

УДК 631.46:576.8

Роль агрессивной группы микроорганизмов в процессах разрушения железобетонных конструкций при загрязнении ландшафта нефтью

Л.К. Алтунина, Л.И. Сваровская, И.Г. Яценко*

*Институт химии нефти СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 4*

Поступила в редакцию 11.02.2015 г.

На нефтезагрязненной территории Усть-Балыкского месторождения в районе разрушенных опор линий электропередач (ЛЭП) исследована численность и разнообразие агрессивной микрофлоры, принимающей активное участие в процессах коррозии нефтепромышленного оборудования и бетонных гидросооружений. Исследования показали, что на поверхности разрушенных опор, в загрязненной воде и донных отложениях численность агрессивных микроорганизмов на 3–5 порядков больше в сравнении с пробами, отобранными на незагрязненной территории, где опоры ЛЭП в рабочем состоянии. С помощью геоинформационных систем построена карта Усть-Балыкского месторождения.

Ключевые слова: бетонные гидросооружения, биокоррозия, микроорганизмы, картографирование; concrete hydraulic structures, bio-corrosion, microorganisms, mapping.

Введение

Нефть и нефтепродукты являются опасными загрязнителями окружающей среды и пагубно влияют на все звенья биологической цепи. Изливаясь на поверхность заболоченной почвы, нефть быстро распространяется. В летний период часть ее активно испаряется и в виде аэрозолей переносится на значительные расстояния, загрязняя атмосферу, почву, воду и растительность. Другая часть, загрязняющая почву, мигрирует по горизонтали и вертикали, подвергается биодеструкции, сорбции, эмульгированию и другим преобразованиям [1]. Загрязнение почвы нефтепродуктами в концентрации 5–6% создает критическую ситуацию, при которой растительный покров не возобновляется. Особенно уязвима в этом отношении экосистема заболоченных территорий [2]. Применение геоинформационных систем (ГИС) позволит в короткие сроки определить загрязненную нефтью труднодоступную территорию и своевременно составить план рекультивационных мероприятий.

Нефть и особенно сопутствующая минерализованная пластовая вода содержат миллионы разнообразных микроорганизмов, в том числе группы агрессивных бактерий (сульфатредуцирующих, тионовых и углеводородокисляющих), продуцирующих сероводород, серную кислоту, углекислоту, карбоновые кислоты, эфиры, спирты, кетоны, альдегиды. Продукты жизнедеятельности микроорганизмов способствуют интенсивной коррозии нефтепромышленного

оборудования, строительных гидросооружений, бетонных оснований линий электропередач (ЛЭП) [3].

Многолетний мониторинг рабочего состояния и сохранности опор показал, что на заболоченной нефтезагрязненной территории идет ускоренное разрушение железобетонного фундамента опор ЛЭП. Причиной разрушения служит совместное действие химических и микробиологических процессов выщелачивания железа, алюмо-силикатов, гипса, кальция и магния, входящих в состав цемента [4].

Химическая коррозия бетона. На обводненной болотистой территории между солями воды и бетоном протекают обменные реакции с образованием растворимых соединений, которые легко вымываются, нарушая структуру и снижая прочность конструкции. К таким соединениям относится $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который при взаимодействии с сульфатом образует гипс ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), объем которого в 2 раза больше. В этом случае под действием внутреннего давления в бетоне появляются трещины и поры. Кроме гипса продуктами химических реакций служат и другие соединения с еще большим объемом, например, сульфалоюминат ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 + 30\text{H}_2\text{O}$) [5].

Биологическая коррозия бетона. Биологической коррозией называется процесс выщелачивания соединений цемента агрессивными микроорганизмами, к которым относятся тионовые, сульфатредуцирующие и углеводородокисляющие, дополненные дрожжевыми и грибковыми культурами. Сообщество агрессивных микроорганизмов способно разрушить практически все виды строительных сооружений [6].

На Усть-Балыкском месторождении разрушены железобетонные основания опор ЛЭП на террито-

* Любовь Константиновна Алтунина (alk@ipc.tsc.ru);
Лидия Ивановна Сваровская (sli@ipc.tsc.ru); Ирина Германовна Яценко (sric@ipc.tsc.ru).

