

Биосинтез хемофосфилий бактериями в нефтяных залежах и биомаркерные индикаторы

М.Ю. Чудецкий

Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва
E-mail: chudetsky@mail.ru

Аннотация. В работе проведен анализ источников появления в нефтяных резервуарах биомаркеров, относимых к тетрациклическим и пентациклическим изопреноидам. Эти молекулы широко известны и традиционно используются как показатели зрелости нефти, однако, представления об организмах – продуцентах этих молекул остаются спорными. Взгляд на эти биомаркеры в свете современных достижений микробиологии указывает на то, что часть молекул была синтезирована организмами подземной биосферы непосредственно в залежах. Такая интерпретация заставляет переосмыслить и по-новому оценить геохимические показатели, которые считаются неинформативными и часто игнорируются.

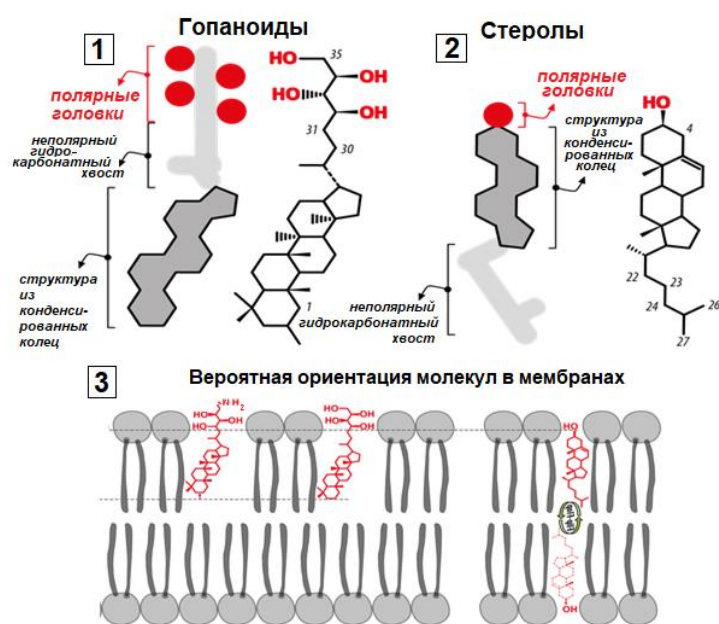
Ключевые слова: гопаны, стераны, сквален-гопанциклаза, клеточные мембраны, микроорганизмы, биомаркеры, хемофосфилии, нефти.

Для цитирования: Чудецкий М.Ю. Биосинтез хемофосфилий бактериями в нефтяных залежах и биомаркерные индикаторы // Актуальные проблемы нефти и газа. 2021. Вып. 1(32). С. 58–69. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2021-32.art5>

В статье рассмотрены известные в нефтяной геохимии молекулы-биомаркеры: стераны и гопаны. Их использование для определения коэффициентов зрелости органического вещества – стандартная геохимическая процедура. Эти биомаркеры несут информацию о микробиологических процессах, происходящих в природных нефтяных резервуарах в недрах Земли. Получение такой информации стало возможным благодаря открытиям, которые были сделаны в последние десятилетия в природоведческой микробиологии и биохимической эволюции микроорганизмов и привели к переосмыслению первоначальных, упрощенных, представлений о природе и источниках молекул-биомаркеров.

Организмы, синтезирующие гопаны и стераны, и участие этих молекул в упрочнении клеточных мембран

Гопаноиды являются подклассом тритерпеноидов с общим гопановым углеводородным скелетом. Это семейство пентациклических молекул, основными представителями которого являются гопены, гопанол и гомологи гопана с дополнительными функциональными группами, присоединенными к С30 атому углерода (бактериогопанполиолы) или гомологи с дополнительными группами, присоединенными к А кольцу, а также с некоторыми удаленными или перегруппированными метильными радикалами (рис. 1).



1 Структура бактериогопантетрола с гидрофильным участком гидрокарбонатного «хвоста» и липофильной структурой из конденсированных колец

2 Структура стерола с гидрофильной полярной головкой на конце структуры из конденсированных колец и липофильным гидрокарбонатным «хвостом»

3 Положение и ориентация гопаноидных молекул (17β(Н),21β(Н)-35-амино-32,33,34-бактериогопантетрола и 17β(Н),21β(Н)-бактериогопан-32,33,34,35-тетрола) и стероидных молекул в мембранах прокариот (слева) и эукариот (справа) соответственно

Рис. 1. Сопоставление молекулярной структуры и роли гопаноидных и стероидных молекул в укреплении плазматической мембраны клеток ([1], с дополнениями)

