

**НАУЧНЫЙ ОТЧЕТ**  
**об экспедиционных исследованиях Института химии нефти СО РАН в 2006 г.**

Многолетние экспедиционные исследования Института проводятся с целью обеспечения образцами горных пород (кернов) и каустобиолитов (нефти, битуминозные породы, сланцы, угли, торф) для выполнения фундаментальных исследований, проводимых в рамках **научного направления РАН 4.6. СО РАН 17: «Физико-химические основы технологий добычи и глубокой экологически безопасной переработки ископаемого, возобновляемого и техногенного сырья Сибири. Энерго- и ресурсосберегающие технологии. Химия и физикохимия природных объектов», программы СО РАН 17.2. «Комплексные физико-химические методы увеличения нефтеотдачи, переработки нефти и газового конденсата, природных и сопутствующих газов», проектов ИХН СО РАН: № 1 «Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей, регулирование их реологических характеристик в процессах добычи и транспорта» (РН 0120.0 404461), № 2 «Разработка научных основ прогноза состава и свойств углеводородного сырья Сибири по данным о природе нефтей и родственных объектов, глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья и нефтяных попутных газов с применением новых методов инициирования химических реакций» (РН 0120.0 404459), программы СО РАН 17.4. «Защита атмосферы, природных вод и почв», проекта № 3 ИХН СО РАН: «Научные основы получения и применения новых материалов для решения экологических и ресурсосберегающих проблем нефтегазового комплекса» (РН 0120.0 404460); а также **Междисциплинарных проектов СО РАН №№ 4, 42, 85 и 118** (постановление Президиума СО РАН от 09.02.2006 г. № 55), **комплексных проектов СО РАН № 4.10 и 4.11** (постановление Президиума СО РАН от 09.02.2006 г. № 54).**

**Отряд № 1.**

Работы по отбору образцов пород, вод и битумов проведены в трех районах: в Тункинской долине Иркутской области, в устье реки Селенга и в районе п. Апрельково республики Бурятии (рис. 1).

Для анализа состава мигрирующего по разломам органического вещества отобраны и доставлены в г. Томск воды термальных источников Иркутской области и Бурятии.

Для исследования влияния состава органического вещества на концентрирование в породах металлов отобраны и доставлены в г. Томск образцы черных золотоносных сланцев Бурятии.

Для уточнения распространенности в пределах севера республики Хакасии нефтидов с характеристичным химическим составом отобраны и доставлены в г. Томск придонные осадки соленых озер и образцы битумов Хакасии.