рии, которая загрязнена нефтью и сопутствующей минерализованной (пластовой) водой. Причиной их разрушения служит совместное действие химических и микробиологических процессов коррозии.

Цель настоящей статьи – исследовать численность и структуру агрессивных микробных сообществ, принимающих участие в процессах коррозии железобетонных конструкций, в районе разрушенных бетонных опор ЛЭП на территории Усть-Балыкского месторождения.

Методы

Объектами исследования служили образцы загрязненной почвы, воды, отмершая растительность, соскобы с разрушенных бетонных фундаментов ЛЭП.

С помощью ГИС и космических снимков (КС) построена карта Усть-Балыкского месторождения с основными типологическими единицами ландшафта. Для картографирования местности применялись цифровые модели рельефа ASTER GDEM и SRTM. Средствами ГИС на ландшафтную карту наложена карта «Развитие нефтегазового комплекса» масштабом 1:500000 с границами месторождений и нефтепроводов.

Микробиологический анализ осуществляли методом посева отобранных образцов на селективные среды для определения численности углеводород-окисляющих, сульфатредуцирующих и тионовых бактерий [7]. Величину рН и окислительно-восстанови-

тельного потенциала (E_h , мВ) измеряли потенциометрическим методом с помощью прибора «рН-150». Экстракцию нефти для определения концентрации загрязнения грунта и воды проводили хлороформом с последующим определением веса нефти и ее процентного содержания в анализируемых пробах.

Хроматографический анализ экстрагируемой нефти выполняли на хроматографе «Кристалл 2000», длина кварцевой капиллярной колонки – 25 м, внутренний диаметр – 0,22 мм, стационарная фаза – SE-52. Линейное повышение температуры составило от 50 до 290 °С.

Результаты и их обсуждение

В условиях труднодоступной заболоченной территории Западной Сибири более перспективным направлением в оценке экосистемных изменений представляется применение дистанционных методов для построения карты с использованием КС. Обработку КС территории загрязнения Усть-Балыкского месторождения проводили с помощью программного пакета ERDAS Imagine. На полученную цифровую карту накладывались следующие векторные слои: железные и автомобильные дороги, нефтепроводы и газопроводы, реки, линии электропередач, населенные пункты Усть-Балыкского месторождения (рис. 1).

Микробиологические исследования образцов соскоба и крошки разрушенных бетонных опор ЛЭП, отобранные на загрязненной территории, показали,



Рис. 1. Карта территории Усть-Балыкского месторождения

что степень разрушения объектов коррелирует с высокой численностью сульфатредуцирующих (СРБ), тионовых и углеводородокисляющих (УОБ) бактерий, которые определяются в количестве 120–240 млн клет./г. Необходимо отметить, что группа тионовых, активно вызывающая коррозию, почти во всех отобранных загрязненных пробах в 2–3 раза больше СРБ. На чистых, незагрязненных местообитаниях численность исследуемой микрофлоры на 3–5 порядков меньше и не превышает 24 тыс. клет./г. В образцах загрязненной воды, отобранной на участке разрушенных опор, определены представители цианобактериального сообщества родов *Thormidium*, *Anabaena*. Органические соединения, активно синтезируемые цианобактериями, служат источником питания и энергии для многих видов бактерий.

Загрязняя почву и поверхностные воды, углеводороды нефти деградируют медленно за счет химической и биологической деструкции. Для более глубокого окисления углеводородов нефти необходима стимуляция биокаталитических процессов. С этой целью мы применили подкормку раствором минерального азотистого соединения. Биодеструкцию проводили в течение 30 сут. Исходная концентрация загрязнения почвы составила 57 г/кг, в конце эксперимента на контрольном участке за счет естественной микрофлоры без подкормки – 38,7 г/кг, на опытном, с применением питательного субстрата, – 9,4 г/кг. Биодеградация нефти на контрольном участке составила 32%, на опытном – 83%.