После открытия первых представителей гопана в смоле покрытосеменных гопаноиды были обнаружены в нефтяных углеводородах и органическом веществе осадочных пород. В дальнейшем биохимии находили гопаноиды в малых количествах в целом ряде неродственных организмов: в папоротниках, в мохообразных, в одноклеточных организмах, в лишайниках, наконец, в тропических деревьях и в некоторых грибах [2]. Большинство перечисленных организмов плохо подходило на роль источников нефтяных гопаноидов, и несколько десятилетий гопаны даже называли «биомаркеры-сироты», подчеркивая неизвестность организмов-продуцентов. Несмотря на биохимическую неясность, эти хемофоссилии нашли широкое применение в нефтехимии, поскольку гопаноиды имеют стабильные полициклические структуры, которые

хорошо сохраняются в нефтяных резервуарах, сланцах и осадочных породах. Оказалось, что можно интерпретировать диагенетические и катагенетические модификации этих молекул как индикаторы зрелости органического вещества. Гопаноиды из нефтяных залежей на современном этапе изучения интерпретируются как остатки микроорганизмов, за исключением группы архей. Внутри супертаксона бактерий способность к синтезу гопаноидов распространена таксономически бессистемно: это отдельные виды альфа- и единичные бета-, гамма- и дельта-грамотрицательные бактерии; а также некоторые фирмикуты и актиномицеты – грамположительные бактерии; в дополнение к этому – некоторые цианобактерии, планктомицеты и ацидобактерии. Заметим, что все микроорганизмы «гопаноидопродуценты», как правило, адаптированы к усилению прочности клеточных мембран.

Для геохимических реконструкций и эволюционной биохимии важно, что гопаноиды не обнаружены и, вероятно, не могут синтезироваться у микроорганизмов архей (архебактерий). Более того, у архей не найдены и гены, схожие со сквален-гопенциклазами, необходимые для синтеза белков-ферментов, которые могли бы осуществлять стадию полициклизации изопреноидов, приводящую к синтезу гопанов. Эта закономерность, по-видимому, отражает глубокую биохимическую дифференциацию организмов. Археи, в отличие от бактерий, укрепляют клеточные мембраны за счет линейных цепочечных, а не полициклических изопреноидов; причем система липидов, синтезируемая археями, имеет функциональные параллелизмы, но биохимически строится на своем особом – линейноизопреноидном принципе, отличном от бактерий [3].

Поскольку гопаноиды изменяют свойства плазматической клеточной мембраны у бактерий, понять их роль в организмах помогает сравнение с лучше изученными стеролами (например, холестерином) [4] (см. рис. 1). Стероиды регулируют текучесть мембран и выполняют многообразные структурные функции у эукариотических организмов. Есть у стероидов эукариот и функции, не свойственные прокариотическим организмам, такие как переваривание жиров и образование половых гормонов. Циклогексановые кольца в гопаноидах имеют конформации стул-стул-стул-стул-стул – по сравнению со стеринами, которые имеют конформации стул-лодка-стул-лодка-открытая [5]. Разные конформации молекул не влияют на то, что и гопаноиды, и стеринны в итоге образуют плоские, жесткие и гидрофобные кольцевые структуры с длиной, равной половине

толщины липидного бислоя мембраны. Молекулы у гопаноидов и у стериннов являются амфифильными. Гомогопантетрол располагается в мембранах в перевернутом, относительно стерола, положении, но это не изменяет роли гопанов – они, также как и стеролы, увеличивают жесткость мембран и снижают их проницаемость (см. рис. 1). В целом оба типа соединений модулируют текучесть и проницаемость фосфолипидных клеточных мембран, поэтому гопаноиды иногда называют функциональными аналогами стеролов. Благодаря тому, что эти молекулы имеют жесткие кольцевые структуры, повышение концентрации как гопаноидов, так и стероидов в мембранах клеток приводит к сходному эффекту – оно обеспечивает стабильность мембран при высокой химической агрессивности среды и экстремальной кислотности.

Экологические и физиологические адаптации к химической стойкости присущи и высшим организмам – эукариотам, и низшим – прокариотам. Специфичность прокариот состоит в том, что они могут обитать и в вулканических системах, и в недрах Земли. В этих местообитаниях микроорганизмы вынуждены адаптировать свои клетки к термическим напряжениям, что, так же как и адаптация к химическому воздействию, может быть достигнуто синтезом гопанов. Повышенная концентрация гопанов в мембранных липидах увеличивает структурный порядок при температурах выше температуры фазового перехода обычных фосфолипидных мембран из жирных кислот [5].

Участвуют гопаноиды и в ряде специфических адаптаций прокариот, требующих укрепления химической прочности мембран наряду с термостойкостью, в том числе относительно эволюционно более поздних.