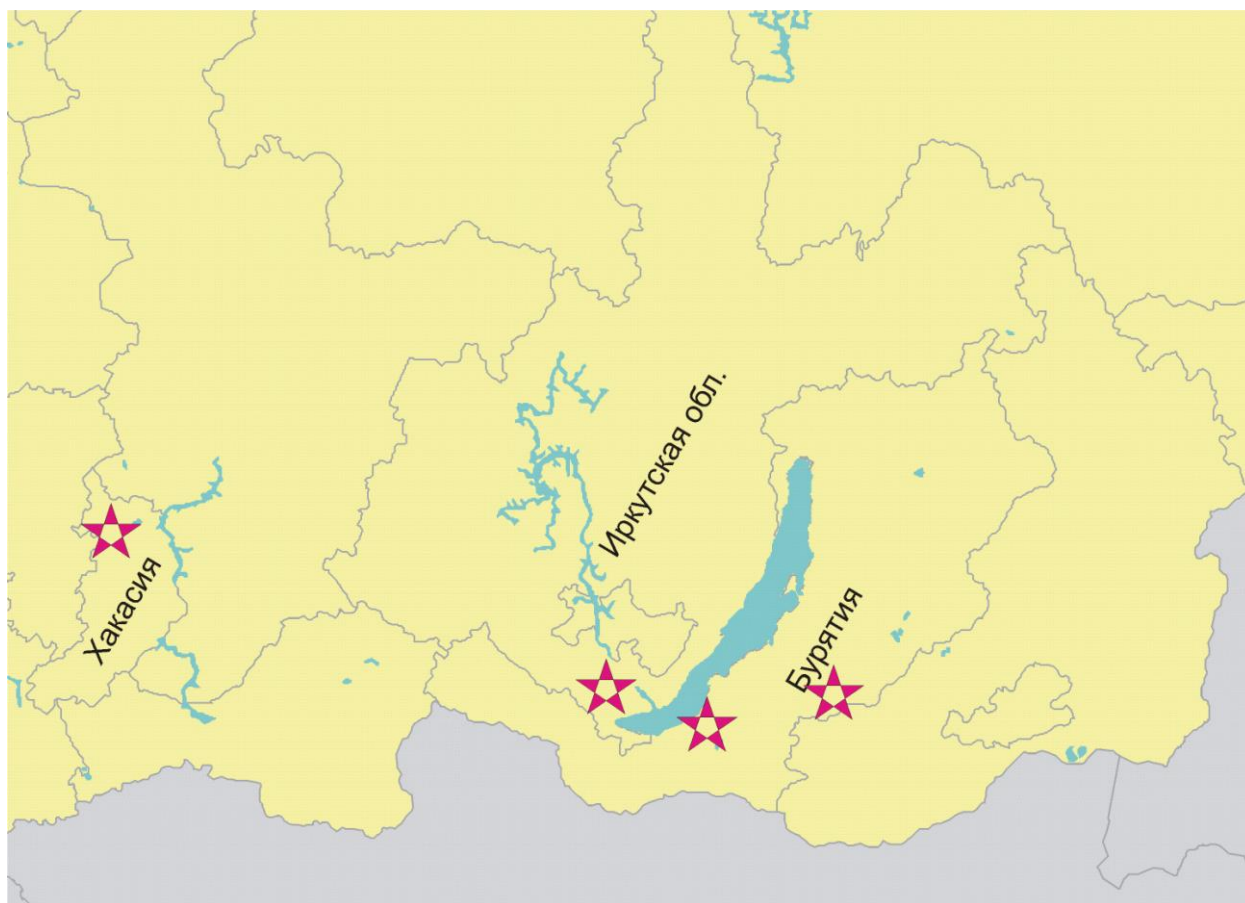


Рис. 1. Районы работ экспедиционного отряда № 1

### **Отряд № 2.**

Проведена экспедиция в республики Бурятия, Коми, Хакасия и Монгольскую народную республику с целью отбора проб природных вод и донных отложений озер, горных пород, проб нефти из добывающих и нагнетательных скважин, нефтепроявлений и почвы для микробиологических и физико-химических исследований.

В качестве объектов исследования служили вязкая нефть месторождений Монголии, Усинского месторождения республики Коми, битумоиды и загрязненная почва, нефтепроявления в долине Сохочул (Хакасия), вода и донные осадки озер Хакасии (Тус, Беле, Шира и Пионерское), пробы воды термальных источников Забайкалья (Бурятия).

Окисление органических веществ с участием  $O_2$  и  $H_2$  - распространенный процесс в гео- и биологических системах. Процессы ферментативного окисления углеводов протекают в аэробных и анаэробных условиях. Как показали исследования, вода озер Тус

и Беле является щелочной с рН 8,2 – 9,5. Окислительно-восстановительный потенциал определяется на разных глубинах от +50 до +180 мВ, т.е. существуют условия для развития аэробной и анаэробной микрофлоры.



Рис. 2. Общий вид озера Тус

**Озеро Тус** расположено в 30 км севернее озера Шира с максимальной глубиной 3 м. Озеро является бессточным с горько-соленой мутной водой. Уровень солёности воды в озере изменяется в разные годы от 70 до 130 г/л. Содержание карбонатов и гидрокарбонатов в воде - 187 и 1371 мг/л соответственно. Осажденные из озерной воды соли образуют на дне солевую "корку", толщиной 0,2 - 0,3 м. Под "коркой" залегают

сероводородные илы, соответствующие требованиям, предъявляемым для иловых сульфидных лечебных грязей (рис. 2).

**Озеро Беле** – самое крупное озеро республики, максимальная глубина – 48,2 м. По химическому составу вода является сульфатно-хлоридной натриево-магниевой с минерализацией до 20 г/л, рН 8,9 – 9,2. Содержание карбонатов и гидрокарбонатов в воде - 264 и 937 мг/л соответственно.

