

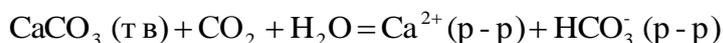
Максимович Н.Г., Мещерякова О.Ю., Хмурчик В.Т.
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ НЕФТЯНОМ
ЗАГРЯЗНЕНИИ КАРСТОВЫХ МАССИВОВ

Естественнонаучный институт Пермского государственного университета

В статье рассматриваются особенности микробиологических процессов в районах развития карстующихся пород. Предложены методы биологической очистки подземных вод от загрязнения нефтепродуктами. С помощью бактериального препарата, созданного на основе аборигенной нефтеокисляющей микрофлоры, проведены опытно-промышленные испытания метода борьбы с нефтяным загрязнением карстовых вод на территории Полазненского нефтяного месторождения Пермского края.

Карстующиеся породы, такие как известняки и гипсы, широко развиты во всем мире и занимают 31,5% (47 млн. км²) площади суши [1]. Массивы закарстованных пород имеют низкую степень защищенности от нефтяного загрязнения ввиду их высокой проницаемости. Нефтяное загрязнение в карстовых районах наряду с негативными последствиями для окружающей среды имеет ряд особенностей, которые могут привести к различным микробиологическим процессам, а также к активизации карста. Кроме того, бактериальные процессы играют значительную роль в преобразовании пород, минералов, органического вещества и природных вод и являются одним из факторов карстообразования.

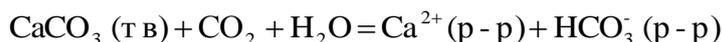
В окислительной обстановке степень агрессивности природных вод по отношению к карстующимся карбонатным породам зависит в том числе и от содержания водорастворенного углекислого газа. При этом возникает благоприятная обстановка для растворения карбонатов в соответствии с уравнением:



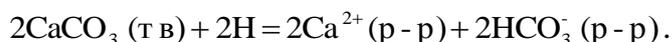
Присутствие в природных водах нефтяных углеводородов повышает агрессивность вод, так как в результате бактериального окисления углеводородов в воде растет содержание не только углекислого газа как конечного продукта окисления, но и органических карбоновых кислот, как продуктов их неполного окисления. При воздействии растворов органических кислот на карбонатные породы происходит растворение пород:



Образующаяся при этом углекислота также может вступать в реакцию:

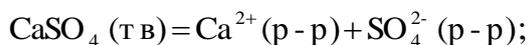


или суммарно:

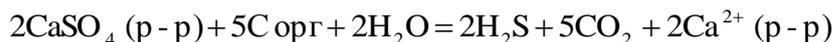


В восстановительной (микроаэрофильной или анаэробной) обстановке в природных водах при наличии сульфатов может развиваться бактериальный процесс сульфатредукции.

В экспериментах было неоднократно показано растворение гипса в процессе сульфатредукции [2]. Причина этого явления заключается в следующем: существует определенное равновесие между сульфатными породами и водорастворенными сульфат-ионами, зависящее от растворимости сульфатных пород в воде:



по мере использования растворенных сульфат-ионов на образование сероводорода в процессе сульфатредукции:



в раствор должны переходить новые порции сульфат-ионов из пород, при этом сульфатные минералы будут растворяться.

Это явление имеет место в сульфатизированных карбонатных породах. Образующаяся при этом углекислота также может вступать в реакцию и приводить к растворению карбонатных минералов.

Общее уравнение реакции имеет вид:



Присутствие нефтяных углеводородов в сульфатсодержащих природных водах также повышает степень их агрессивности по отношению к карстующимся породам, так как бактериальное окисление углеводородов приводит к развитию микроаэрофильной и анаэробной обстановок (вследствие расхода водорастворенного кислорода на окисление углеводородов), благоприятных для развития процесса бактериальной сульфатредукции, ведущего к растворению сульфатных минералов как было показано выше.

Кроме того, бактериальное восстановление сульфатов сопровождается также обогащением карстовых вод углекислым газом и органическими кислотами [1, 2, 3]. Содержание последних в результате процесса бактериальной сульфатредукции в пластовых водах нефтяных месторождений может достигать 7 г/л.

Таким образом, присутствие нефтяных углеводородов в природных водах повышает их агрессивность по отношению к водовмещающим карстующимся породам, так как в результате их бактериального окисления в природных водах растет содержание водорастворенных углекислого газа и карбоновых кислот, растворяющих карбонатные минералы. Если водовмещающие карбонатные породы сульфатизированы, то может получить развитие процесс бактериальной сульфатредукции, приводящий к растворению сульфатных минералов.

С другой стороны микробиологические процессы могут использоваться для борьбы с нефтяным загрязнением подземных вод в карстовых районах.

Гидросфера месторождений нефти с интенсивной поверхностной закарстованностью слабо защищена от загрязнения. На площадях, где расположены предприятия нефтедобывающего и перерабатывающего комплекса, происходит изменение состава подземных и поверхностных вод и грунтов за счет их загрязнения нефтепродуктами, поверхностно-активными веществами, различными химическими реагентами. При неправильной эксплуатации скважин может нарушаться

гидродинамический и гидрохимический режим подземных вод, формироваться переток из одних водоносных горизонтов в другие.

На Полазненском месторождении нефти (Западный Урал) в течение 50-летнего периода эксплуатации были сформированы линзы нефти мощностью до 2 м на поверхности грунтовых вод. Данный участок имеет ряд особенностей, обусловленных развитием карста, которые способствуют загрязнению первого от поверхности водоносного горизонта нефтепродуктами. Прежде всего, это практически полное отсутствие поверхностного стока. Атмосферные осадки, а также проливы, разливы (в том числе нефти) практически беспрепятственно поглощаются трещинами пород, воронками, котловинами и другими карстовыми формами. На других месторождениях, где нет подобных условий, проливы и разливы нефти в первую очередь загрязняют поверхностные воды, почвы, грунты зоны аэрации и только затем подземные воды [4, 5].

