbiocenosis thanks to chemofossils allows to identify the evolution of microorganisms in the underground biosphere. Oil A^2 enrichment with linear isoprenoids is typical for Meso-Cenozoic reservoirs. In the deposits

of Precambrian rocks of Eastern Siberia, the enrichment of oils with linear isoprenoids is combined with the enrichment of oils with 12-, 13-monomethyl-branched alkanes. Considering this regularity, it is possible to assume that 12-, 13-monomethylalkane are biomarkers of ancient fluidotrophic extremophilic bacteria. Probably Precambrian deep thermophilic microbial communities included fluidotrophic Archaea and fluidotrophic Bacteria. In the Meso-Cenozoic Era, in parallel with the expansion and deepening of the role of sedimentary basins, the lower floors of the underground biosphere were monopolized by microbiocenoses consisting exclusively of hyperthermophilic and barophilic microorganisms-archaea.

Keywords: microbial communities, subsurface biosphere, biomarkers, evolution, chemofossils, fluidotrophs, degassing, biotransformation, fluids, sedimentary basins, anaerobic microorganisms.

Реконструкция геофлюидотрофного микробиоценоза по хемотрассильям предлагает новые подходы к выявлению микробиальной эволюции микроорганизмов подземной биосферы. Классическая палеонтология реконструирует этапы эволюции животного и растительного мира по скелетным и углистым остаткам организмов (фоссилиям). Палеонтологи умеют по отпечаткам мягкого тела организма на камне видеть особенности живого существа. Для палеонтологии древних бактерий роль скелетов выполняют стойкие молекулы (большой частью это липиды), а роль отпечатков – смещение изотопных соотношений углерода, водорода, азота и других биоэлементов. Если для палеонтологии особенно значимы остатки организмов, строго приуроченные к геологическим эпохам, – руководящие ископаемые, то для биохимической палеонтологии важное значение имеют биомаркеры, также строго хронологически приуроченные к определенным геологическим периодам. Биологическая интерпретация одного из таких биомаркеров (12-, 13-монометилалканов) будет рассмотрена ниже.

Нефти А² (по классификации А.А. Петрова) характерны для мезо-кайнозойских резервуаров. Как свидетельствуют линейные изопреноидные биомаркеры, геохимическую специфику этих нефтей обусловило подземное флюидотрофное сообщество микроорганизмов-архей. Возникает вопрос: какие следы могло оставить подобное флюидотрофное сообщество микроорганизмов в более древних породах? В залежах докембрийских и раннепалеозойских пород Восточной Сибири и Омана обогащение

нефтей линейными изопреноидами сочетается с повышенным содержанием 12-, 13-монометилалканов. Эти монометилалканы известны как докембрийские, иногда они предположительно приписывались сине-зеленым водорослям. Учитывая сочетание 12-, 13-монометилалканов с линейными изопреноидами, можно предположить, что они являются биомаркерами подземных флюидотрофных экстремофильных бактерий. Вероятно, подземная биосфера в докембрии состояла не только из микроорганизмов-архей: вместе с археями находились и термофильные бактерии. Процесс эволюции подземной биосферы заключался в том, что в мезо-кайнозойскую эру, параллельно с расширением роли и увеличением глубины осадочных бассейнов, нижние ее этажи были монополизированы сообществом, состоящим исключительно из гипертермофильных и барофильных микроорганизмов-архей.

Докембрийские биомаркеры 12-, 13-монометилалканы (рис. 1) были впервые открыты российскими геохимиками (а если точнее, то О.А. Арефьевым) в нефтях Восточной Сибири в 1978 году [1].

