

УДК 552.578.1.061.31:551.799+502.55

Рогозина Е.А.

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИАГЕНЕТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ В УСЛОВИЯХ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Рассмотрены результаты лабораторного моделирования процессов преобразования органического вещества современных озерных осадков в условиях нефтяного загрязнения. Показано, что в нефтезагрязненных осадках, по сравнению с контролем, возросла общая численность микроорганизмов, в том числе углеводородокисляющих и денитрифицирующих. В зависимости от направленности микробиологических процессов зафиксирована, в отличие от контроля, различная направленность изменения основных составляющих органического вещества. Интенсификация процессов преобразования органического вещества под действием нефтяного загрязнения привела к возрастанию интенсивности генерации и изменению состава биохимических газов, что, в свою очередь, может привести к нарушению экологического равновесия, характерного для незагрязненного водоема.

Ключевые слова: органическое вещество, озерные осадки, нефтяное загрязнение, трансформация органического вещества, биохимические газы, балансовые расчеты, геохимия, экология.

Нефть, несмотря на относительно невысокую токсичность большинства входящих в ее состав индивидуальных веществ, относится к числу основных глобальных загрязнителей природной среды и чаще, чем другие загрязнители, является причиной региональных и глобальных катастроф в силу огромных масштабов ее поисков, добычи и применения, а также специфических миграционных свойств.

Обоснованный прогноз развития экологической ситуации в процессе поисков и освоения месторождений углеводородного сырья и создание эффективных методов и технологий восстановления природной среды возможны только на основе надежных теоретических и экспериментальных моделей взаимодействия нефти с природной средой и ее трансформации в процессе такого взаимодействия.

Моделирование в лабораторных условиях процессов микробиологического преобразования ОВ современных озерных осадков проводилось во ВНИГРИ в 80-х гг. прошлого столетия [Рогозина и др., 2003]. Основными задачами этой серии опытов были:

- оценка в условиях модельных экспериментов размера потерь ОВ;
- оценка масштабов генерации биохимических газов;

- выяснение направленности процессов биотрансформации битумоидов, гуминовых и фульвовых кислот.

Микробиологические процессы на стадии диагенеза имеют большое значение при формировании качества керогена [Рогозина, 2012]. Проведенное лабораторное моделирование и последующая интерпретация аналитических данных с использованием балансовых расчетов прошедших процессов преобразования органического вещества показало:

- 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 изменился 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 [Рогозина и др., 2003].

Влияние нефтяного загрязнения донных осадков на процесс преобразования в них органического вещества было исследовано в серии лабораторных опытов, поставленных одновременно и параллельно описанному выше моделированию.

Исходным материалом для этих опытов, как и в предыдущей серии, послужили 3 образца озерных осадков Л-2 (из лесного озера Лужский р-н Ленинградской области), Т-252 (из тундрового озера пос. Тобседа Архангельской обл.), О-2 (из озера, расположенного у береговой полосы Баренцева моря) [Рогозина, 2012].

Характеристика исходного ОВ опытных образцов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика органического вещества исходных для опытов образцов современных озерных осадков

Шифр образца	% на осадок		% на ОВ (β)				Отношения	
	C _{орг}	ОВ	ЛГВ*	ГК*	ФК*	ХБА*	$\frac{ГК}{ФК}$	$\frac{ЛГВ+ФК+ТГВ*+НОВ*}{ГК}$
Л-2	17,8	40,1	27,4	35,0	10,9	0,8	3,21	1,80
Т-252	9,3	21,2	18,7	39,1	15,0	3,7	2,61	1,34
О-2	1,4	3,1	28,7	23,1	21,5	1,8	1,07	3,15

*ГК - гуминовые кислоты; ЛГВ - легко гидролизующие вещества; НОВ – нерастворимое органическое вещество; ТГВ – трудно гидролизующие вещества; ФК - фульвовые кислоты; ХБА – хлороформенный битумоид.

