

УДК 552.578.1.061.31:551.799

Рогозина Е.А.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт» (ФГУП «ВНИГРИ»), Санкт-Петербург, Россия, info@ngtp.ru

РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА СОВРЕМЕННЫХ ПРЕСНОВОДНЫХ ОСАДКОВ

По результатам лабораторного моделирования исследована в анаэробных условиях направленность микробиологических процессов преобразования органического вещества современных озерных осадков.

Показано, что трансформация органического вещества происходит по пути метаногенеза, денитрификации или сульфатредукции в зависимости от количества и состава органического вещества, характера биоценоза и минерального состава осадка. При метаногенезе отмечено новообразование битумоидов. Биохимическое преобразование органического вещества в анаэробных условиях сопровождается газообразованием, масштабы, состав и динамика генерации газов зависят от направленности процесса, состава органического вещества.

Установлена в незначительных количествах генерация предельных и непредельных гомологов метана. Проведены балансовые расчеты процесса трансформации в условиях опыта основных характеристик органического вещества современных озерных осадков.

Ключевые слова: органическое вещество, озерные осадки, диагенез, микробиология, трансформация органического вещества, генерация, биохимические газы, балансовые расчеты.

Диагенез является одним из важнейших этапов преобразования ОВ¹ в литогенезе. Именно на этом этапе окончательно формируется вещественно-петрографический состав ОВ, определяется его нефтегазогенерирующий потенциал.

На сегодняшний день остается актуальным решение таких вопросов как продолжительность и глубинные границы диагенеза, характер и механизм процессов преобразования ОВ, направленность изменения ОВ в целом и отдельных его составляющих, балансовая сторона происходящих процессов с оценкой потерь ОВ и масштабов генерации подвижных продуктов. Особенно широко этот круг вопросов с различной степенью детализации и дискуссионности рассматривался в 1950-1990-х гг. (Г.А. Амосов,

¹ принятые в статье сокращения и обозначения: АК – асфальтогеновые кислоты; Асф – асфальтены в составе битумоида; би, полиАрУВ – би- и полиароматические углеводороды; бСм – бензольные смолы в составе битумоида; ГК – гуминовые кислоты; ДСББА – битумоид, дополнительно извлеченный спиртобензолом из исходной породы; ЛГВ – легко гидролизующие вещества; М – масла в составе битумоида; МНУВ – метано-нафтеновые углеводороды; моноАрУВ – моноароматические углеводороды; НОВ – нерастворимое органическое вещество; ПЭС – петролейно-эфирные смолы; сбСм – спиртобензольные смолы; ТГВ – трудногидролизующие вещества; УВ – углеводороды; ФК – фульвовые кислоты; ХБА – хлороформенный битумоид из исходной породы.

Н.Б. Вассоевич, А.Э. Конторович, С.Г. Неручев, Г.М. Парпарова, Е.А. Романкевич, Н.М. Страхов, В.А. Успенский, Б. Тиссо, Я. Хант и др.). В работах приведенных выше исследователей рассмотрены различные подходы к решению проблемы реконструкции процессов преобразования ОБ ископаемых осадков на стадии диагенеза.

Одним из путей изучения геохимических процессов является их моделирование в лабораторных условиях.

При лабораторном моделировании воспроизвести природный процесс преобразования ОБ в диагенезе практически невозможно. Однако, в конкретно заданных условиях можно уловить тенденции направленности процессов изменения различных балансовых статей ОБ. Вариантность в проведении лабораторного моделирования зависит от поставленных цели и задач, выбора объектов исследования, технических возможностей лабораторной базы, условий и продолжительности опытов и т.д. При лабораторном моделировании геохимических процессов одним из решающих факторов является продолжительность проведения эксперимента. Однако, следует заметить, что, несмотря на это, результаты лабораторного моделирования и построение соответствующих моделей позволяют в ряде случаев более четко представить происходящие в природе процессы и понять их направленность.