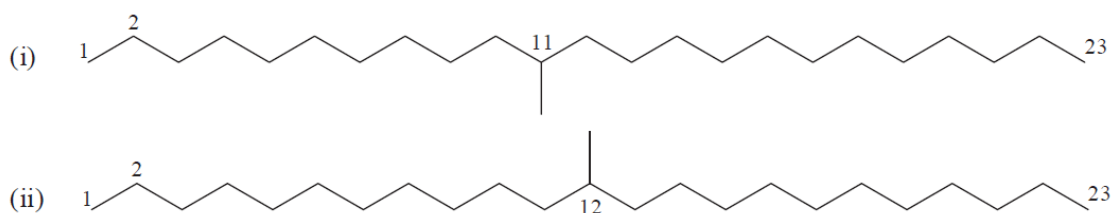


Рис. 1. 12-, 13-монометилалканы

Молекулярная структура (i) 11-монометилтрикозана и (ii) 12-монометилтрикозана, данные серии гомологичных соединений C_{20-30} обычно в России называют 12-, 13-монометилалканами и докембрийскими биомаркерами, в англоязычной литературе приняты названия X-пики и mid-chain branched methylalkanes «срединноцепочноразветвленные метилалканы»

В 1984 году А.А. Петровым в монографии была предложена первая предварительная интерпретация происхождения этих хемотрассов [2]. Основываясь на присутствии двух параллельных рядов, он предположил, что родоначальной молекулой была циклопропанкарбоновая кислота состава C_{25} , а именно 12-, 13-метилтетракозановая, а первичные превращения этой кислоты в осадках приводили к возникновению двух параллельных гомологических рядов монометильных алканов, как показано на схеме (рис. 2):

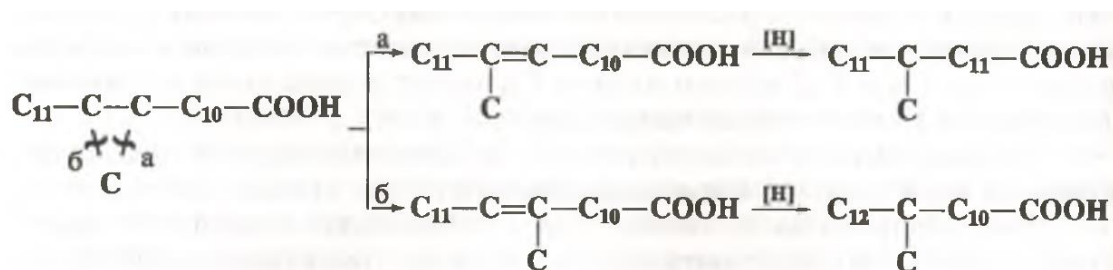


Рис. 2. Механизм образования 12-, 13-монометилалканов из циклопропанкарбоновой кислоты: одно соединение порождает две параллельные серии гомологов

Этот взгляд на происхождение рассматриваемых биомаркеров сохраняется в российских учебниках и по настоящее время. В частности, лучший из них – «Органическая геохимия углеводородов» (2012–2013) [3] дословно цитирует монографию А.А. Петрова. В такой, казалось бы, консервативности – как мы увидим далее – заключается определенное достоинство. Свою интерпретацию А.А. Петров сопроводил откровенными и самокритичными комментариями. Он признавал, что слабость его реконструкции обусловлена тем, что биосинтез циклопропанкарбоновой кислоты не был тогда известен ни в одном живом организме, не найден он в живой природе и поныне. Однако реконструкция А.А. Петрова предполагала в качестве возможных организмов-продуцентов группу циклопропансинтезирующих бактерий. Эти микроорганизмы – большей частью анаэробные бактерии бродильщики, широко распространенные симбионты протеобактерий. Их присутствие не могло служить строгим биоиндикаторным критерием и, соответственно, не порождало ложных заключений; а в итоге реконструкция А.А. Петрова оказалась весьма близка к современным представлениям.

Одиннадцать лет спустя (1987) серия таких же биомаркеров была открыта в докембрийских нефтях Омана [4], что породило целую эстафету зарубежных интерпретаций и переинтерпретаций. Первым названием серии было «X-peaks», затем за ними закрепилось название «mid-chainbranched methylalkanes» «срединно-цепочноразветвленные метилалканы».

В 1990 году ряд гомологических серий монометилалканов и диметилалканов был открыт в цианобактериальных матах из горячих источников [5]. Возникли представления о том, что за докембрийские монометилалканы ответственны те же цианобактерии, что ныне живут в горячих источниках, а в протерозое строили докембрийские строматолиты. Десятилетие потребовалось для изучения метилалканов, которые синтезируются в

различных цианобактериях и других прокариотах [6]. В итоге стало понятно, что для цианобактерий свойственны серии с метильными разветвителями по краям молекул (4-, 7-) или еще (4-) с другого конца молекулы, но не 12-, 13-монометилалканы. В результате этих исследований были достигнуты большие успехи в понимании механизмов биохимии биосинтеза липидов у бактерий и архей. В частности, были поняты химические механизмы метилирования молекул, механизмы, наращивающие молекулы, а также механизмы, состыковывающие крупные молекулы липидов (рис. 3).

