

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

*На правах рукописи*



**Тумэндэмбэрэл Гэрэлмаа**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БИОДЕГРАДАЦИИ ВЯЗКИХ НЕФТЕЙ  
МОНГОЛИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ И  
РЕКУЛЬТИВАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ**

**02.00.13 - Нефтехимия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск-2010

Работа выполнена в лаборатории коллоидной химии нефти  
Института химии нефти СО РАН

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,  
Алтунина Любовь Константиновна

кандидат биологических наук, доцент,  
Сваровская Лидия Ивановна

Официальные оппоненты: доктор биологических наук, профессор,  
Загребельный Станислав Николаевич

кандидат химических наук, доцент,  
Певнева Галина Сергеевна

Ведущая организация: институт нефтегазовой геологии и геофизики  
им. А.А. Трофимука СО РАН, г.Новосибирск

Защита состоится «26» мая 2010 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета  
Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634021, Томск, проспект  
Академический, 4

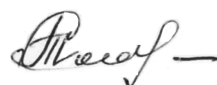
e-mail: [dissovet@ipc.tsc.ru](mailto:dissovet@ipc.tsc.ru),

fax: (3822) 49-14-57

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
Института химии нефти СО РАН

Автореферат разослан «\_14\_» апреля 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Сагаченко Т.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Высоковязкие нефти в настоящее время рассматриваются как основной резерв мировой добычи нефти. Их запасы примерно в 5 раз превышают извлекаемые запасы нефтей малой и средней вязкости. Разработка месторождений высоковязких нефтей ведется, как правило, с применением методов теплового воздействия.

В последние годы в Монголии введены в эксплуатацию нефтяные месторождения – Тамсагбулаг, Зуунбаян и Цагаан-Элс, где запасы вязкой нефти составляют 1.5 млрд. баррелей. Их добыча осуществляется методом теплового воздействия на залежь. Этот метод является эффективным, но технологически сложным и высоко затратным. Для повышения нефтеотдачи ведутся поиски и разрабатываются комплексные физико-химические и микробиологические методы увеличения нефтеотдачи. В основе этих методов лежит способность микроорганизмов к ферментативному окислению углеводородов нефти с образованием продуктов метаболизма, изменяющих реологические свойства нефти и способствующих ее вытеснению из пласта.

Способность микроорганизмов к деструкции углеводородов (УВ) нефти и нефтепродуктов лежит в основе многих биотехнологий, направленных на улучшение экологических условий, в том числе, биотехнологии восстановления нефтезагрязненных почв и водных акваторий. Считается, что наиболее распространенными в загрязненных местах обитания являются бактерии родов: *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter* и *Acinetobacter*. Именно этим организмам, принадлежащим к углеводородоокисляющей группе, отводится основная роль в процессах естественного самоочищения почв от нефтяных загрязнений. Углеводородоокисляющие микроорганизмы способны окислять алканы, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены в условиях широкого диапазона температур – от минус 5 до +75 °С. Микробному воздействию подвергаются практически все известные углеводороды. Кроме того, важную роль в деградации углеводородов играют вещества с поверхностно-активными свойствами, которые превращают нефтяную пленку в мелкодисперсную эмульсию, что приводит к увеличению площади контакта нефтяных капелек с бактериями и улучшает аэрацию. Процесс биодеструкции углеводородов нефти сопровождается изменением физико-химических свойств, группового и индивидуального углеводородного состава нефтей. Следует отметить, что нефть – многокомпонентная система, поэтому процесс ее биodeградации носит сложный характер и зависит от ее физико-химического состава.

Для вязких нефтей Монголии достаточно хорошо изучен состав углеводородов. Но их трансформация в процессе биодеструкции пластовой микрофлорой ранее не исследовалась. В этом отношении особый интерес представляет изучение процесса ферментативного окисления углеводородов вязких нефтей Монголии пластовой микрофлорой и почвенным биоценозом.