Во ВНИГРИ в 1985-1988 гг. было проведено, с определенной долей условности, моделирование в лабораторных условиях процессов микробиологического преобразования ОБ современных озерных осадков. Основными задачами этой серии опытов были:

- оценка в условиях модельных экспериментов размера потерь ОБ;
- оценка масштабов генерации биохимических газов;
- выяснение направленности процессов биотрансформации битумоидов, гуминовых и фульвовых кислот.

Опыты проводились при температуре 28°C в стеклянных бутылках, предусматривающих отбор генерирующихся газов. Продолжительность опытов составляла 266-772 суток. Навеска образца, помещенная в стеклянную бутылку, заливалась сопутствующей ей придонной водой. Исходные для опытов и послеопытные образцы анализировались широким комплексом химико-битуминологических и микробиологических анализов. Выделяющиеся в опытах газы анализировались методами хроматографии.

Количественные и качественные различия в составе ОБ до и после опытов послужили основой для оценки направленности биохимического преобразования ОБ, оценки потери массы, масштабов и интенсивности генерации газов. Методика проведения экспериментов

позволила проследить изменение исследуемых составляющих ОВ по абсолютному содержанию их в осадке. Это очень важно как для выяснения истинного протекания биохимических процессов, так и для различных балансовых расчетов. Однако при выяснении общей направленности биохимических процессов изменение в широком диапазоне значений цифрового материала создали определенные трудности. Поэтому было сочтено целесообразным абсолютную разницу в изменении индивидуального компонента выразить в процентах относительно его содержания в исходном образце и ввести классность в степени измененности и соответствующий знак направленности в протекании процесса. Этот же принцип был сохранен и при рассмотрении различного рода соотношений. Основу такого подхода к интерпретации результатов составили аналитические данные в привычном для химико-битуминологической практики виде.

Остановимся на результатах исследования трех образцов современных озерных осадков, выбранных в качестве исходных для опытов.

Образец Л-2 отобран из лесного озера, расположенного в Лужском районе Ленинградской области. Озеро изолированное, размером 600x200 м., окружено лесом. Озеро более близко к мезотрофному типу. Образец отобран в 0,5 м от берега из верхнего, 10-20 см, слоя осадка и представлен мелким и среднезернистым песком с большим количеством высшей растительности, тростника, углистого детрита, встречается ракуша.

Образец Т-252 отобран из тундрового озера в районе пос.Тобседа Архангельской области примерно в 1 км от Колоколковой губы Баренцева моря. Представлен песком коричневатого-серого цвета, слабозернистым, слабоглинистым.

Образец О-2 отобран из озера, расположенного у береговой полосы Баренцева моря у пос.Тобседа Архангельской области. Размеры озера 50 x 150 м, глубина 0,8 м. Образец отобран из верхнего 10-сантиметрового слоя осадка в 30 м от берега озера, более близкого к олиготрофному типу. Береговая растительность развита слабо, древесная растительность отсутствует, вода прозрачная. Образец представлен мелкозернистым песком темно-серого цвета с большим содержанием органических остатков (преобладают водоросли).

Характеристика исходного ОВ и численность различных физиологических групп микроорганизмов в исходных для опытов образцах приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Как следует из табл. 1, групповой состав ОВ типичен для органического вещества современных пресноводных осадков – основная часть его представлена ЛГВ, ГК и ФК. Трудногидролизуемые вещества и НОВ составляют 18,6-24,7%. Содержание битумоидов составляло 2,0-8,6% с преобладанием спиртобензольного.

Таблица 1

Состав органического вещества доопытных образцов современных озерных осадков

Параметр	Шифр образца		
	Л-2	Т-252	О-2
<i>% на воздушно-сухой осадок</i>			
ОВ	40,1	21,2	3,1
C _{орг}	17,8	9,3	1,4
<i>% на ОВ</i>			
ЛГВ	27,4	18,7	28,7
ГК	35,0	39,1	23,1
ФК	10,9	15,0	21,5
ХБА	0,8	3,7	1,8
ДСББА	1,2	4,9	2,5
<i>Отношения</i>			
$\frac{ДСББА}{ХБА}$	1,5	1,3	1,4
$\frac{ГК}{ФК}$	3,2	2,6	1,1
$\frac{ЛГВ+ФК+ТГВ+НОВ}{ГК}$	1,8	1,3	3,2
$\frac{ЛГВ+ГК+ФК}{ХБА+ДСББА}$	3,7	8,5	17,1

По данным микробиологического анализа (рис. 1) образцы характеризовались достаточно активным природным биоценозом. Численность отдельных групп микроорганизмов колебалась в пределах $10-10^7$ кл/г влажного осадка.