**Озеро Шира** имеет максимальную глубину около 22 м. Минерализация колеблется в интервале от 16 до 16,9 г/л. Среди основных анионов определен сульфат 7,3 – 10,8 г/л, хлор-ион 2 г/л. Концентрация гидрокарбонатов и карбонатов не превышала 1 и 0,2 г/л соответственно. Основными катионами в воде озера Шира являются натрий (от 2,4 до 3,9 г/л) и магний (около 1 – 1,2 г/л). Концентрация кальция и калия в воде не превышала 57 и 76 мг/л соответственно. Вода озера Шира характеризуется сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатным натрий-магниевым составом. Концентрация кислорода в воде достигает 8 мг/л. В нижних слоях воды и донных осадках присутствует кислород и сероводород (30 мг/л) одновременно. Здесь наблюдается резкий градиент окислительно-восстановительного потенциала: Eh-хемоклин. Активная реакция среды озера – щелочная. рН изменяется в пределах 8,40 - 9,3. Присутствуют биогенные элементы: общий и минеральный фосфор, аммонийный азот, нитритный азот.

Содовые озера, будучи экстремальными местами обитания, населены своеобразным сообществом микроорганизмов, простейших и водорослей, приспособленных к высокощелочной среде с избытком натрия и очень низким содержанием иона водорода.

Поэтому такие озера оказались удобным полигоном для изучения видового разнообразия бактерий при pH 8,5 - 10 и солености 70 - 130 г/л. Особый интерес представляет карбонат-хлоридное (с pH 9,5) озеро Тус, расположенное в Минусинской межгорной впадине.

Среди алкалофильных микробных сообществ содовых озер были известны несколько видов аэробов и фототрофов. Морфологическое разнообразие микроорганизмов на клеточном уровне представлено на рис. 3. В содовых водоемах, как и в галофильных сообществах морских систем, характерен метилотрофный путь метаногенеза. Восстановленные газы (сероводород, аммиак и метан), образуемые анаэробными организмами при переходе в аэробную зону, могут служить субстратами для литотрофных организмов, которые формируют окислительный фильтр.