У бактерий *Zymomonas mobilis*, известных биокатализаторов спиртового брожения, которые в производстве текилы по синтезу этанола превосходят биокатализаторы дрожжей, гопаиноиды позволяют адаптировать плазматическую мембрану к накоплению этанола и к колебаниям температуры, которые модулируют работу мембраны. При этом количество гопаиноидов в мембранах *Zymomonas mobilis* достигает рекордной 50% концентрации относительно других липидов [6].

Биосинтез гопаиноидов, осуществляемый сквален-гопенциклазой

Биосинтез гопаиноидов, который осуществляется сквален-гопенциклазой, отличается от синтеза стеранов, синтезируемых оксидоскваленциклазой, тем, что биосинтез гопаиноидов не нуждается в кислороде.

Сквален-гопенциклаза представляет собой прокариотический фермент из суперсемейства терпенциклаз. Этот фермент катализирует взаимное превращение ациклической молекулы сквалена в пентациклические тритерпены гопен и гопаинол. Повышенная активность сквален-гопенциклазы зафиксирована у некоторых бактерий при их присутствии в горячей или кислой среде.

Сквален-гопенциклаза обнаружена в различных таксонах прокариот, но наиболее легко выделяется из термофильной бактерии *Alicyclobacillus acidocaldarius* [7]. Благодаря тому, что в последнее десятилетие этот фермент удалось выделить и определить его объемную структуру методами рентгеновской кристаллографии, а также изучить функционирование мутантных гомологов, был расшифрован молекулярный

механизм его действия – каталитического превращения ациклической молекулы сквалена в пентациклические тритерпены гопена и гопаинола.

Сквален-гопенциклаза представляет собой связанный с мембраной белок 70–75 кДа, состоящий из 631 аминокислотных остатков [8]. Вторичная структура этого белка представляет собой несколько плотно упакованных α -цепей и семь нетандемных повторов. Четвертичная структура этого белка описывается как монотопный гомодимер. Активный центр сквален-гопенциклазы расположен в центральной полости белковой молекулы – в области, прилегающей к мембране, причем субстрат получает доступ в активный центр циклазы через неполярный (липофильный) канал. Активный центр окружен ароматическими остатками аминокислот, которые образуют геометрически соответствующую полость для молекулы сквалена, с учетом того, что эта молекула предварительно сворачивается в функциональную конформацию (рис. 2) и в этом пространстве осуществляется заданный фолдинг.

Биосинтез гопена начинается с циклизации сквалена до конфигурации кресла. Реакционный центр фермента, откуда начинается циклизация, включает пару остатков аспартата и гистидина – для инициирования циклизации путем стартового протонирования атома С3 [7]. Стартовое протонирование С3 вызывает образование каскада промежуточных карбокатионов, как показано на рис. 2 (фрагменты 4 и 5), с передвижением протона с одного конца молекулы на другой и финальным депротонированием атома С29. Сквален-гопенциклаза может быть инактивирована мутацией стартовых каталитических аспартатов [7].

Формирование скелета гопена – одна из самых сложных одностадийных реакций в биохимии. За один этап разрываются или

образуются 13 ковалентных связей, устанавливается 9 хиральных центров и образуется 5 колец.