Основная часть группового состава ОВ представлена ЛГВ, ГК и ФК, что типично для ОВ современных пресноводных осадков; ТГВ и НОВ составили 18,6-24,7%; битумоидов – 2,0-8,6% с преобладанием спиртобензольного.

В табл. 2 приведена характеристика образцов по данным микробиологического анализа. Как видно из табл. 2 образцы обладают достаточно активным природным биоценозом; численность отдельных групп микроорганизмов колеблется в пределах 10-10⁷ кл/г влажного осадка.

Условия проведения опытов, аналитический комплекс исследования послеопытных образцов, методический подход к интерпретации фактического материала были те же, что и при моделировании процессов микробиологического преобразования ОВ современных озерных осадков [Рогозина, 2012].

Таблица 2

Численность различных физиологических групп микроорганизмов в исходных для опытов образцах современных озерных осадков

Шифр образца	Численность групп микроорганизмов (кл·г ⁻¹ влажного осадка)						
	сапрофиты	сульфат-редуцирующие	окисляющие			денитрифицирующие	водородобразующие
			нефть	C ₂ H ₁₂	C ₉ H ₂₀		
Л-2	10 ⁷	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁴	10 ³	10 ⁵	10 ³
Т-252	10 ⁶	10 ³	10 ³	10 ²	10 ²	не установлено	
О-2	10 ⁶	10	10 ⁴	10 ³	10 ⁵	10 ⁵	не установлено

Отличие в постановке этих опытов состояло в добавлении нефти и конденсата в исходные для опытов образцы в количестве $0,7-0,9 \text{ г/кг}^{-1}$ влажного осадка ($700-900 \text{ мг/кг}$).

При рассмотрении результатов исследования послеопытных образцов было установлено, что нефтяное загрязнение осадков вносит существенные изменения в процесс преобразования ОВ.

На рис. 1 и 2 представлено изменение направленности протекания процессов биохимического преобразования ОВ в условиях нефтяного загрязнения по сравнению с незагрязненными (контрольными) вариантами опытов. Степень измененности рассматриваемых параметров рассчитывалась относительно их значения в доопытных образцах.

Под действием нефтяного загрязнения в образцах Т-252 и О-2 возросла или осталась без изменения, по сравнению с исходными для опытов образцами, численность различных групп микроорганизмов. Исключение составляет образец Л-2. Загрязнение осадка нефтью оставило без изменения численность водородобразующих и окисляющих нонан бактерий и привело к значительному снижению численности остальных групп микроорганизмов. В первой серии опытов преобразование ОВ этого образца, как отмечалось [Рогозина, 2012], проходило по пути метанообразования. Детальный анализ полученных результатов (рис. 2) показал, что при нефтяном загрязнении осадка происходила более интенсивная потеря ОВ (в 1,4–1,5 раза), некоторое замедление ее наблюдалось при загрязнении образца О-2 конденсатом. В этом случае суммарная потеря ОВ составила 0,8 от таковой незагрязненного осадка.

Наиболее существенное влияние нефтяное загрязнение оказывает на гуминовые кислоты, содержание которых в послеопытных образцах, по сравнению с контролем, снижается в 1,3–3,5 раза. При этом в элементном составе гуминовых кислот повышается относительное содержание кислорода.

Изменение атомарных отношений Н/С и N/C в составе гуминовых кислот произошло разнонаправлено при сравнении с контрольными образцами.

Нефтяное загрязнение резко изменило абсолютное содержание в осадках ХБА и всех его составляющих. Степень и состав нефтяного загрязнения определяют не только соотношение углеводородных и неуглеводородных составляющих ОВ, но и способность осадков противостоять этому загрязнению.

Группы микроорганизмов		Шифр опыта						
		Л-2		Т-252		О-2		
		Загрязнитель		Загрязнитель		Загрязнитель		
		контроль	нефть	контроль	конденсат	контроль	нефть	конденсат
Сапрофиты		●	●	■	●	○	○	○
Сульфатредуцирующие		●	●	■	●	○	○	○
Окисляющие	нефть	●	●	●	○	●	○	○
	C ₂ H ₁₂	●	●	●	●	●	■	○
	C ₉ H ₂₀	●	■	○	○	●	●	○
Денитрифицирующие		●	●	○	○	●	○	■
Водородобразующие		■	■	○	○	■	○	■

Рис. 1. Влияние нефтяного загрязнения на численность различных групп микроорганизмов в модельных опытах по преобразованию органического вещества современных озерных осадков

○ - увеличение; ● - уменьшение; ■ - без изменения.