Изменения в составе нефти определены методом хроматографии. На рис. 2 представлены хроматограммы углеводородов исходной нефти, биодegradированной естественной микрофлорой в течение 30 сут (контроль) и микрофлорой, стимулированной азотистым питательным субстратом (опыт). На хроматограмме высота пиков соответствует содержанию индивидуальных углеводородов (н-алканов) нефти. Цифрами обозначено число молекул углерода в каждом углеводороде. Пик ФАБ (см. рис. 2) обозначает соединение фенилалкилбензол, которое очень медленно, в течение длительного времени подвергается ферментативному окислению. При активной утилизации н-алканов относительное содержание ФАБ возрастает, высота этого пика заметно увеличивается (см. рис. 2, опыт). ФАБ используется как маркер для правильного обозначения индивидуальных углеводородов.

В результате биодеструкции в открытой среде (контроль) отмечено снижение содержания легких (C_{13} – C_{16}) и средних (C_{18} – C_{20}) алканов. Внесение подкормок стимулирует активность микрофлоры, численность которой увеличивается на 2–3 порядка. Повышается активность окислительных ферментов. В опытном варианте за 30 сут параллельно окислились почти все углеводороды (УВ) нефти на 80–90%.

Конечными продуктами биодеструкции УВ являются CO_2 и вода, промежуточными – спирты, эфиры, карбоновые кислоты, гидроперекиси и растворители. Благодаря активной ферментативной системе группа УОБ, наряду с УВ нефти, способна утили-

лизировать лигносульфонаты и другие органические соединения, входящие в состав минералов [8, 9].

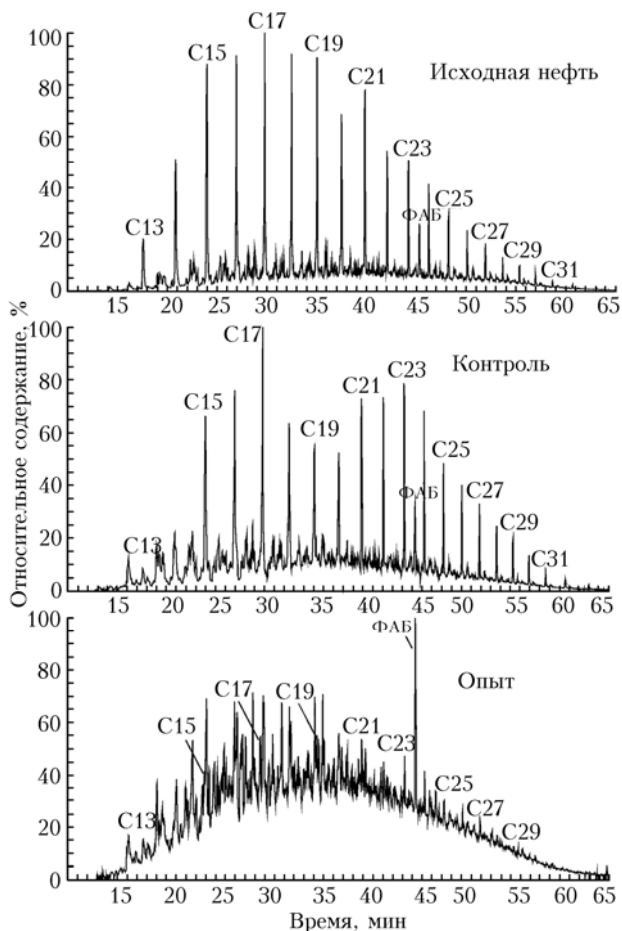


Рис. 2. Хроматограммы углеводородов (н-алканов) исходной нефти, при биодegradации естественной (контроль) и стимулированной микрофлорой (опыт)

В окислении Fe, сульфидных минералов и серы, входящих в состав цемента, непосредственное участие принимают тионовые и сульфатредуцирующие бактерии. Кинетика окисления Fe^{2+} в присутствии тионовых ускоряется в сотни раз. Группа тионовых состоит из разных представителей, растущих в кислой и щелочной средах. Источником углерода для них служит CO_2 , а энергии – неорганические соединения серы. Рост тионовых сопровождается образованием серной кислоты, вызывающей коррозию бетона и железа. Тионовые бактерии имеют широкое распространение в почве, серных горячих источниках, пластовых водах, содержащих сульфиды.