Хорошо известно, что микроорганизмы участвуют в естественной деструкции нефтепродуктов в природных водах. Этот факт, наряду с откачкой нефти из линзы, был использован для очистки подземных вод от загрязнения.

Из подземных вод района с интенсивным развитием карста было выделено нефтеокисляющее сообщество микроорганизмов, состоящее из двух штаммов бактерий – *Pseudomonas aeruginosa* и *Pseudomonas fluorescens*, и разработана технология его применения для очистки нефтезагрязненных подземных вод [6]. Технологию сначала отработывали в лабораторных условиях, а затем проводили натурные испытания, используя наблюдательные скважины. Для внесения бактериального сообщества в водоносный горизонт на точно заданную глубину, а также для периодического отбора с разных глубин водоносного горизонта представительных проб использовали специально сконструированное и запатентованное устройство [7].

Об эффективности использования технологии в лабораторных и природных условиях судили по убыли индивидуальных компонентов нефти, регистрируемой общепринятыми методами газо-жидкостной хроматографии и ИК-спектрометрии. В лабораторных экспериментах использовали грунтовые воды Полазненского нефтяного месторождения, искусственно загрязненные 10 мас. % нефти. Разработанная технология позволила в подземных водах за 3 месяца снизить в пленке нефти на поверхности воды содержание н-алканов в 4,2 раза по сравнению с контролем (на скважинах, где технология не применялась) за счет деструкции, главным образом, низко- и среднемолекулярных углеводородов.

По данным ИК-спектрометрии и газо-жидкостной хроматографии содержание н-алкильных структур снизилось примерно в 4 раза, в составе отдельных классов углеводородов нефти также произошли значительные изменения: изменилось соотношение между н-алканами и нафтеновыми углеводородами, а также н-алканами и изопреновыми углеводородами. В то же время в контрольных скважинах снижение содержания нефтяных компонентов за счет действия физико-химических факторов не превышало 20%.

Таким образом, проведенные исследования показали, что разработанная на основе использования автохтонного нефтеокисляющего бактериального сообщества технология ускоряет биологическую очистку нефтезагрязненных подземных вод. Технология может быть применена для очистки не только подземных, но и поверхностных и сточных вод. Ее эффективность будет зависеть от конкретных природных условий (геохимических, литологических, гидродинамических). Также

разработанная технология может быть использована как самостоятельно, так и дополнительно к традиционным, повышая тем самым эффективность очистки. Особый эффект от использования данной технологии можно ожидать при решении наиболее трудной задачи – очистки пород от сорбированных нефтепродуктов в зоне сезонного колебания уровня подземных вод.

Работа подготовлена при поддержке гранта РФФИ 10-05-96017 р_урал_а «Теоретические основы создания искусственных геохимических барьеров для защиты окружающей среды при освоении природных ресурсов Западного Урала».

Литература

1. *Максимович Г.А.* Карст карбонатных нефтегазоносных толщ: учебное пособие / Г.А. Максимович, В.Н. Быков. Перм. ун-т, ин-т карстоведения и спелеологии. – Пермь, 1978. – 96 с.
2. *Розанова Е.П.* Микрофлора нефтяных месторождений / Е.П. Розанова, С.И. Кузнецов. – М.: изд. «Наука», 1974.
3. *Кузнецов С.И.* Введение в геологическую микробиологию / С.И. Кузнецов, М.И. Иванов, Н.Н. Ляликова; отв. ред. А.А. Имшенецкий; АН СССР, Ин-т микробиологии. – М, 1962. – 239 с.
4. *Горбунова К.А.* Техногенное воздействие на закарстованные территории Пермской области / К.А. Горбунова, Н.Г. Максимович // География и природные ресурсы. – 1991. – №3. – С. 42-46.
5. *Maximovich N.G.* Development of methods protection of the Kama reservoir from oil pollution / N.G. Maximovich, S.V. Kazakevich, V.T. Hmurchik // Quality and management of water resources: proceedings of the 3rd Symposium. – St. Petersburg, 2005. – P. 362-369.
6. *Максимович Н. Г.* Патент на полезную модель № 54398 РФ. Пробоотборник / Н.Г. Максимович, В.Т. Хмурчик // Заявитель и патентообладатель ФГНУ «Естественнонаучный институт». – № 2005139519/22; заявл. 16.12.05; опубл. 27.06.06.
7. *Максимович Н. Г.* Патент на изобретение № 2312719 РФ. Консорциум штаммов углеводородокисляющих бактерий *pseudomonas aeruginosa* НД КЗ-2 в качестве деструктора нефтепродуктов и способ очистки нефтезагрязненных подземных вод / Н.Г. Максимович, В.Т. Хмурчик // Заявитель и патентообладатель ООО «Лукойл-Пермь». – № 2006104797; заявл. 15.02.06; опубл. 20.12.07.

Maximovich N.G., Meshcheryakova O.Y., Hmurchik V.T.

MICROBIOLOGICAL PROCESSES DURING THE OIL POLLUTION OF KARST MASSIFS

Institute of Natural Sciences of Perm State University

The peculiarities of microbiological processes in the regions of karstic rocks are examined in this article. The methods of environmental biological purification from contamination with oil and oil products are considered. Using bacterial preparation, developed on the basis of aboriginal hydrocarbon-oxidizing microflora, the experimental tests of the method of contaminated karstic waters control over territory of the Polazna oil deposit of the Perm Region were led.