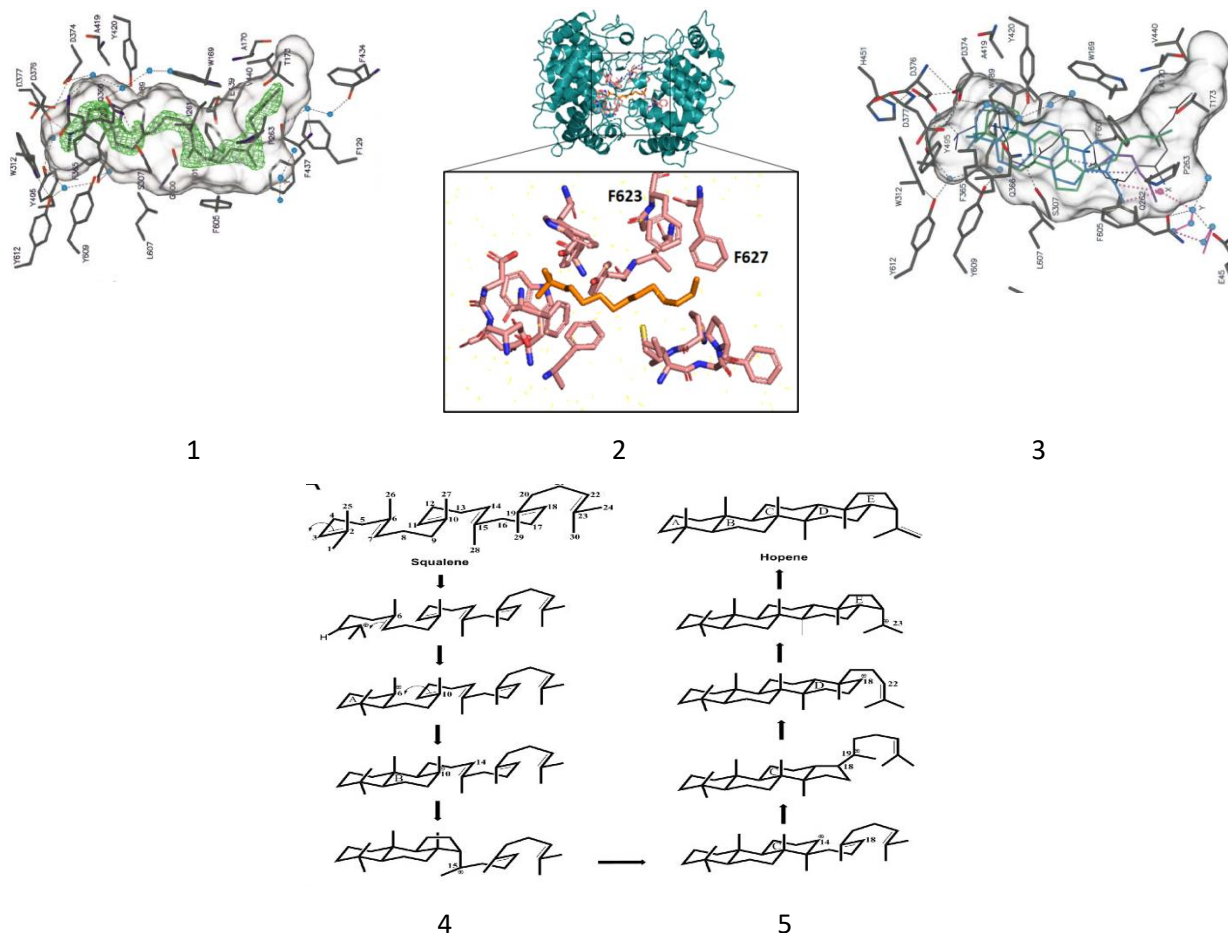


Рис. 2. Общий механизм реакции полициклизации, осуществляемой сквален-гопанциклазой, выделенной из бактерии *Alicyclobacillus acidocaldarius* [8] и каскад структурных этапов перехода продуктов циклизации сквалена в гопен [7]

- 1 – активный центр фермента сквален-гопанциклазы с полостью, соответствующей конформации молекулы сквалена, окруженной ароматическими циклами аминокислот;
- 2 – общий вид фермента сквален-гопанциклазы с расположенным в нем скваленом (оранжевая цепь);
- 3 – полость активного центра сквален-гопанциклазы при завершении полициклизации сквалена;
- 4 – четыре стадии циклизации с образованием трициклической молекулы (второе замыкание кольца дает кольцо **B**, за которым следует третий цикл циклизации с образованием кольца **C** с 5-ю атомами углерода в результате замыкания Марковникова);
- 5 – завершающие пять стадий циклизации с образованием из трициклической молекулы пятициклической молекулы гопена (после расширения кольца до кольца **C** с 6-ю атомами углерода термодинамически предпочтительное кольцо **D** с 5-ю атомами углерода образуется и также превращается в кольцо с 6-ю атомами углерода; последнее замыкание кольца дает окончательную кольцевую систему 6-6-6-6-5, и, в финале, двойная связь гопена вводится во время последней реакции депротонирования).

Гопенциклаза является эволюционным родоначальником многих классов эукариотических и прокариотических циклаз стеролов. Ферментативный механизм сквален-гопенциклаза очень похож на ферментативный механизм оксидоскваленциклаза эукариотических организмов. Принципиальным отличием более эволюционно продвинутых оксидоскваленциклаз является то, что в оксидоскваленциклазах исходным реагентом является не сквален, а 2-, 3-оксидосквален, для синтеза которого необходим кислород [7]. Все оксидоскваленциклазы, следовательно, нуждаются в кислороде для своих реакций.

Возникновение оксидоскваленциклаза – эволюционный шаг, демонстрирующий гораздо более позднее событие, когда атмосфера начала накапливать кислород и стало возможным использовать сильные окислители в метаболических процессах. В филогенетических линиях растений и животных оксидоскваленциклазы имели независимое развитие и свои отличительные особенности. Сквален-гопенциклаза функционирует в гипоксической среде, что предполагает гораздо более раннее ее появление в эволюции организмов, еще в докислородную эпоху.