Рост СРБ при окислении органических веществ сопровождается образованием значительного количества сероводорода, активно участвующего в процессах коррозии. Акцептором служит сульфат. На средах с добавлением лактата и этанола, но не содержащих сульфатов, проявляется синтрофный рост СРБ и метанобразующих. В результате накопления биомассы деструктивные процессы железобетонных сооружений принимают масштабный характер.

Заключение

В заключении можно сказать, что причиной разрушения бетонных оснований опор ЛЭП на территории Усть-Балыкского месторождения является совместное действие химической и микробиологической коррозии. Распространение агрессивной микрофлоры на заболоченном участке является следствием разлива нефти и пластовой воды, содержащей сотни миллионов клеток. Кроме микроорганизмов пластовая вода насыщена минеральными солями, которые вступают в реакцию с соединениями цемента, что вызывает химическую коррозию бетона.

Применение ГИС-технологий позволит в короткие сроки определить площадь загрязнения нефтью и своевременно составить план мероприятий по локализации и рекультивации загрязненной труднодоступной территории.

Следовательно, восстановительные работы должны сочетаться с мероприятиями по очистке водной поверхности и почвы от нефти и с мероприятиями по защите железобетонных конструкций от химической и микробиологической коррозии.

Следует отметить, что количественное содержание тионовых бактерий и СРБ можно использовать как биоиндикатор ранних процессов коррозии бетонных и железобетонных сооружений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Соглашения о предоставлении субсидии № 14.607.21.0022 от 05.06.2014, выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направ-

лениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

1. Мазур И.И., Молдованов О.И., Шишков В.Н. Инженерная экология. Общий курс в 2-х т. М.: Высшая школа, 1996. Т. 1. 636 с.
2. Altunina L.K., Svarovskaya L.I., Polishchuk Yu.M., Tokareva O.S. Remediation of the Damaged Environment of Oil Producing Areas // Petroleum Chemistry. 2011. V. 51, N 5. P. 381–385.
3. Гарифуллин Ф.С., Гатин Р.Ф., Шилькова Р.Ф., Саломов Р.М., Арсланов Ф.Г. Критерий оценки интенсивности сульфидообразования в пластовой воде // Нефтепромысловое оборудование. 2002. № 11. С. 100–101.
4. Мелехин А.А., Крысин Н.И., Третьякова Е.Щ. Анализ факторов, влияющих на долговечность цементного камня за обсадной колонной // Нефтепромысловое дело. 2013. № 9. С. 77–81.
5. Корневский А.А., Авакян З.А., Каравайко Г.И. Микробиологическая деструкция синныритов // Микробиология. 1992. № 6. С. 1011–1017.
6. Рубенчик Л.И. Микроорганизмы как фактор коррозии бетонов и металлов. Киев: Академия наук УССР, 1950. 65 с.
7. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Ленинград: Наука. 1974. 194 с.
8. Bock E., Sand W. The microbiology of masonry biodegradation // J. Appl. Bacteriol. 1993. V. 74, N 5. P. 503–514.
9. Bryner L., Jamerson A. Microorganism in leaching sulfide minerals // Appl. Microbiol. 1958. V. 6, N 4. P. 187–191.

L.K. Altunina, L.I. Svarovskaya, I.G. Yashchenko. The part of microorganism aggressive group in the process of ferroconcrete constructions destruction after oil pollution of landscape.

The abundance and diversity of aggressive microflora, sampled in the oil-polluted territory of Ust-Balykskoye oilfield near the destroyed transmission towers and taking an active part in corrosion of oilfield equipment and concrete hydraulic structures, have been investigated. The investigations have shown that on the surface of the destroyed towers, in the polluted water and bottom sediments the number of aggressive microorganisms is by 3–5 orders of magnitude higher as compared to the samples from non-polluted area, where transmission towers were in operating condition. Using GIS-technologies we have made a map of Ust-Balykskoye oilfield.