**Цель данной работы:** исследование процессов биодegradации вязких нефтей, изменение их группового состава и разработка экологически безопасного комплексного физико-химического и микробиологического метода увеличения нефтеотдачи высоковязких нефтей Монголии и метода рекультивации нефтезагрязненных почв.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- изучить физико-химические и микробиологические характеристики пластовых флюидов месторождений Монголии;
- исследовать активность пластовой микрофлоры в процессах биодеструкции углеводородов вязких нефтей;
- изучить стимулирующее действие азотистых компонентов нефтевытесняющей композиции ПАВ на численность и окислительную активность микроорганизмов;
- исследовать изменение состава индивидуальных углеводородов вязких нефтей при биодegradации в почве и жидкой среде (н-алканы и алкиларены нафталинового и фенантренового рядов);
- исследовать закономерность вытеснения вязкой нефти и компонентов композиции комплексным микробиологическим и физико-химическим методом на насыпных моделях пласта;
- провести лабораторные и полевые испытания по очистке почв от нефтяных загрязнений.

**На защиту выносятся:**

- Изменение состава индивидуальных углеводородов при биодegradации высоковязких нефтей Монголии в присутствии композиции НИНКА, содержащей ПАВ и азотистые субстраты.

- Комплексный физико-химический и микробиологический метод увеличения нефтеотдачи месторождений высоковязких нефтей Монголии.

- Метод рекультивации почв Монголии, загрязненных вязкой нефтью, на основе биодеструкции углеводородов.

**Научная новизна работы.**

Установлено активное окисление углеводов ассоциацией углеводородокисляющих микроорганизмов, выделенных из нефти изучаемых месторождений.

Изучено стимулирующее влияние компонентов композиции на оксигеназную активность пластовой микрофлоры с накоплением продуктов метаболизма, способствующих вытеснению нефти из пласта.

Впервые изучены изменения состава насыщенных и ароматических углеводов высоковязких нефтей Монголии в процессе их биодegradации. Показано, что в процессе биодegradации параллельно с н-алканами окисляются би- и триалкилароматические углеводороды.

Впервые разработан комплексный микробиологический и физико-химический метод вытеснения вязких нефтей месторождений Монголии.

Впервые показано, что вытеснение нефти комплексным методом на основе композиций ПАВ и углеводородокисляющей микрофлоры сопровождается изменениями состава н-алканов, алкилароматических углеводородов.

Впервые проведен комплекс рекультивационных мероприятий, направленных на активизацию деструктивных процессов в нефтезагрязненной почве на территории Монголии.

**Практическая значимость работы.** Проведенные исследования являются научной основой разработанного комплексного микробиологического и физико-химического метода увеличения нефтеотдачи залежей вязких нефтей Монголии без применения теплового воздействия и микробиологического метода ремедиации нефтезагрязненных почв.

**Апробация работы:** Основные разделы работы доложены и обсуждены на IV Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2007 г.), VII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2009 г.), The 3<sup>rd</sup> International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources (Ulaanbaatar, Mongolia 2008, г.).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести разделов, выводов, списка литературы из 181 наименований. Работа изложена на 121 страницах, содержит 28 таблиц и 34 рисунка.

Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям доктору техн. наук, профессору Л.К. Алтуниной и к.б.н., доценту Л.И. Сваровской, коллективу лаборатории коллоидной химии нефти, заведующему лабораторией углеводов и

высокомолекулярных соединений нефти доктору хим. наук А.К. Головки за помощь при проведении исследований и написании диссертации.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

### Глава 1. Вязкие нефти: запасы в мировом масштабе, физико-химические свойства, биодegradация, методы добычи и рекультивации почв

Представлен обзор литературных данных о мировых запасах вязких нефтей. Приведен обзор существующих технологий увеличения нефтеотдачи на основе геохимической деятельности микрофлоры. Представлены особенности биодegradации УВ нефти в воде, почве и пластовых условиях. Обобщены данные по изменению состава и закономерности биодegradации УВ нефти. Рассмотрен механизм окисления индивидуальных углеводородов и функциональных групп нефти.

Изложен научный обзор теоретических исследований по способам рекультивации почв от нефтяных загрязнений.

### Глава 2. Объекты, материалы и методы исследования

Объектами для нефтехимических, физико-химических и микробиологических исследований являлись пробы вязких нефтей и пластовой воды, отобранные из нагнетательных и добывающих скважин месторождений Тамсагбулаг и Цагаан-Элс.