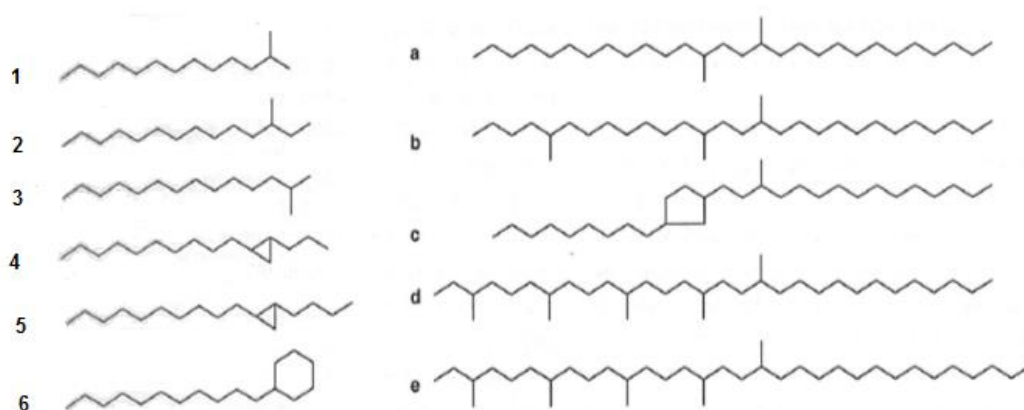


Рис. 3. Липиды, слагающие половину мембраны клеток микроорганизмов (*левый столбик*: 1, 2, 3, 4, 5, 6), и липиды, синтезированные из двух пронизывающих мембрану молекул предшественников (*правый столбик*: a, b, c, d, e). Соединения (a, b, c, d, e) несвойственны цианобактериям. Соединения (a, b) похожи на 12-, 13-монометилалканы, но имеют большее количество метильных разветвителей (по материалам [6])

Стало понятно, что срединноцепочноразветвленные метилалканы, скорее всего, являются продуктами синтеза по механизму соединения двух крупных молекул, аналогичному образованию двойных липидов у архей (рис. 4) [7].

Полученные зарубежными биохимиками и геохимиками результаты [7, 8] оказались сопоставимыми с гипотезой, предложенной автором в диссертации (рис. 5) и опубликованной в работах [9–12].

Соединения линейного липида с монометилированным по предпоследнему атому углерода (*изо*-липиды) могут порождать серию срединноцепочноразветвленных метилалканов (рис. 6). Было не совсем ясно, как создать параллельную гомологическую серию для соседнего (*виц*-) атома углерода. В предложенном в дальнейшем химическом механизме образовывались две серии монометилалканов, отстоящие друг от друга на два атома углерода.