**Бескислородный синтез
гопана и бактерии,
синтезирующие гопаны
и обитающие в нефтяных
залежах**

Следует отметить, что около 10% секвенированных бактериальных геномов имеют ген *shc*, кодирующий сквален-гопанциклазу, и предположительно все эти микроорганизмы потенциально могут

производить гопаноиды [9]. Гопаноиды, как было продемонстрировано выше, играют важные структурные роли в плазматической мембране микроорганизмов и могут позволить некоторым микроорганизмам адаптироваться к экстремальным условиям, причем масштабы синтеза гопаноидов микроорганизмами в этих случаях весьма значительны и могут вносить существенный вклад в их биомассу и, соответственно, в некротическую массу, поступающую в окружающую среду и превращаясь в хемифоссилии.

Вышеизложенные данные эволюционной биохимии прямо указывают на то, что для синтеза гопаноидов не требуется присутствия кислорода и процесс синтеза гопана вполне может протекать в анаэробных условиях. Однако исторически сложилось так, что гопаны всегда рассматривали в тесной связи со стеранами, и, следовательно, по аналогии полагали, что для биосинтеза гопанов, как и стеранов, необходим кислород. Положение стало меняться в процессе секвенирования геномов бактерий. В работе [10] было показано, что у анаэробных дельта-протеобактерий *Geobacter serreducens*, *Geobacter sulfurireducens*, *Geobacter metallireducens*, у альфа-протеобактерий *Magnetospirillum magnetotacticum*, а также у некоторых *Planctomycetes* имеются соответствующие гены *shc* для биосинтеза гопаноидов, причем это микроорганизмы, которые характерны для подземных микробных сообществ. Для *Geobacter serreducens* были произведены модельные эксперименты, которые показали, что в анаэробных условиях гопаны синтезируются этими бактериями в искусственной анаэробной среде [10].

Примером зафиксированного биосинтеза гопанов бактериями непосредственно в природном подземном местообитании в резервуарах нефтяной залежи является результат исследования, проведенного на месторождении Эмерауд на шельфе Конго [11]. Для этого месторождения характерны тяжелые вязкие нефти, находящиеся в верхнемеловых породах. В бескислородных подошвенных водах этого месторождения под нефтяными залежами зафиксировано развитие дельта-протеобактерий *Desulfovibrio bastinii*, окисляющих углеводороды нефти с потреблением сульфатов и выделением сульфидов. У бактерии *Desulfovibrio bastinii* клеточная мембрана содержит синтезированные ею бактериогопанполиолы, включая $17\beta(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -бактериогопан-32,33,34,35-тетрол и $17\beta(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -35-аминобактериогопантетрол, которые, теряя функциональные группы, смешиваются с нефтяными углеводородами [11]. Интересно, что родственные бактерии того же рода *Desulfovibrio*, но характерные для других местообитаний (*D. halophilus* из озер Синая, *D. vulgaris Hildenborough* и *D. africanus* из морских осадков), гопанов не синтезируют.

Российскими исследователями эти нефтяные полициклические углеводороды подробно анализировались с позиций биodeградации. В работах В.А. Каширцева были показаны последовательные стадии потери гопаном метильных и алифатических радикалов [12]. Было установлено, что 28-норгопан является не результатом биodeградации, а исходно синтезируется неизвестными микроорганизмами. К сожалению, эти микроорганизмы и ферменты, осуществляющие деметилирование C28 атома углерода в положении 18 у D кольца гопана, до сих пор остаются неизвестными.

Очень важная закономерность была обнаружена отечественными геохимиками в ходе анализов резервуарной геохимии гопанов и стеранов на месторождениях Оленье и Первомайское. Эти месторождения относятся к Каймысовскому своду Западной Сибири. Залежи упомянутых месторождений приурочены к песчаным пластам горизонта Ю₁ васюганской свиты позднеюрского возраста. Горизонт Ю₁ сложен песчаниками, алевролитами и аргиллитами прибрежно-морских и континентальных фаций. Песчаники мелко-, среднезернистые, кварцполевошпатовые, полимиктовые, в верхней части горизонта глауконитовые. Нефти обоих месторождений относятся, по классификации А.Э. Конторовича и О.Ф. Стасовой, к типу С и являются нефтями циклоалканового типа [13].

В нефтях этих месторождений прослеживается стойкая закономерность. Распределение важнейших биомаркеров в пределах одного резервуара оказалось весьма неравномерным [14]. По построенным схемам отношения концентрации гопанов к стеранам (Г/С) прослеживается характер изменений этого показателя от крыльев к своду: в центральных частях отношение Г/С меньше, а на крыльях – больше (рис. 3) [14]. Другие геохимические показатели, такие как отношение ситостана (C₂₉) к холестану (C₂₇), равномерность концентрационного распределения гопанов от C₂₇ до C₃₄ согласуются с отношением Г/С. Такое распределение показывает большую активность микроорганизмов, населяющих резервуар, в зонах поступления окислителей и меньшую – на удалении от водонефтяного контакта. Повышение содержания гопана скоррелировано с активностью микроорганизмов.