Месторождение Тамсагбулаг расположено в восточной части Монголии в Тамсагбулагской провинции, Цагаан-Элс – в юго-восточной части, в провинции Восточное Гоби. Основная характеристика изучаемых нефтей приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики нефтей Монголии

Показатели	Значения для нефти месторождения	
	Цагаан-Элс	Тамсагбулаг
Вязкость при 25°C, мПа·с	178,04	23,86
Плотность при 20 °C, кг/м <sup>3</sup>	921,2	845,5
Содержание, % мас.		
парафинонафтеносодержащие УВ	68,2	83,2
ароматические УВ	15,8	11,2
смолистые	13,4	4,0
асфальтены	2,6	1,6
Элементный состав, % мас.		
С	87,7	85,2

H	11,08	13,18
N	0,3	0,2
S	следы	0,14
O	1,1	1,2

Лабораторные исследования процессов биодegradации углеводородов в нефтезагрязненных почвах проводили при моделировании нефтяного загрязнения степных глинистых почв Монголии внесением вязкой нефти.

Описаны микробиологические и химические методики, применяемые при выполнении экспериментов. Для количественного учета микрофлоры, ее идентификации и исследования процессов биодegradации углеводородов вязкой нефти применялись стандартные микробиологические и нефтехимические методы. Опыты по биодegradации нефти проводили в условиях периодического культивирования на жидких минеральных средах, моделирующих состав пластовой воды. Изменения химического состава нефтяных образцов изучали методами ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H-спектromетрии, газожидкостной хроматографии (ГЖХ), хроматомасс-спектromетрии (ГХ/МС) и элементного анализа. Эксперименты проводили по схеме, приведенной на рисунке 1.



Рисунок 1 – Общая схема биодegradации нефти

### Глава 3. Физико-химическая и микробиологическая характеристика нефтяных пластов месторождений Монголии: Тамсагбулаг, Цагаан-Элс

В главе приведены результаты исследований физико-химических и микробиологических характеристик пластовых флюидов месторождений Монголии: Тамсагбулаг и Цагаан-Элс. Пластовые воды месторождения Тамсагбулаг, содержащие минеральные и органические соединения, относятся к типу гидрокарбонатно-натриевых (по Сулину) с температурой от 50 до 75 °С и минерализацией до 4 г/л, рН 7,0-7,5. Общая минерализация хлоркальциевой воды месторождения Цагаан-Элс определялась в интервале от 23 до 57,5 г/л, температура от 30 до 49 °С. Пластовые воды служат благоприятной средой для развития биоценоза. В ходе работы из проб пластовой воды и нефти выделено более 30 культур, определена их родовая принадлежность. Доминирующими являются представители родов *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Dietzia*, *Acinetobacter*, *Brevibacterium*, грибковые и дрожжевые культуры. В отобранных пробах пластовой воды методом посева на селективные среды определены также денитрифицирующие, тионовые и углеводородокисляющие группы бактерий. Их общая численность находилась в интервале 0,02-10 тыс клеток/мл.

#### **Составление и выбор ассоциаций микроорганизмов, способных к деградации углеводородов вязких нефтей**

В процессе работы были выделены и исследованы 12 штаммов-деструкторов углеводородов нефти. Выбор наиболее активных штаммов-деструкторов был проведён по способности к росту и размножению на минеральной жидкой среде с добавлением гексадекана или нефти в качестве единственного источника углерода и энергии. Исследования показали, что пять штаммов (*Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas putida*, *Acinetobacter johnsoni*, *Dietzia sp* W5026 (*Rhodococcus*), *Brevibacterium luteolum*), выделенных из нефтей Монголии, обладали способностью активно утилизировать гексадекан и нефть. Деструктивная активность каждого штамма при культивировании в жидкой среде с добавлением нефти представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Биодegradация нефти выделенными штаммами

Месторождения нефти	Степень биодegradации нефтей, %			
	<i>Pseudomonas putida</i> + <i>Pseudomonas stutzeri</i>	<i>Dietzia sp.</i>	<i>Acinteobacter</i>	<i>Brevibacterium luteolum</i>
Тамсагбулаг	12	7	10	2,8
Цагаан-Элс	3	1,2	1,7	0,5

Из данных таблицы следует, что наименьшую деструктивную активность по



отношению к нефти проявил штамм *Brevibacterium luteolum*, другие штаммы очень медленно осуществляли процессы деструкции, которая за две недели не превышала 12 % (табл. 2). Утилизация вязкой нефти месторождения Цагаан-Элс изучаемыми штаммами была незначительной и не превышала 3 %.