В образцах после завершения опытов произошли значительные изменения. Анализ результатов микробиологических исследований послеопытных образцов и особенности состава генерирующихся газов дали основание полагать, что лабораторное моделирование процессов трансформации ОВ прошло по пути метанообразования для образца Л-2, по пути денитрификации для образца Т-252 и по пути сульфатредукции для образца О-2.

Изменение состава и численности различных физиологических групп природного биоценоза в послеопытных образцах по сравнению с исходными представлено на рис. 1.

Направленность в изменении ОВ рассматриваемых образцов показана на рис. 2.

Во всех вариантах опытов произошло снижение концентрации ОВ. Это сопровождалось, как правило, уменьшением ЛГВ и ГК в групповом составе ОВ. Содержание ФК, наоборот, возрастало, вследствие чего возросло и отношение ФК/ГК. Процесс гумификации был зафиксирован во всех опытах, но происходил с различной

интенсивностью. За коэффициент гумификации нами было принято отношение $\frac{\text{ЛГВ} + \text{ФК} + \text{ТГВ} + \text{НОВ}}{\text{ГК}}$.

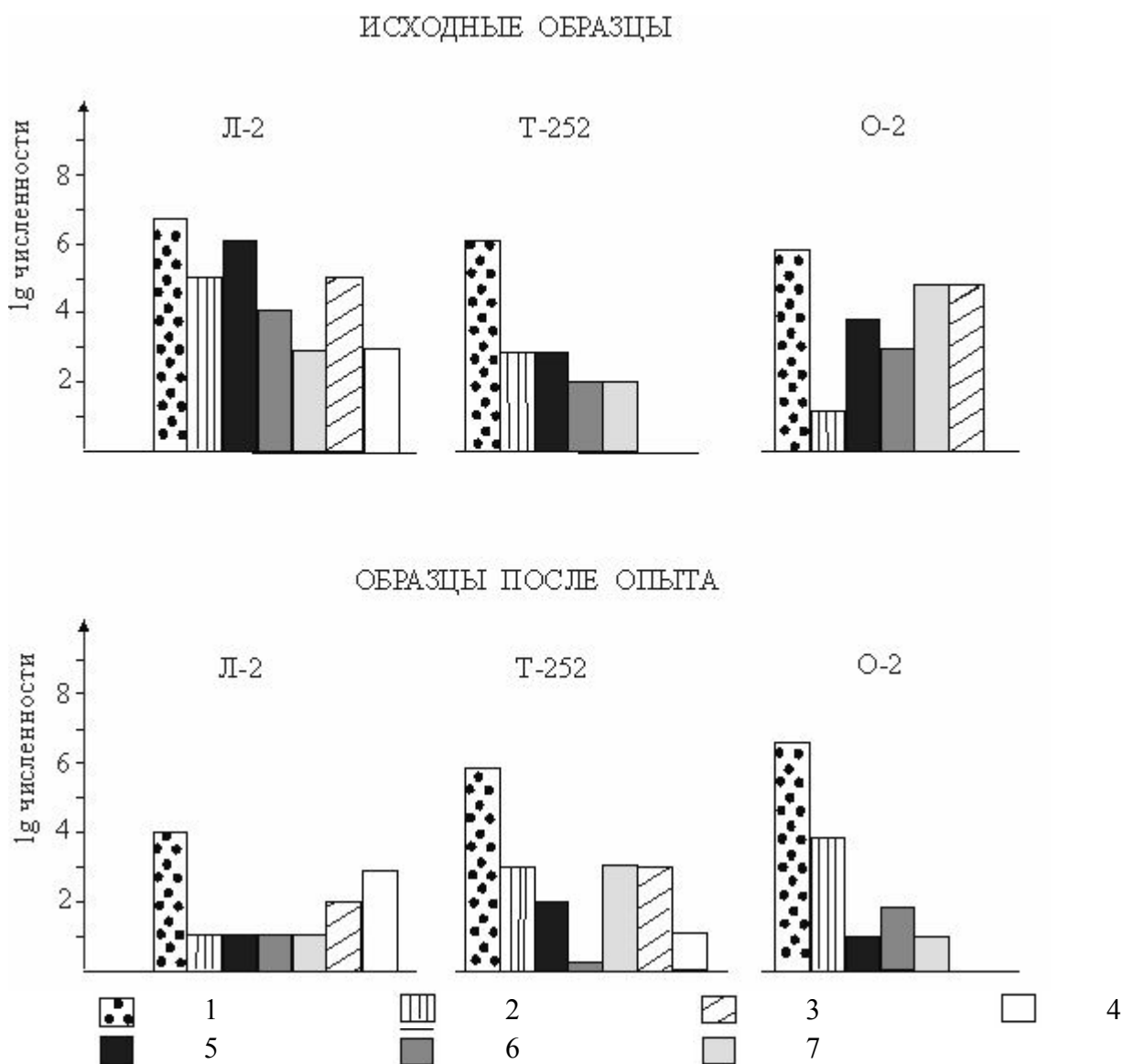


Рис. 1. Численность микроорганизмов (кл.г вл. осадка) в модельных опытах по биохимическому преобразованию ОВ современных озерных осадков