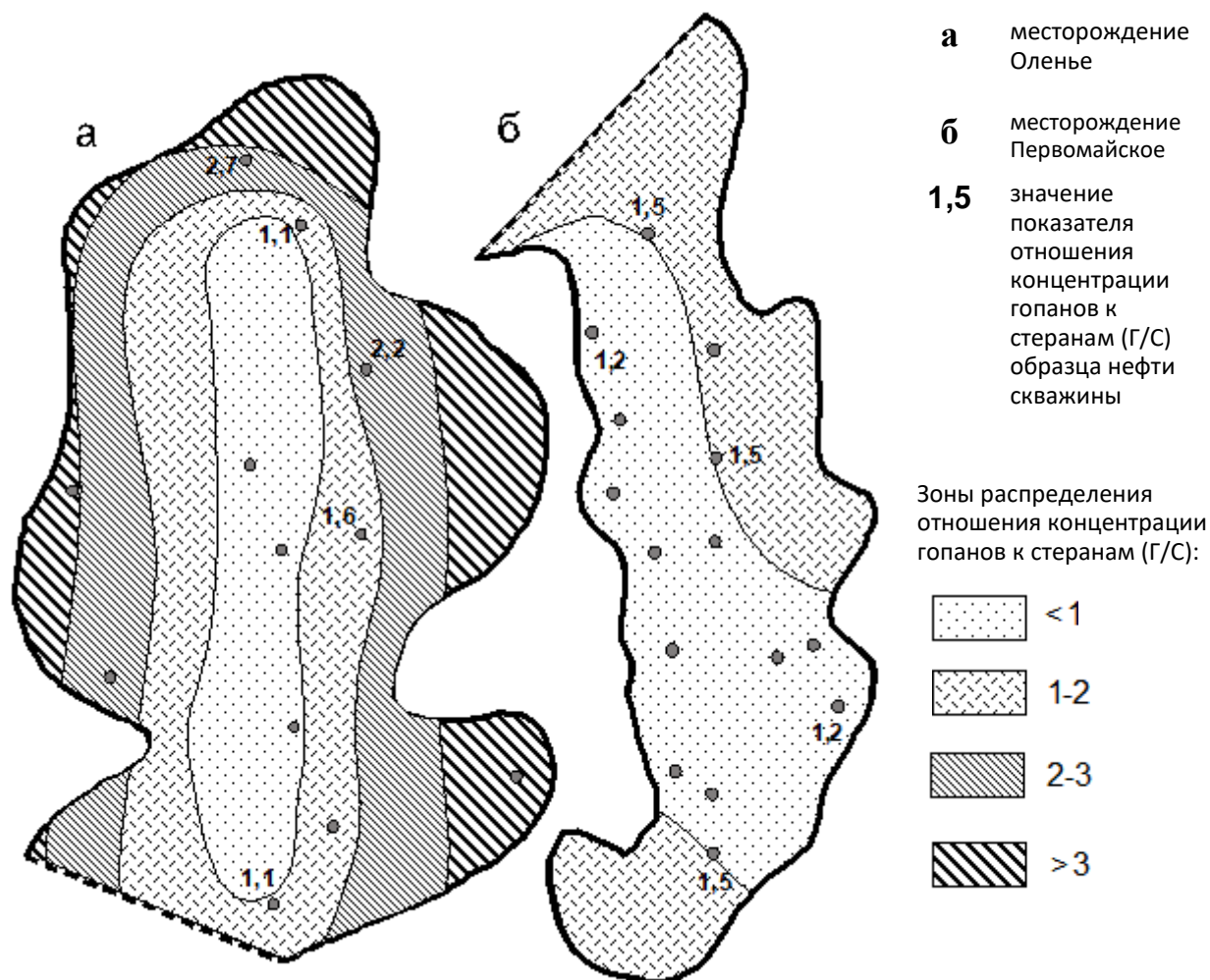


Рис. 3. Схема пространственного изменения отношения концентрации гопанов к стеранам в пределах одного биодegradуемого бактериями пласта из образцов нефти верхнеюрских отложений месторождений Каймысовского свода Западной Сибири (Томская область) (по данным Э.К. Плешивцевой, А.К. Головки [14])

Из сравнения значений отношения изопреноидных углеводородов к линейным алканам следует, что нефти Оленьего месторождения несколько более биодegradированы, чем нефти Первомайского месторождения. Из приведенных данных следует вывод: соотношение гопанов и стеранов согласуется со степенью биодegradации нефтей.