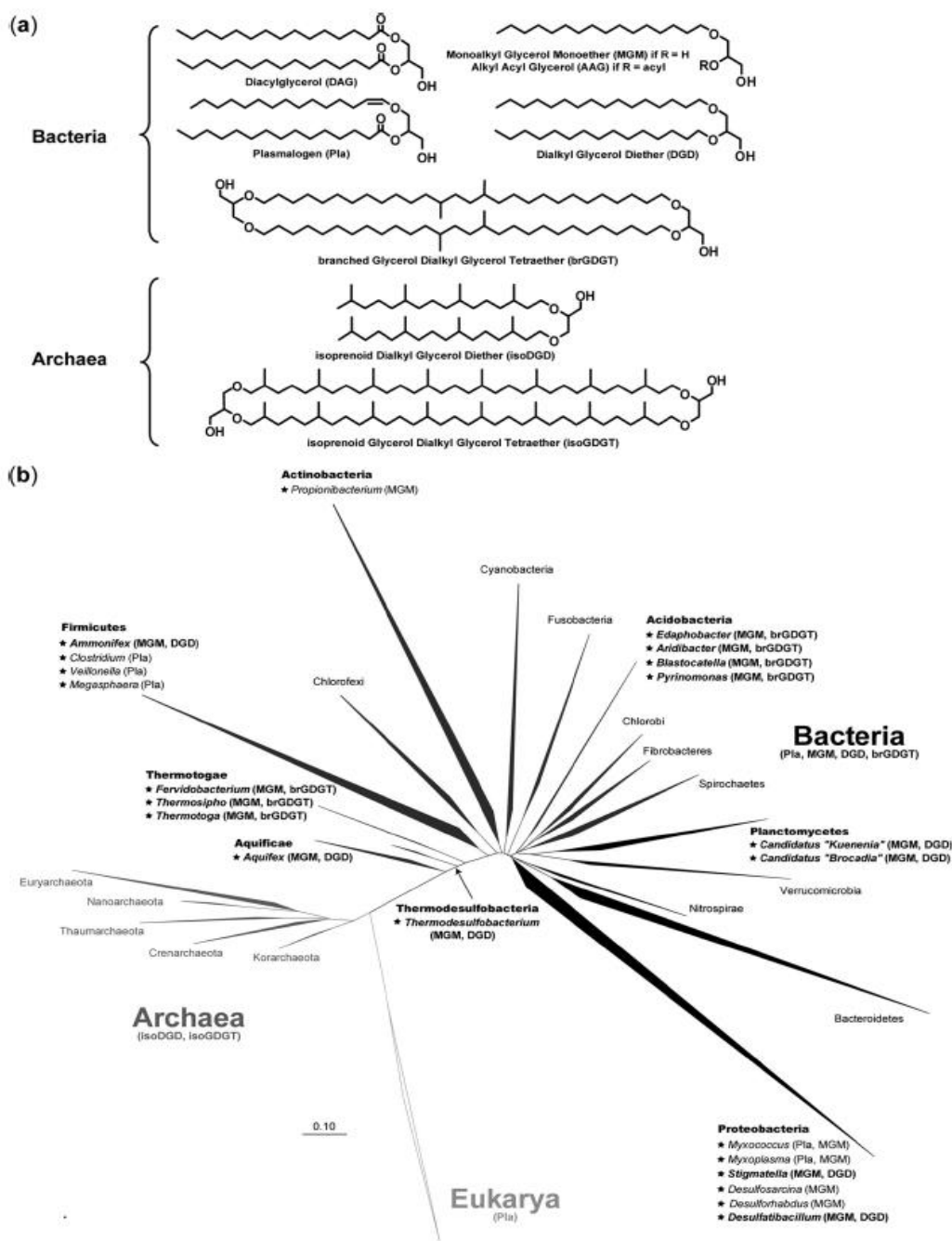


Рис. 4. Мембранные липиды, синтезируемые в различных таксонах микроорганизмов [5]: а – липиды, синтезируемые бактериями (Bacteria), *вверху фрагмента* – липиды, слагающие половину мембраны клеток микроорганизмов, *внизу фрагмента* – липид, синтезированный из двух молекул, пронизывающих мембрану, а также липиды, синтезируемые археями (Archaea), где *вверху фрагмента* – липиды, слагающие половину мембраны клеток микроорганизмов, *внизу фрагмента* – липид, синтезированный из двух молекул, пронизывающих мембрану; б – филогенетическое древо микроорганизмов, построенное по генетическим данным с указанием синтезируемых в разных таксонах липидов