Физиологические группы микроорганизмов: 1 – сапрофиты; 2 – сульфатредуцирующие; 3 – денитрифицирующие; 4 – водородобразующие; 5-7 – окисляющие: 5 – нефть, 6 – пентан, 7 – нонан.

Остальные составляющие исходного органического вещества изменялись неоднозначно и направленность в их изменении определялась доминирующим биохимическим процессом. Согласно литературным данным [Исходный материал..., 1998], процесс биохимического преобразования ОВ по пути метаногенеза происходит в жестких анаэробных условиях, характеризуется низким окислительно-восстановительным потенциалом, сопровождается выделением молекулярного водорода.

Параметр	Шифр образца			Параметр	Шифр образца		
	Л-2	Т-252	О-2		Л-2	Т-252	О-2
ОВ	●	●	●	ФК/ГК	○	○	○
ЛГВ	●	○	●	$\frac{\text{ЛГВ}+\text{ФК}+\text{ГКВ}+\text{НОВ}}{\text{ГК}}$	●	○	●
ГК	●	●	●	$[\text{H}/\text{C}_{\text{ар}}]$ ГК	●	●	○
ФК	○	○	○	$[\text{O}/\text{C}_{\text{ар}}]$ ГК	■	○	■
ДСББА	●	●	●	$[\text{N}/\text{C}_{\text{ар}}]$ ГК	●	●	○
ХБА	○	●	■	$[\text{H}/\text{C}_{\text{ар}}]$ ХБА	○	■	■
Групповой и УВ состав ХБА	М	○	●	$[\text{O}/\text{C}_{\text{ар}}]$ ХБА	●	○	○
	бСМ	○	●	$\left[\frac{\text{бСМ}}{\text{сбСМ}} \right]$ ХБА	○	○	○
	сбСМ	○	●	$[\text{AK}/\text{Acф}]$ ХБА	○	●	●
	Acф	●	●	$\left[\frac{\text{MНУВ}}{\text{ApУВ} + \text{ПЭС}} \right]$ ХБА	○	●	○
	AK	○	●	$[\text{K}_{\text{нч}}]\text{H-C}_{21-31}$	●	○	●
	MНУВ	○	●				
	моно- ApУВ	○	○				
	би,поли ApУВ	●					
	ПЭС	●					

Изменение параметра, % отн.:

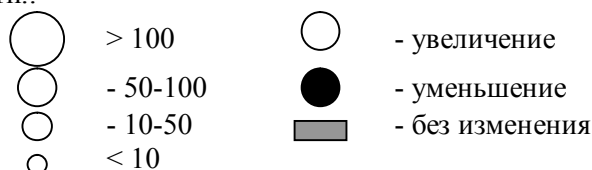


Рис. 2. Направленность процессов микробиологического преобразования органического вещества современных озерных осадков (по данным лабораторного моделирования)

По результатам наших опытов биохимическая трансформация ОВ в этих условиях сопровождалась новообразованием битумоидов. Это происходило, скорее всего, как за счет сохранения исходных липидов ОВ, так и за счет липидов биомассы бактерий. Новообразование битумоидов сопровождалось значительным изменением их качественного состава.

Отмеченные выше тенденции трансформации ОВ по пути метаногенеза особенно четко проявились в опыте с торфянистым илом, содержащим $C_{орг}$ до 40%. В составе этого образца установлено массовое развитие желто-зеленой колониальной водоросли батриококкус. Общая доля водоросли в этой пробе составляла 20-25% от всей форменной органики. Степень разложения органики во взятом для опыта образце – низкая. В последнее время именно с этими водорослями связывают формирование нефтематеринских свит.

В групповом составе битумоидов возросло содержание масел, бСМ, сбСМ и АК. Отношение бСМ/сбСМ увеличивалось, что лишний раз свидетельствует о новообразовании более восстановленных компонентов. Увеличение бСМ происходило за счет высокомолекулярных сложных эфиров, масс-спектрометрическое распределение которых выявило преобладание гомологов выше C_{44} , что указывало на их бактериальное происхождение.

Особый интерес вызывает процесс новообразования масел. Хроматографическое и масс-спектрометрическое исследование их состава показали увеличение МНУВ и моноАрУВ, уменьшение ПЭС и би, полиАрУВ. Возрастание в составе масел метаново-нафтеновой фракции происходило, по всей видимости, за счет новообразования n-алканов, изопарафинов и цикланов.

$K_{нч}$ n-алканов с C_{21-31} заметно уменьшилось. Это могло произойти как за счет УВ биомассы метаногенерирующих бактерий, так и за счет новообразования n-алканов с четным числом атомов при восстановлении высокомолекулярных жирных кислот. Так ГЖХ жирных кислот показала, что в исходных образцах наблюдалось мономодальное распределение с максимумом на $C_{14}-C_{16}$. После опыта распределение стало бимодальным, максимум зафиксирован на C_{16} и $C_{24}-C_{26}$, восстановление последних привело к образованию высокомолекулярных четных парафинов.

Процесс биохимического преобразования ОВ по линии денитрификации (обр. Т-252) происходил под действием микроорганизмов, способных использовать нитраты как источник кислорода в анаэробных условиях. Восстановителем при денитрификации служат различные органические вещества: углеводы, жирные кислоты, спирты, водород, соединения серы. Эти процессы сопровождаются образованием различной степени восстановленности азота, вплоть до молекулярного. Процесс денитрификации прекращается по мере использования нитратов. В послеопытном образце отмечалась также потеря органического вещества. В групповом составе произошли значительные изменения, следствием которых явилось возрастание коэффициента гумификации. В целом ОВ становится более окисленным, о чем

можно было судить по отношению $O/C_{ат}$ в составе ГК и битумоидов. В отличие от процессов метаногенеза процессы денитрификации сопровождались значительным снижением содержания битумоидов. Наблюдалась и иная направленность в изменении их качественного состава. В групповом составе ХБА произошло снижение содержания всех фракций, причем максимально уменьшилось содержание АК и сбСМ, как наиболее обогащенных кислородом соединений. При процессах денитрификации новообразования масел не происходило. Уменьшение их содержания сопровождалось снижением МНУВ и увеличением АрУВ и ПЭС.

Данные ГЖХ и масс-спектрометрии показали увеличение $K_{нч}$ н-алканов с C_{21-31} . Очевидно, в опыте происходило селективное окисление четных гомологов н-алканов.