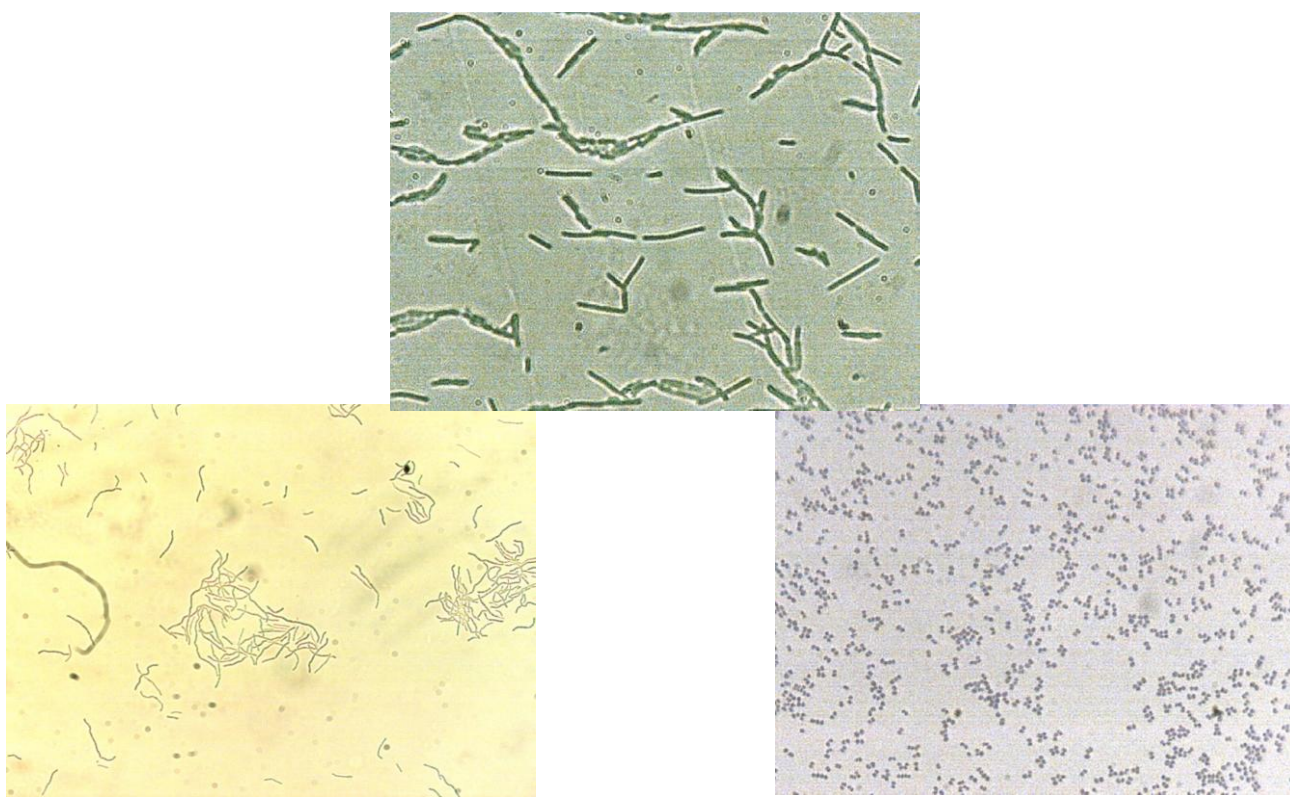


Рис. 3. Морфологическое разнообразие микроорганизмов озера Тус на уровне клетки

К ним относятся - алкалофильные тионовые бактерии, которые окисляют серные соединения, в том числе сероводород и алкалофильные водородоокисляющие бактерии.

Из фототрофной группы микроорганизмов определены пурпурные и зеленые бактерии, относящиеся к окрашенным серобактериям. Кроме того, в донных осадках озера Тус определена группа зеленых бактерий рода **Chlorobium**. Эти организмы образуют анаэробный окислительный фильтр, работающий на свету в отсутствие кислорода. Типичные обитатели содовых водоемов - пурпурные бактерии рода *Ectothiorhodospira* -

способны окислять сероводород, откладывая капли серы вне клеток, до сульфата. Существует два пути биотического появления сульфата. Первый связан с аэробными тионовыми бактериями, использующими для окисления серных соединений кислород, который продуцируют цианобактерии (для алкалофильного сообщества они описаны Сорокиным). Второй - анаэробный, осуществляемый пурпурными бактериями. Пурпурные фототрофы, *Chlorobium* и сульфатредукторы – звенья одного цикла.

Род **Chlorobium**: клетки палочковидные, очень мелкие, около 1 микрона в диаметре, одиночные или соединены в цепочки, пары и таблички, окружены слизью, содержат зеленый пигмент – бактериохлорин (бактериовиридин), сходные по спектру с хлорофиллом. Клетки размножаются делением, автотрофы. Они не растут на обычных органических средах, но развиваются на минеральных, разлагают CO<sub>2</sub>, окисляют сероводород, синтезируют органическое вещество: на свету – используя солнечную энергию, в темноте – используя энергию, освобождающуюся при окислении сероводорода. Сероводород окисляют только до серы, причем последний не откладывается в клетках. Типичным представителем является **Chlorobium limicola**. Чистые культуры окрашены либо в зеленый, либо в коричневый цвет. Фотосинтетические пигменты локализованы в цитоплазматической мембране и хлоросомах. Основные пигменты бактериохлорофиллы. Основные каротиноиды-хлоробактин у зеленых штаммов или изорениератин у коричневых штаммов. При фототрофном росте используют сульфид и полисульфидную серу в качестве доноров электронов для ассимиляции CO<sub>2</sub>. При окислении сульфида снаружи клеток появляются глобулы серы. Конечный продукт окисления – сульфат. Температура для роста клеток – 25 - 35 °С, оптимальная pH – 6,8 - 7,0, местами обитания служит сульфидосодержащий ил и вода пресных, солоноватых, пресных и морских вод.