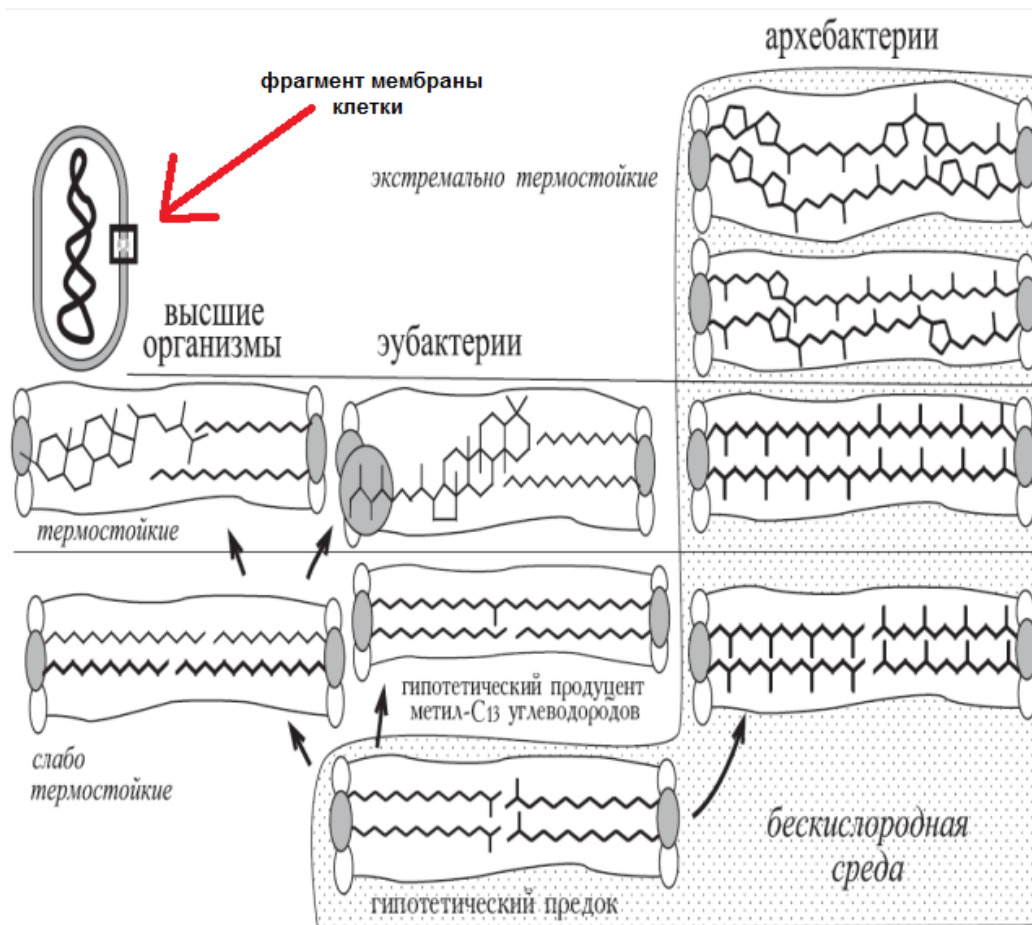


Рис. 5. Пути эволюции мембранных липидов (черные стрелки), формирующие мембраны клетки (красная стрелка) у архебактерий, эубактерий и высших организмов. Показан гипотетический продуцент 13-мометилалкана, синтезированный при асимметричном сопряжении неразветвленного липида и изометилразветвленного липида

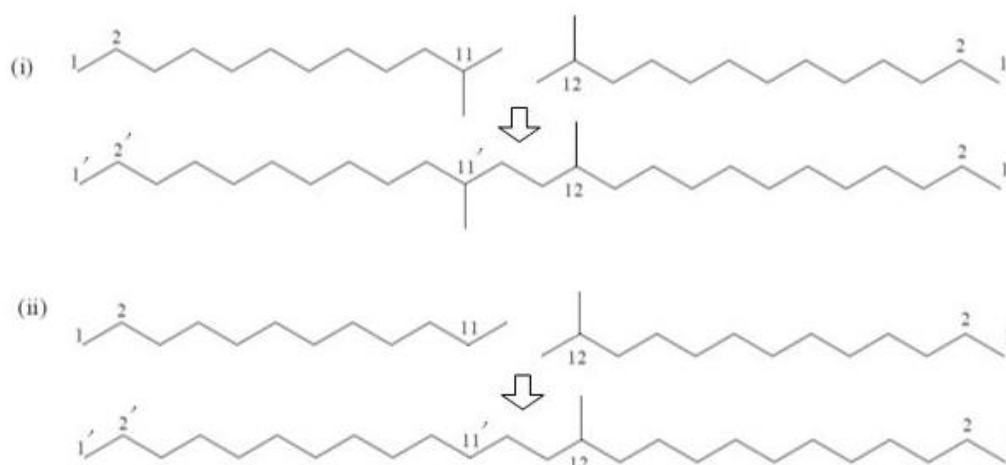


Рис. 6. Пути сопряжения мембранных липидов у микроорганизмов с образованием серии диметилалканов (i) и при асимметричном сопряжении двух параллельных серий монометилалканов, чьи радикалы отстоят на два атома углерода друг от друга. Показано образование 12-мометилалкана (ii). Такие серии липидов характерны для Acidobacteria