Порядок изменения численности (кл·кг⁻¹ влажного осадка) микроорганизмов в послеопытных образцах по сравнению с исходными:
 ○ -1 ○ -2 ○ -3 ○ -4 ○ -5

Параметр	Шифр опыта						
	Л-2		Т-252		О-2		
	Загрязнитель		Загрязнитель		Загрязнитель		
	контроль	нефть	контроль	конденсат	контроль	нефть	конденсат
ОВ	●	●	●	●	●	●	●
ЛГВ	●	●	○	●	●	●	●
ГК	●	●	●	●	●	●	●
ФК	○	○	○	○	○	●	○
ХБА	○	○	●	●	●	○	○
<u>ГК</u> ФК	●	●	●	●	●	○	●
<u>ЛГВ+ФК+ТГВ+НОВ</u> ГК	●	●	○	●	○	●	○
[H/C] _{ар} ГК	●	●	●	●	○	○	○
[O/C] _{ар} ГК	●	○	○	●	■	●	■
[N/C] _{ар} ГК	●	●	●	●	○	■	○
Элементный состав ХБА	С	○	○	●	●	●	●
	Н	○	○	●	●	●	●
	N+S+O	●	○	●	●	●	●
Групповой состав ХБА	М	○	○	●	●	●	○
	бСМ	○	○	●	●	○	○
	сп/б СМ	○	○	●	●	●	●
	А	●	●	●	●	○	○
	АК	○	●	●	●	○	○
М	○	○	●	○	●	○	
Групповой состав масел	МНУВ	○	○	●	○	○	○
	моно АгУВ	○	○			●	○
	би-поли АгУВ	●	○	○	○	●	○
	ПЭС	●	○			●	●
<u>МНУВ</u> АгУВ+ПЭС	○	○	●	●	○	○	
<u>моно</u> АгУВ би-поли	○	○	нет данных	нет данных	●	○	

Рис. 2. Направленность в изменении основных характеристик органического вещества современных озерных осадков под действием нефтяного загрязнения (по результатам модельных опытов)

изменение параметра, % отн. ○ < 10; ○ - 10-25; ○ - 25-50; ○ - 50-100; ○ > 100
○ - увеличение, ● - уменьшение, ■ - без изменения.

По результатам проведенного моделирования установлено, что осадки, процесс преобразования ОБ в которых идет по пути метаногенеза или сульфатредукции, практически не справляются с утилизацией внесенной дозы нефтяного загрязнения. В опытах с образцом Т-252, процесс преобразования ОБ в котором прошел по пути денитрификации, четко зафиксирована утилизация внесенной дозы нефтяного загрязнения (конденсата).

Наблюдаемые изменения ОБ и его составляющих в процессе преобразования в условиях нефтяного загрязнения нашли свое отражение в изменении, по сравнению с незагрязненными осадками, направленности и динамики процесса газообразования.

В табл. 3 приведены состав и интенсивность генерации газов в опытах с незагрязненными осадками (контроль) и осадками, загрязненными нефтью или конденсатом.