Состав органического вещества, выделенного из воды и донных илистых осадков с запахом сероводорода озера Тус, исследовали методом хромато-масс-спектрометрии. Данные анализов представлены в табл. 1 и на рис. 4.

Таблица 1 – Органические соединения в донных осадках и в воде щелочного озера Тус

Наименование группы веществ	Количество вещества	
	донные отложения, мг/кг	вода, мкг/дм <sup>3</sup>
Фталаты	0,083	1,932
Парафины (C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub> )	1,489	5,248
Парафины (C <sub>21</sub> -C <sub>38</sub> )	3,338	15,825
Изо-алканы: Пристан iC <sub>19</sub>	0,126	0,112
Фитан iC <sub>20</sub>	0,277	0,246
Ароматические углеводороды		

(алкилбензолы)	0,012	0,183
Карбоновые кислоты	0,369	7,14
Олеиновая кислота	0,121	0,553
Ароматическая карбо-новая кислота (бензойная)		0.028
Этиловые эфиры карбоновых кислот	1,357	0,894
Этилолеат	0,241	0,113
Пропиловые эфиры карбоновых кислот	0,065	0,056
Фенолы		0,028
Фосфаты	0,149	0,245
Сера	0,629	1,883
N, N-диметиланилин		0,023
Бензтриазол		0,311

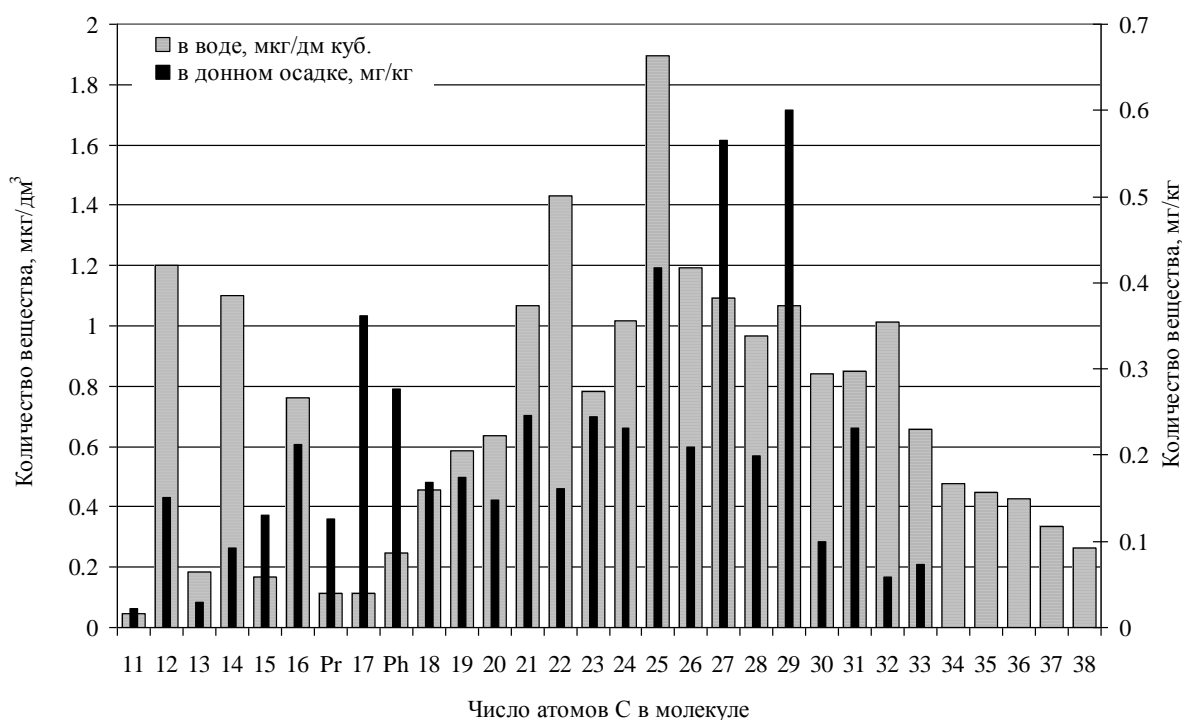


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение ациклических насыщенных углеводородов (n-алканов) в пробах воды и донных осадков озера Туг

Итак, можно заключить, что алкалофильное сообщество высокоминерализованных озер представляет полноценную трофическую сеть и функциональную систему, что необходимо для замыкания основных биогеохимических циклов, в котором большую роль играет серный цикл.