В современных зарубежных работах [8] были изучены липиды группы бактерий *Thermotogales*. Авторы предполагают, что у этих бактерий липиды состыковывались иначе, чем у бактерий *Acidobacteria* (рис. 7). При асимметричном сопряжении такой химический механизм мог порождать две параллельные серии метилалканов, отстоящие друг от друга на один атом (рис. 8), и мог быть генератором 12-, 13-монометилалканов.

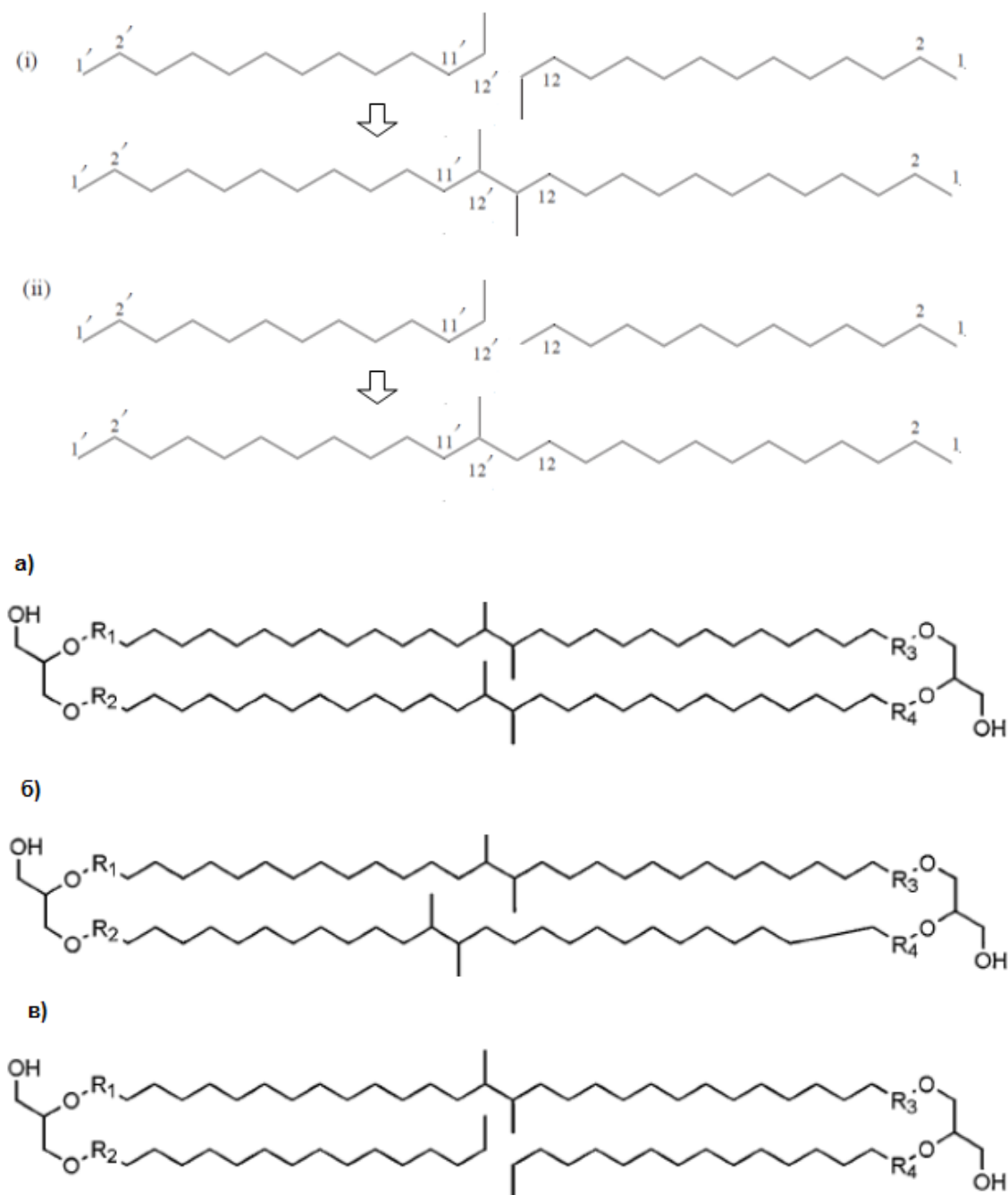


Рис. 7. Пути сопряжения мембранных липидов у микроорганизмов *Thermotogales*:
а – равные состыкованные липиды; б – неравные состыкованные липиды;
в – несостыкованные липиды (по материалам [8])

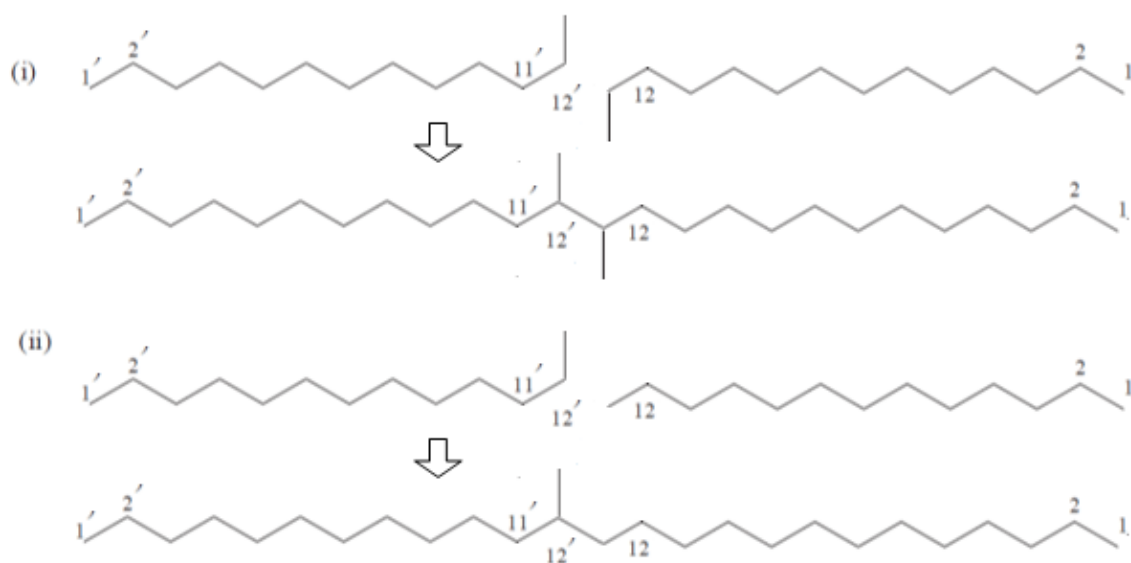


Рис. 8. Пути сопряжения мембранных липидов у микроорганизмов *Thermotogales* с образованием серии диметилалканов (i), а также при асимметричном сопряжении параллельной серии 12-монометилалканов и, аналогично, 13-монометилалканов. Показано образование 12-монометилалкана (ii)

Если предположения автора верны, то генезис 12-, 13-монометилалканов можно считать реконструированным: это следы проживания гипертермофильных бактерий флюидотрофов *Thermotogales*, причем в докембрии они проживали совместно с археями на самых нижних этажах подземной биосферы. Новосибирские геохимики называют 12-, 13-монометилалканы «визитными карточками» нефтей Восточной Сибири [13–15]. Если интерпретация этих монометилалканов подтвердится, то основные справочники [16] и учебники потребуются дополнять новыми данными. С геохимических позиций гипотеза представляется весьма убедительной. Несмотря на то, что в мембранах указанных бактерий найдены очень близкие соединения и вероятен асимметрично-сопряженный синтез собственно 12-, 13-монометилалканов, рассматриваемой гипотезе пока недостает прямых биохимических доказательств. Строгим доказательством будет обнаружение биохимики в микроорганизмах точно таких же соединений, как в породах. Такие случаи уже не раз происходили с другими биомаркерами. Так, известно выражение «случай целаканта», указывающее на реальное событие, когда окаменелости рыбы целакант были сначала открыты палеонтологами и лишь после этого сама рыба была поймана зоологами.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Энергетика, динамика и дегазация Земли, теоретические и экспериментальные основы

инновационных сейсмоакустических технологий исследования геологической среды и контроля за объектами нефтегазодобычи», № АААА-А16-116021510125-7).