В более биодegradированном Оленьем месторождении отношение Г/С изменяется

от водонефтяного контакта на крыльях к слабо биодegradированному своду от значения 3,0 до 1,1. В менее биодegradированном Первомайском месторождении отношение гопанов к стеранам изменяется от водонефтяного контакта к своду от значения 1,5 до примерно равного отношения (1,2). Поедая одни углеводороды (линейноалкановые), микроорганизмы синхронно синтезируют (новообразовывают) углеводороды другого типа (гопановые).

Выводы

Открытие приведенной выше гопаново-стерановой закономерности произошло до появления современных методик анализа нефтяных углеводородов на хромато-масс-спектрометрах по заданным ионам. При неоспоримых достоинствах современных методик базовые отношения гопанов к стеранам могут быть проанализированы только с добавлением в исследуемый материал внешнего стандарта (общего репера для калибровки количественного соотношения концентраций индивидуальных молекул, который вносится в анализируемую нефть искусственно). Анализы с реперным стандартом применяют редко и большей частью не для исследования геохимии нефтей, а для исследования геохимии рассеянного органического вещества пород. Таким образом, для учета рассмотренных параметров есть все технические возможности, но в этих показателях нефтяники не видят пока практического смысла. В свете

предложенной в статье интерпретации использования биомаркеров указанные показатели могут приобрести актуальное значение.

Непосредственное изучение жизнедеятельности микроорганизмов в подземных резервуарах связано с большими сложностями. Отбор образцов для получения аборигенных культур должен производиться из длительно самоизливающихся скважин, буровые и нагнетательные растворы часто не позволяют соблюдать стерильность. Комплексный подход, сочетание микробиологических и геохимических методов изучения микроорганизмов в подземных резервуарах позволит строить целостную картину и создавать расчетные модели жизнедеятельности бактерий в конкретных залежах. Учет и прогнозирование микробиальной активности в подземных резервуарах актуален и для разработки месторождений, и для проектирования и эксплуатации газовых хранилищ.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности (фундаментальные, поисковые и прикладные исследования)», № АААА-А19-119013190038-2).

Литература

1. Membrane Lipid Code Crackers Society. Sterols and hopanoids. <https://mlccs.jimdofree.com/lipid-decoding/lipid-s-structure-function/membrane-associated-lipids/>
2. Belin B., Busset N., Giraud E. et al. Hopanoid lipids: from membranes to plant–bacteria interactions // Nature Reviews Microbiology. 2018. Vol. 16, No 5. P. 304–315. <https://doi.org/10.1038/nrmicro.2017.173>
3. Чудецкий М.Ю. Микробиальный генезис изопреноидных хемофоссилий – ключ к расшифровке полигенности и вертикальной зональности нефтей // Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений: Сб. ст. М.: ГЕОС, 2002. С. 152–170.
4. Википедия. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Гопаиноиды>
5. Sáenz J.P., Sezgin E., Schwille P., Simons K. Functional convergence of hopanoids and sterols in membrane ordering // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2012. Vol. 109, No. 35. P. 14236–14240. <https://doi.org/10.1073/pnas.1212141109>

6. *Hermans M.A.F., Neuss B., Sahn H.* Content and composition of hopanoids in *Zymomonas mobilis* under various growth conditions // *Journal of Bacteriology*. 1991. Vol. 173, No. 17. P. 5592–5595. <https://doi.org/10.1128/jb.173.17.5592-5595.1991>
7. *Siedenburg G., Jendrossek D.* Squalene–hopene cyclases // *Applied and Environmental Microbiology*. 2011. Vol. 77, No. 12. P. 3905–3915. <https://doi.org/10.1128/AEM.00300-11>
8. *Reinert D., Balliano G., Schulz G.* Conversion of squalene to the pentacarbo-cyclic hopene // *Chemistry & Biology*. 2004. Vol. 11, No. 1. P. 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2003.12.013>
9. *Fischer W.W., Pearson A.* Hypothesis for the origin and early evolution of triterpenoid cyclases // *Geobiology*. 2007. Vol. 5, No. 1. P. 19–34. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2007.00096.x>
10. *Fischer W.W., Summons R.E., Pearson A.* Targeted genomic detection of biosynthetic pathways: anaerobic production of hopanoid biomarkers by a common sedimentary microbe // *Geobiology*. 2005. Vol. 3, No. 1. P. 33–40. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2005.00041.x>
11. *Blumenberg M., Oppermann B., Guyoneaud R., Michaelis W.* Hopanoid production by *Desulfovibrio bastinii* isolated from oilfield formation water // *FEMS Microbiology Letters*. 2009. Vol. 293, No. 1. P. 73–78. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2009.01520.x>
12. *Каширцев В.А.* Органическая геохимия нефтидов востока Сибирской платформы. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. 160 с.
13. *Конторович А.Э., Стасова О.Ф.* Типы нефтей осадочной оболочки Земли // *Геология и геофизика*. 1978. № 8. С. 552–561.
14. *Плешивцева Э.К., Головки А.К.* Состав и распределение стеранов и гопанов в нефтях многопластовых месторождений // *Органическая геохимия нефтепроизводящих пород Западной Сибири*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. С. 235–240.