Изучение окислительной активности микроорганизмов нефтяных месторождений Монголии, Усинского месторождения и нефтепроявлений в долине Сохочул находится в стадии эксперимента, полученные данные в дальнейшем будут оформлены в виде статьи.

С целью определения микрофлоры термальных источников Бурятии и проведения микробиологических анализов с 31 августа по 7 сентября 2006 г. экспедиционным отрядом № 2 была проведена экспедиция в Иркутскую область и республику Бурятия. Был проведен отбор проб воды (9 проб) и донных осадков термальных источников в районе тектонического разлома. В отобранных образцах определено содержание микрофлоры разных физиологических групп – гетеротрофов, денитрификаторов и сульфатредукторов. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Численность микрофлоры в воде и донных осадках термальных источников республики Бурятия

Шифр и источники отбора проб	Гетеротрофы	Денитрифицирующие бактерии	Сульфатредуцирующие бактерии
	Количество клеток, в образцах под литерой «а» – в тыс./мл; в образцах под литерой «б» – в тыс./г		
1а - вода Аршан	0,54	13	0,03
1б - осад. Аршан	24 - 27	70	150
2а - вода Жемчуг	0,05 - 0,37	25	2
2б - осад. Жемчуг	80 - 120	150	150
3а	25	150	20
3б	390 - 470	150	1,3
4а	11	150	0,013
5а	30	150	0
5б	1480	150	6

При культивировании сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) из проб разных термальных источников Бурятии активность микроорганизмов определяли по образованию пирита и по изменению окислительно-восстановительного потенциала (Eh) от -45 до -375 мВ. Содержание нитритов определено в интервале от 1,0 до 100 мкг/л

Таким образом, по результатам микробиологического анализа проб донных осадков и воды соленых и пресных озер Хакасии гетеротрофной микрофлоры в воде пресных озер насчитывает 7,0 тыс. клет/мл, в воде соленых содовых озер ее количество достигает 400 тыс. клет/мл. Донные осадки пресных и соленых озер содержат повышенную численность микроорганизмов разных физиологических групп.

Физико-химический анализ проб воды соленых озер показал высокое содержание минеральных солей. Вода озера Тус 96,48 г/л. В пробах воды пресного озера Пионерское минерализация не превышает 0,21 г/л. Пробы воды озер Тус, Беле и Шира имеют соответственно сильно щелочную реакцию рН 8,4, 9,3, 8,6 с высоким содержанием карбонатов и гидрокарбонатов. Относятся к содовым озерам.

В сероводородных донных осадках озера Тус и Беле определено присутствие бактерий рода *Chlorobium*, синтезирующих органическое вещество, в том числе каротиноиды, которые усиливают лечебные свойства глинистых сероводородных осадков этих озер.

### **Отряд № 3.**

Отряд в составе 4 человек в течение июня – июля 2006 г провел ежегодные экспедиционные работы на участке Большого Васюганского болота в районе села Польшинка Бакчарского района Томской области. Проведены замеры pH болотных вод, температуры, окислительно-восстановительного потенциала, уровня болотных вод. Отобраны образцы верхового и низинного торфов. Определен ботанический состав торфов, влажность и степень разложения.

Собраны растения торфообразователи в зависимости от освещенности территории и увлажненности почвы: пушица, осока, и разные виды мхов. Часть растений высушивались в затененных и проветриваемых местах, другая часть в свежем виде доставлена в г. Томск и помещена в морозильную камеру для анализа каротиноидов.

### **Отряд № 4.**

Отобраны пробы бурого угля Мунайского месторождения Солтонского угольного разреза, который в настоящее время находится в разработке (рис. 5). Добыча угля проводится открытым способом. Разрез имеет три пласта - Гончаровский, Рогозинский и Носковский. Угли наносного, органического происхождения, характеризуются как угли марки ЗБ.