ЛИТЕРАТУРА

1. Макушина В.М., Арефьев О.А., Забродина М.Н., Петров Ал.А. Новые реликтовые алканы нефтей // Нефтехимия. 1978. Т. 18, № 6. С. 847–853.
2. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
3. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Органическая геохимия углеводородов. Кн. 1. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2012. 392 с.
4. Grantham P.J., Lijmbach G.W.M., Posthuma J., Hughes Clarke M.W., Willink R.J. Origin of crude oils in Oman // J. Petrol. Geol. 1987. Vol. 11. P. 61–80.
5. Shiea J., Brassell S.C., Ward D.M. Mid-chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats: A direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments? // Org. Geochem. 1990. Vol. 15, No. 3. P. 223–231.
6. Köster J., Volkman J.K., Rullkötter J., Scholz-Böttcher B.M., Rethmeier J., Fischer U. Mono-, di- and trimethyl-branched alkanes in cultures of the filamentous cyanobacterium *Calothrixscopulorum* // Org. Geochem. 1999. Vol. 30. P. 1367–1379.
7. Grossi V., Mollex D., Vinçon-Laugier A., Hakil F., Pacton M., Cravo-Laureau C. Mono- and dialkyl glycerol ether lipids in anaerobic Bacteria: biosynthetic insights from the mesophilic sulfate reducer *Desulfatibacillumalkenivorans* PF2803T // Appl. Environ. Microbiol. 2015. Vol. 81. P. 3157–3168.
8. Sinninghe-Damste J.S., Rijpstra W.I., Hopmans E.C., Schouten S., Balk M., Stams A.J. Structural characterization of diabolic acid-based tetraester, tetraether and mixed ether/ester, membrane-spanning lipids of bacteria from the order Thermotogales // Arch. Microbiol. 2007. Vol. 188. P. 629–641.
9. Чудецкий М.Ю. Микробный генезис изопреноидных хемофоссилий – ключ к расшифровке полигенности и вертикальной зональности нефтей // Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений. М., 2002. С. 152–170.
10. Чудецкий М.Ю. Три этажа подземной биосферы и соответствующие им три типа тафоценоза хемофоссилий в нефтях // Генезис нефти и газа. М., 2003. С. 383–385.
11. Чудецкий М.Ю. Биотрансформация углеводородных флюидов микроорганизмами подземной биосферы // Материалы конференции «Нетрадиционные

ресурсы углеводородов: распространение, генезис, прогнозы, перспективы разработки», Москва, ИПНГ РАН, 12–14 нояб. 2013 г. М., 2013. С. 159–161.

12. *Dibrova D.V., Chudetsky M.Y., Galperin M.Y., Mulkidjanian A.Y.* The role of energy in the emergence of biology from chemistry origins of life and evolution of biospheres // J. Inter. Astrobiol. Soc. 2012. Vol. 42, No. 5. P. 459–468.

13. *Каширцев В.А.* Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск: ЯФ Изд-ва СОРАН, 2003. 159 с.

14. *Конторович А.Э., Борисова Л.С., Тимошина И.Д.* Геохимия углеводородов и гетероциклических соединений битумов Гаженской зоны нефтенакопления (Сибирская платформа) // Геология нефти и газа. 2007. № 1. С. 52–58.

15. *Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Можегова С.В.* Генерационные характеристики ОВ и распределение биомаркеров в битумоидах нефтематеринских пород рифея, венда и кембрия Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 5/6. С. 953–961.

16. *Peters K.E., Moldowan J.M.* The biomarker guide interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Englewood, NJ: Prentice Hall, 1993. 320 p.