Для стимуляции процессов биодеструкции применяли питательные субстраты, увеличивающие численность и ферментативную активность углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ). В дальнейшем, процессы деструкции углеводородов нефтей проводили ассоциацией микроорганизмов-деструкторов, состоящей из четырех штаммов: *Pseudomonas putida*, *Dietzia sp W5026*, *Acinetobacter johnsoni*, *Pseudomonas stutzeri*. Для стимуляции деструктивных процессов применяли растворы композиции НИНКА, содержащей ПАВ и азотистые соединения.

#### ***Влияние азотистых субстратов – компонентов композиции НИНКА на рост и активность УОМ***

В качестве азотистых субстратов применяли 0,05 %-ные растворы азотнокислого калия –  $\text{KNO}_3$ , аммиачной селитры –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и карбамида –  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Эффективные питательные свойства, увеличивающие численность микрофлоры на 3 порядка, проявили 0,05 %-ные растворы аммиачной селитры и азотнокислого калия. При этом за 14 суток биодеструкция нефти месторождения Тамсагбулаг ассоциацией УОМ составила 22 %, для нефти Цагаан-Элс – 6,4 %. Причиной может быть повышенное содержание н-парафинов и более высокая вязкость нефти месторождения Цагаан-Элс, чем нефти месторождения Тамсагбулаг. Нефть застывает при 20 и 29 °С, что существенно осложняет процесс биодеструкции. Для решения этой проблемы в качестве стимулирующего питательного субстрата для микроорганизмов использовали раствор нефтewытесняющей композиции НИНКА, содержащей ПАВ и азотистые компоненты. Для стимуляции процессов биодеструкции применяли 0,05-10 %-ные растворы композиции. Показано, что композиция НИНКА в концентрации 0,05-5 % увеличивает численность УОМ на 3-4 порядка, а в концентрации 10 % – угнетает рост УОМ. ПАВ снижают межфазное натяжение на границе нефть – водная фаза и способствуют эмульгированию нефти, что приводит к увеличению площади контакта нефти с бактериями и улучшает аэрацию. В процессе биодеструкции нефти, с применением 5 %-ного раствора композиции, поверхностное натяжение культуральной жидкости снижалось от 70 до 42 мН/м с повышением индекса эмульгирования от 0 до 54 % и увеличением содержания альдегидов (рост оптической плотности раствора от 0 до 0,185), как продуктов окислительного метаболизма, способствующих вытеснению нефти из пласта. При этом деструкция углеводородов для нефти Тамсагбулаг составила 51 %, для нефти Цагаан-Элс – 38 % за 14 суток. В целом уровень биодegradации УВ нефти зависит не только от численности

микроорганизмов, но и от времени эксперимента. При продолжении процесса биодegradации до 21 суток, численность микроорганизмов повышается, и деструкция углеводов нефти составляет 68 % для нефти Тамсагбулаг, для нефти Цагаан-Элс – 45 %.

#### Глава 4. Деструктивные изменения углеводов вязких нефтей при биодеструкции в жидкой среде

В главе приведены результаты исследования стимулирующего влияния нефтewытесняющей композиции НИНКА на биоокисление УВ вязких нефтей Монголии. ИК-спектрометрический анализ показал, что в процессе биодеструкции этих нефтей наблюдается заметное увеличение коэффициентов алифатичности ( $C_1$ ) и разветвленности ( $C_3$ ), что подтверждает деструктивные изменения в составе углеводов (табл. 3). Снижение оптической плотности полосы поглощения при  $720\text{ см}^{-1}$  связано со снижением содержания метиленовой группы  $\text{CH}_2$  при активной биодеструкции алканов.