Таблица 3

**Состав и интенсивность генерации газов современными озерными осадками
в условиях лабораторных модельных опытов**

№ п/п	Шифр образца	Загрязнитель	Продолжительность опыта, сут.	Среднесуточная генерация, мл/кг вл.осадка		Среднесуточн. выделение N ₂ , мл/кг вл.осад.	Состав газа, об.% через 8 мес. с начала опытов			Состав газа, об.% через 12 месяцев с начала опытов		
				CH ₄	CO ₂		CH ₄	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂
1	Л-2	<i>контроль</i>	665	1,2	0,12	0,37	73,2	6,4	20,4	69,2	6,7	24,1
		<i>нефть</i>	672	1,73	0,25	0,38	74,1	10,1	15,8	72,1	10,2	17,7
2	Т-252	<i>контроль</i>	709	0,06	0,004	0,11	23,9	1,3	74,8	30,7	1,4	67,9
		<i>конденсат</i>	708	0,35	0,28	0,24	45,7	4,7	49,6	53,9	4,9	41,2
3	О-2	<i>контроль</i>	266	0,31	0,03	0,32	46,6	3,7	49,7	-	-	-
		<i>нефть</i>	266	0,83	0,06	0,30	70,4	5,2	24,4	-	-	-
		<i>конденсат</i>	266	0,26	0,03	0,38	31,4	3,2	65,4	-	-	-

Для сопоставления состава газов, генерирующихся в опытах с незагрязненными и нефтезагрязненными осадками, последний был рассчитан на конец восьми и двенадцатимесячной продолжительности моделирования процесса преобразования ОБ (табл. 4).

Таблица 4

Влияние нефтяного загрязнения на интенсивность генерации газов современными озерными осадками в условиях лабораторных модельных опытов

№ п/п	Шифр образца	Загрязнитель	8 месяцев с начала опыта				12 месяцев с начала опыта			
			CH ₄	CO ₂	N ₂	Σ	CH ₄	CO ₂	N ₂	Σ
1	Л-2	<i>контроль</i>	1	1	1	1	1	1	1	1
		<i>нефть</i>	1,4	2,2	1,1	1,4	1,5	2,1	1,03	1,4
2	Т-252	<i>контроль</i>	1	1	1	1	1	1	1	1
		<i>конденсат</i>	14,7	24,5	5,1	7,6	13,4	25,5	4,6	7,6
3	О-2	<i>контроль</i>	1	1	1	1	-	-	-	-
		<i>нефть</i>	2,5	2,5	0,9	1,8	-	-	-	-
		<i>конденсат</i>	0,7	0,9	1,3	1,01	-	-	-	-

В присутствии нефтяного загрязнения в составе газов возрастает относительное содержание метана и двуокиси углерода. Исключение составляет состав газа в опыте с образцом О-2 в варианте загрязнения осадка конденсатом. Конденсат в определенной степени тормозит, по сравнению с контролем, интенсивность генерации CH_4 и CO_2 и снижает относительное содержание их в составе газа.

Более четко зависимость интенсивности генерации газов от типа нефтяного загрязнения прослеживается по результатам расчета абсолютного количества газов, выделившихся через 8 и 12 месяцев с начала опытов. Количество газа, выделившегося в опытах с незагрязненным осадком (природным) принято за 1. По отношению к нему рассчитана интенсивность генерации газов в условиях нефтяного загрязнения. Расчеты показали, что максимальное увеличение интенсивности генерации газов наблюдается в опытах с осадком Т-252 в условиях конденсатного загрязнения. В целом генерация газов при преобразовании ОВ этого образца при загрязнении конденсатом возросла в 7,6 раза, а по отдельным компонентам – в 4,6–25,5 раза. Продолжительность опытов незначительно сказалась на изменении соотношения между генерирующимися газами.

Преобразование ОВ образца Т-252 проходило по пути денитрификации. Как было отмечено выше, в этом опыте произошли значительные изменения в составе ОВ. Данные по газообразованию подтверждают прошедшие изменения в ОВ.

Преобразование ОВ образца Л-2 проходило по линии метаногенеза [Рогозина, 2012]. Загрязнение осадка нефтью активизировало процесс газообразования в 1,4 раза, при этом максимально возросла интенсивность генерации CO_2 (в 2,1–2,2 раза). В 1,4–1,5 раза в соответствии с продолжительностью опытов возросла интенсивность генерации CH_4 , интенсивность выделения N_2 практически не изменилась, по сравнению с контролем.

В процесс преобразования ОВ образца О-2 более значительные изменения внесло нефтяное загрязнение, по сравнению с конденсатным. Внесение в осадок конденсата несколько затормозило интенсивность генерации метана и двуокиси углерода.