По данным изучения состава биоценоза трансформация ОВ образца О-2 в модельном опыте прошла по пути сульфатредукции. В послеопытном образце зафиксирована потеря ОВ, в составе которого в значительной степени исчезли ЛГВ, содержание ГК снизилось незначительно. В качественном составе ГК произошли изменения – они стали более восстановленными и менее стойкими. Отмечено возрастание содержания ФК. Наблюдалось снижение коэффициента гумификации, как и в опыте с образцом Л-2, прошедшем по пути метаногенеза. Однако, в данном случае явного новообразования битумоидов не наблюдалось. Зафиксирована потеря ДСББА, содержание ХБА не изменялось.

В групповом составе битумоидов произошло уменьшение масел за счет разрушения АрУВ и ПЭС при сохранении содержания МНУВ. Значительное увеличение бСМ произошло за счет новообразования высокомолекулярных алифатических эфиров, что было зафиксировано по возрастанию их содержания в послеопытном образце при исследовании омыляемой фракции бСМ. Отношение бСМ/сбСМ резко возросло. Здесь прослеживается аналогия с процессом метаногенеза. Однако, в отличие от последнего, в групповом составе ХБА снизилось содержание АК, величина отношения АК/Асф и содержание свободных кислот в сбСМ. В целом битумоид (ХБА и ДСББА) обогатился неуглеводородными компонентами. Наблюдалось заметное изменение и в составе МНУВ – резко возросли, по данным масс-спектрометрии, значения отношений $nУВ/нфУВ$ и $\frac{моно + би}{поли} нф УВ$; по данным ГЖХ снизился коэффициент $K_{нч}$ н-алканов C_{21-31} . Таким образом, при общем снижении содержания масел в метаново-нафтеновой фракции произошло заметное перераспределение УВ.

Преобразование ОВ в модельных опытах сопровождалось генерацией газов. Состав, масштабы и динамика выделения генерирующихся газов зависели от содержания и состава ОВ, направленности его изменения, продолжительности опытов.

В табл. 2 приведен качественный состав газов, выделенных к концу 8 и 12 месяцев протекания опытов. В составе газов, выделяющихся на отдельных этапах опытов, зафиксировано присутствие гомологов метана C₂-C₄ в количестве (n·10⁻⁵ - n·10⁻²) об.%.
Таблица 2

Состав газов (об.%), сопровождающих биохимическое преобразование органического вещества современных озерных осадков в условиях затрудненного доступа кислорода (по данным лабораторного моделирования)

Шифр образца	8 месяцев с начала опыта			12 месяцев с начала опыта		
	CH ₄	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂
Л-2	73,2	6,4	20,4	69,2	6,7	24,1
Т-252	23,9	1,3	74,8	30,7	1,4	67,9
О-2	46,6	3,7	49,7	-	-	-

Суммарные масштабы газообразования в опытах составляли от 110 до 2200 мл·кг⁻¹ вл.осадка без ранжирования по времени. Поэтапное выделение газа (продолжительность этапа 30 суток) и его состав зависели от характера и состава той части ОВ, которая подвергалась на данном этапе преобразованию. Так, например, на различных этапах преобразования ОВ образца Л-2 содержание метана в составе газов изменялось от 20 до 80,8 об.%, двуокиси углерода и азота (3,3-13,3) и (12,6-76,0) об.% соответственно.

Принято считать, что при биохимических процессах образование метана происходит преимущественно за счет восстановления двуокиси углерода водородом. Водород является компонентом, контролирующим этот процесс. В связи с этим содержание двуокиси углерода является, в определенной мере, остаточным, не израсходованным на образование метана и биогенных карбонатов.

Содержащийся в составе газов азот обязан своим происхождением, по крайней мере, трем источникам – атмосфере, органическим азотсодержащим соединениям и нитратам. Выявить долю участия каждого источника на сегодняшний день затруднительно.

Генерация гомологов метана при микробиологических процессах трансформации ОВ на стадии диагенеза до сих пор является дискуссионной. Проведенные модельные опыты показали, что при биохимической трансформации ОВ за время опытов генерация гомологов метана происходит в незначительных количествах (n·10⁻⁵-n·10⁻² об.%).