Таблица 3 – Изменение спектральных характеристик при биодegradации нефти ассоциацией УОМ через 14 суток

Спектральные коэффициенты	Образцы нефти			
	Тамсагбулаг		Цагаан-Элс	
	до	после	до	после
$C_1 = D_{1610}/D_{720}$	0,22	1,10	0,44	0,70
$C_3 = D_{1380}/D_{720}$	2,07	4,50	1,10	1,40
$A_1 = D_{815}/D_{750}$	0,53	0,83	0,34	0,50
$A_2 = D_{875}/D_{750}$	0,41	0,61	0,21	0,23
$A_3 = D_{815}/D_{875}$	1,30	1,40	1,61	2,07
$\text{C=O } D_{1710}/D_{1610}$	-	1,50	-	0,40

Из данных таблицы 3 следует, что в процессе биодеструкции более глубокие изменения в составе н-алканов происходят в нефти Тамсагбулаг по сравнению с нефтью Цагаан-Элс, о чем свидетельствуют значения оптических коэффициентов  $C_1$  и  $C_3$ .

Коэффициенты  $A_1$ ,  $A_2$ , и  $A_3$  характеризуют изменения содержания ароматических групп углеводов в процессе биодеструкции. Увеличение значений этих коэффициентов свидетельствует об уменьшении содержания бициклических ( $875\text{ см}^{-1}$ ) и полициклических аренов ( $750\text{ см}^{-1}$ ) в биодegradированных нефтях (табл. 3).

В ИК-спектрах исходной нефти отсутствует полоса поглощения  $1710\text{ см}^{-1}$ , отвечающая за колебания карбонильной группы  $\text{C=O}$ . При биодegradации в нефтях происходит накопление кислородсодержащих продуктов метаболизма, на что указывает появление в ИК-спектрах этой полосы поглощения. Значения коэффициентов окисленности нефти Тамсагбулаг выше, чем нефти Цагаан-Элс (табл. 3).

Таким образом ИК-спектрометрический анализ подтвердил значительные деструктивные изменения основных функциональных групп алифатических и ароматических углеводородов вязких нефтей.

По данным элементного анализа в биодegradированных нефтях снизилось содержание С, Н и увеличилось содержание гетероэлементов S и О. Снижение С и Н свидетельствует о преимущественной деструкции алифатических УВ либо алкильных заместителей в ядрах ароматических и нафтенных колец. Увеличение содержания серы может свидетельствовать об относительном возрастании гетероциклических соединений, т.к. сера, в основном, входит в состав смол и асфальтенов. Эти соединения труднодоступны для микроорганизмов. Возрастает содержание кислородных соединений, являющихся устойчивыми продуктами микробиологического окисления УВ нефти.

Анализ вещественного и группового углеводородного составов нефти месторождения Цагаан-Элс до и после биодеструкции показал, что в биодegradированных нефтях увеличивается содержание смол и асфальтенов на фоне снижения концентрации парафино-нафтенных углеводородов и аренов (табл. 4).

Таблица 4 - Групповой состав нефти месторождения Цагаан-Элс до и после биодеструкции

Образцы нефти	Содержание, % масс.			
	ПНУВ	АУВ	смолы	асфальтены
Исходная	68,2	15,8	13,4	2,6
Биодegradированная	64,7	13,6	15,8	5,9

#### ***Изменение состава насыщенных углеводородов***

Оценку степени биодegradации нефтей проводили на основании изменения состава нормальных и изопреноидных алканов. После биодegradации нефти Тамсагбулаг в течение 14 суток концентрация низкомолекулярных (н-С<sub>12</sub>? н-С<sub>19</sub>) и высокомолекулярных н-С<sub>21</sub>?н-С<sub>32</sub> н-алканов снизилась с 49,1 до 23,4 % и с 43,2 до 39,2 %, соответственно (рис. 2 б). Значение соотношения низкомолекулярных н-алканов к высокомолекулярным в биодegradированной нефти по сравнению с исходной уменьшилось с 1,13 до 0,6.