На основе вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. Добавление нефти и конденсата к осадку приводит к возрастанию общей численности микроорганизмов, в том числе углеводородокисляющих и денитрифицирующих.

2. Интенсификация процесса денитрификации сопровождается, в свою очередь, возрастанием общей и среднесуточной потери ОВ в анаэробных условиях.

3. В групповом составе ОВ, вне зависимости от направленности его преобразования,

снижается содержание гуминовых и возрастает содержание фульвовых кислот.

4. Интенсификация процесса преобразования ОВ под действием нефтяного загрязнения осадков сопровождается изменением масштабов генерации и состава генерирующихся газов, что приводит к изменению газового режима в осадке и в воде. Значительное возрастание интенсивности генерации двуокиси углерода и метана может привести к нарушению экологического равновесия, характерного для данного незагрязненного водоема.

5. Наиболее информативными параметрами нефтэкологического мониторинга в данном случае озерных осадков по результатам проведенных исследований являются:

- степень и состав нефтяного загрязнения донных осадков;
- численность различных физиологических групп микроорганизмов, в первую очередь, сапрофитов, углеводородокисляющих, сульфатредуцирующих и денитрифицирующих;
- содержание гуминовых и фульвовых кислот в составе ОВ донных осадков;
- содержание и состав газов в донных осадках и придонной воде.

Степень измененности этих параметров, по сравнению с фоновыми, позволит судить об экологической обстановке в исследуемом водоеме и прогнозировать не только возможные негативные последствия, но и технологию очистки его от нефтяного загрязнения.

Рассмотренные выше вопросы представляют интерес не только в плане исследования закономерностей преобразования ОВ донных осадков в условиях нефтяного загрязнения, но и для решения чисто практических вопросов, в частности, – экологической безопасности морской разведки и освоения месторождений углеводородного сырья.

Однако для обоснованного и правильного решения этих вопросов необходим системный подход к проведению, прежде всего, комплексных исследований по моделированию процессов взаимодействия морских донных осадков с различными видами нефтяного загрязнения.

Литература

Охрана ландшафтов: Толковый словарь. / Отв.ред. В.С.Преображенский - М.: Прогресс, 1982. - 272 с.

Рогозина Е.А. Результаты лабораторного моделирования процессов микробиологического преобразования органического вещества современных пресноводных осадков // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. – Т. 7. - № 3 – http://www.ngtp.ru/rub/1/47_2012.pdf

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

Советский энциклопедический словарь. - М.: Советская энциклопедия, 1983.

Rogozina E.A.

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

MODELING OF DIAGENETIC TRANSFORMATION OF ORGANIC MATTER IN MODERN SEDIMENTS UNDER OIL-CONTAMINATION CONDITIONS

The results of laboratory modeling of organic matter transformation in modern lacustrine sediments under oil-contamination conditions were analyzed. The total number of microorganisms, including hydrocarbon-oxidizing and denitrifying, has increased in oil-contaminated sediments. The various directions of changes in the basic parameters of organic matter were observed. Intensification of organic matter transformation under the influence of oil contamination has led to the increase in generation intensity and changes in composition of biochemical gases, which in turn may lead to ecological disbalance.

Keywords: *organic matter, lacustrine sediments, oil contamination, transformation of organic matter, biochemical gases, geochemistry, ecology.*

References

Rogozina E.A. *Rezultaty laboratornogo modelirovaniya protsessov mikrobiologicheskogo preobrazovaniya organicheskogo veshchestva sovremennykh presnovodnykh osadkov* [Results of laboratory simulation of microbiological transformation of organic matter of modern freshwater sediments]. Neftegazovaya Geologiya. Teoriya I Praktika, 2012, vol. 7, no. 3, available at: http://www.ngtp.ru/rub/1/47_2012.pdf

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

Sovetskiy entsiklopedicheskiy slovar' [Soviet Encyclopedic Dictionary]. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1983.

© Rogozina E.A., 2013