Проведены предварительные исследования технических характеристик. По теплотворной способности, зольности (6 %) и ряду других показателей они превосходят угли Канско-Ачинского бассейна.



Проведены предварительные исследования процесса горения смеси состава: мазут – 21,5 % об; вода – 21,5 % об; уголь «Солтонский»- 57 % об., подвергнутой кавитационной

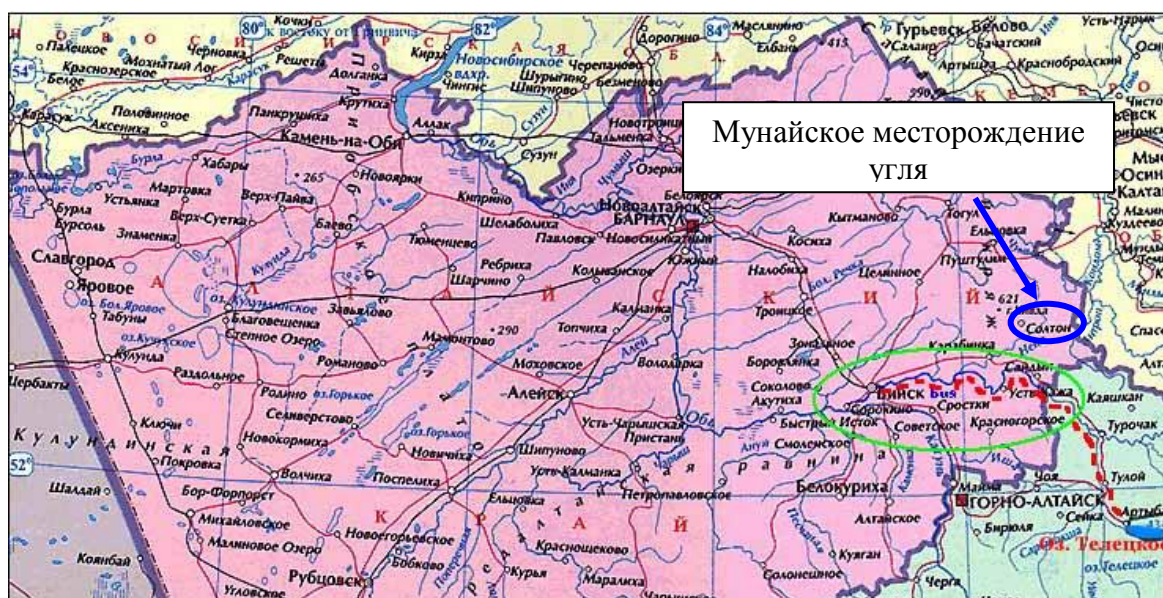


Рис. 5. Карто-схема места отбора пробы бурого угля Мунайского месторождения  
 обработке. Помещенная в печь навеска смеси с некоторой задержкой по времени воспламеняется, в факел выносятся частицы угля, которые интенсивно сгорают. Данная водомазутоугольная смесь (ВУМС) устойчиво горит в интервале температур  $500 \div 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

не сгоревший остаток составляет около 2 % от величины исходной навески.



Проведен также отбор проб бурого угля Барандатского месторождения Кайчакского угольного разреза. Начаты экспериментальные работы по исследованию влияния кавитационной обработки на состав и свойства водомазутоугольных смесей. Показано, что полученные в результате кавитационной обработки ВУМС обладают очень высокой вязкостью. Водомазутоугольные смеси, содержащие в своем составе более 70 % угля, расслаиваются в процессе хранения. Проведено изучение углеводородного состава (компонентов мазута) до и после кавитационной обработки. Показано, что увеличение доли угля в смеси способствует более полной

Рис. 6. Карто-схема места отбора пробы бурого угля Барандатского месторождения

деструкции тяжелых компонентов мазутной фракции.

Директор ИХН СО РАН, д.т.н., профессор

Л.К. Алтунина

Зав. Музеем нефтей, к.г.-м.н.

И.Г. Яценко

Руководители экспедиционных работ:

д.х.н. О.В. Серебrenникова

к.б.н. Л.И. Сваровская

к.т.н. Н.В. Юдина

д.х.н. А.К. Головки