Biosynthesis of chemofossils by bacteria in oil reservoirs and biomarker indicators

M.Yu. Chudetsky

Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow
E-mail: chudetsky@mail.ru

Abstract. The paper analyzes the sources of occurrence in oil reservoirs of biomarkers related to tetracyclic and pentacyclic isoprenoids. These molecules are widely known and traditionally used as indicators of oil maturity; however, the concept of organisms that produce these molecules remains controversial. A look at these biomarkers in the light of modern advances in microbiology indicates that some of these molecules were synthesized by microorganisms of the underground biosphere directly in the deposits. This interpretation invites us to rethink and re-evaluate geochemical indicators that are considered non-informative and often ignored.

Keywords: hopanes, steranes, squalene–hopane cyclase, cell membranes, microorganisms, biomarkers, chemofossils, oils.

Citation: *Chudetsky M.Yu.* Biosynthesis of chemofossils by bacteria in oil reservoirs and biomarker indicators // Actual Problems of Oil and Gas. 2021. Iss. 1(32). P. 58–69. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2021-32.art5> (In Russ.).

References

1. Membrane Lipid Code Crackers Society. Sterols and hopanoids. <https://mlccs.jimdofree.com/lipid-decoding/lipid-s-structure-function/membrane-associated-lipids/>
2. *Belin B., Busset N., Giraud E.* et al. Hopanoid lipids: from membranes to plant–bacteria interactions // Nature Reviews Microbiology. 2018. Vol. 16, No. 5. P. 304–315. <https://doi.org/10.1038/nrmicro.2017.173>
3. *Chudetsky M.Yu.* Microbial genesis of isoprenoid chemofossils is a key to deciphering polygenicity and vertical zoning of oils // Degassing of the Earth and the genesis of hydrocarbon fluids and deposits: Collected papers. Moscow: GEOS, 2002. P. 152–170. (In Russ.).
4. Wikipedia. <https://en.wikipedia.org/wiki/Hopanoids>
5. *Sáenz J.P., Sezgin E., Schwille P., Simons K.* Functional convergence of hopanoids and sterols in membrane ordering // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2012. Vol. 109, No. 35. P. 14236–14240. <https://doi.org/10.1073/pnas.1212141109>
6. *Hermans M.A.F., Neuss B., Sahn H.* Content and composition of hopanoids in *Zymomonas mobilis* under various growth conditions // Journal of Bacteriology. 1991. Vol. 173, No. 17. P. 5592–5595. <https://doi.org/10.1128/jb.173.17.5592-5595.1991>
7. *Siedenburg G., Jendrossek D.* Squalene–hopene cyclases // Applied and Environmental Microbiology. 2011. Vol. 77, No. 12. P. 3905–3915. <https://doi.org/10.1128/AEM.00300-11>
8. *Reinert D., Balliano G., Schulz G.* Conversion of squalene to the pentacarboxylic hopene // Chemistry & Biology. 2004. Vol. 11, No. 1. P. 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2003.12.013>
9. *Fischer W.W., Pearson A.* Hypothesis for the origin and early evolution of triterpenoid cyclases // Geobiology. 2007. Vol. 5, No. 1. P. 19–34. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2007.00096.x>

10. Fischer W.W., Summons R.E., Pearson A. Targeted genomic detection of biosynthetic pathways: anaerobic production of hopanoid biomarkers by a common sedimentary microbe // *Geobiology*. 2005. Vol. 3, No. 1. P. 33–40. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2005.00041.x>

11. Blumenberg M., Oppermann B., Guyoneaud R., Michaelis W. Hopanoid production by *Desulfovibrio bastinii* isolated from oilfield formation water // *FEMS Microbiology Letters*. 2009. Vol. 293, No. 1. P. 73–78. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2009.01520.x>

12. Kashirtsev V.A. Organic geochemistry of naphthides in the east of the Siberian platform. Yakutsk: SB RAS Publ., Yakutsk Branch, 2003. 160 p. (In Russ.).

13. Kontorovich A.E., Stasova O.F. Types of oils in the sedimentary shell of the Earth // *Geologiya i Geofizika*. 1978. No. 8. P. 552–561. (In Russ.).

14. Pleshivtseva E.K., Golovko A.K. Composition and distribution of steranes and hopanes in oils of multilayer deposits // *Organic geochemistry of oil-producing rocks of Western Siberia*. Novosibirsk: SB RAS Publ., 1999. P. 235–240. (In Russ.).