Проведенное лабораторное моделирование процессов микробиологической трансформации органического вещества современных озерных осадков показало следующее:

- во всех вариантах опытов происходила в различной степени потеря органического вещества, что является показателем активности микробиальных процессов в анаэробных условиях.

- трансформация органического вещества прошла по пути метаногенеза, денитрификации или сульфатредукции в зависимости от количества и состава органического вещества, характера биоценоза и минералогического состава осадка.

- при метаногенезе отмечено новообразование битумоидов. Наряду с новообразованием в значительной мере изменится качественный состав суммарного битумоида – битумоид становится более восстановленным за счет новообразования углеводородов.

- при денитрификации произошла значительная потеря всех балансовых статей органического вещества с изменением их качественного состава, сопровождающегося увеличением «кислородного окна». Битуминизации ОВ не наблюдалось.

- биохимическое преобразование ОВ в анаэробных условиях (затрудненного доступа кислорода) сопровождалось газообразованием. Масштабы, состав и динамика выделения генерирующихся газов зависели от направленности процесса, особенностей подвергающихся преобразованию составляющих органического вещества. Установлена при микробиологических процессах генерация в незначительных количествах ($n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-2}$ об.%) предельных и непредельных гомологов метана (C_2 - C_4).

Приведенные выше выводы, полученные на основе балансовых расчетов процесса трансформации основных характеристик органического вещества современных осадков, дают основание полагать, что микробиологические процессы на стадии диагенеза имеют большое значение при формировании качества керогена.

Литература

Исходный материал, накопление и формирование органического вещества в седиментогенезе и диагенезе и его классификация // Справочник по геохимии нефти и газа. - Под редакцией С.Г. Неручева. - СПб.: Недра. - 1998. - С. 75-132.

Рогозина Е.А., Архангельская Р.А., Свечина Р.М., Шатило А.И. Направленность микробиологических процессов преобразования органического вещества современных осадков в анаэробных условиях // Генезис нефти и газа. - М.: ГЕОС. - 2003. - С. 269-270.

Rogozina E.A.

All-Russia Petroleum Research Exploration Institute (VNIGRI), Saint Petersburg, Russia,
ins@vnigri.ru

RESULTS OF LABORATORY SIMULATION OF MICROBIOLOGICAL TRANSFORMATION OF ORGANIC MATTER OF MODERN FRESHWATER SEDIMENTS

The developing of the microbiological processes of transformation of organic matter of modern lake sediments are investigated under anaerobic conditions according to the results of laboratory simulation.

The transformation of organic matter under methanogenesis conditions - denitrification and sulfate-reduction, depending on the amount and composition of organic matter, the nature of biocenosis and mineral composition of sediment. The bitumen formation is related to methanogenesis. Biochemical transformation of organic matter under anaerobic conditions is accompanied by gas formation. The volume, composition and dynamics of gas generation depends on the developing of the process and the composition of the organic matter.

The generation of saturated and unsaturated homologs of methane is identified in small quantities. The balance calculations of the transformation of main characteristics of organic matter of modern lake sediments are conducted.

Key words: *organic matter, lake sediments, diagenesis, microbiology, organic matter transformation, biochemical gases, balance calculations.*

References

Iskhodnyy material, nakoplenie i formirovanie organicheskogo veshchestva v sedimentogeneze i diagenese i ego klassifikatsiya [Source material, accumulation and formation of organic matter in sedimentogenesis and diagenesis and its classification]. Spravochnik po geokhimii nefti i gaza. Editor S.G. Neruchev. Saint Petersburg: Nedra, 1998, p. 75-132.

Rogozina E.A., Arkhangel'skaya R.A., Svechina R.M., Shapiro A.I. *Napravlennost' mikrobiologicheskikh protsessov preobrazovaniya organicheskogo veshchestva sovremennykh osadkov v anaerobnykh usloviyakh* [Developing of microbiological processes of transformation of organic matter of modern sediments under anaerobic conditions]. Genezis nefti i gaza. Moscow: GEOS, 2003, p. 269-270.

© Rogozina E.A., 2012