Биодegradация нефти Тамсагбулаг в течение 21 суток приводит к более значительным изменениям в составе алканов – к дальнейшему снижению содержания высокомолекулярных н-алканов н-С<sub>21</sub>-н-С<sub>32</sub> и значительному повышению количества изопреноидов (пристана (Pr) и фитана (Ph)) (рис. 2б). Степень деструкции насыщенных углеводородов, определяемая по формуле Pr+Ph/C<sub>17</sub>+C<sub>18</sub>, увеличивается от 0,28 до 8,2. В

то время как величина степени биодegradации более вязкой нефти месторождения Цагаан-Элс увеличилась от 0,06 до 0,1.

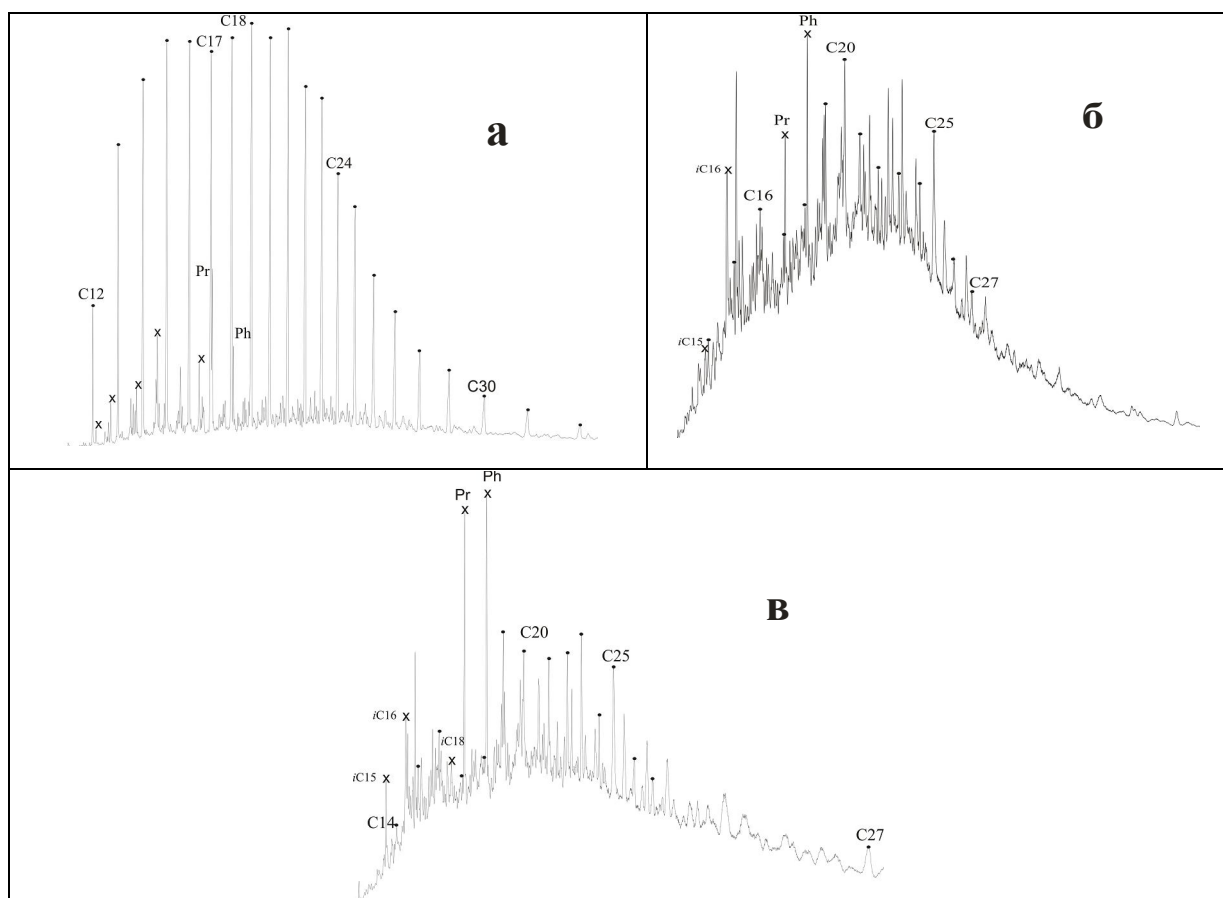


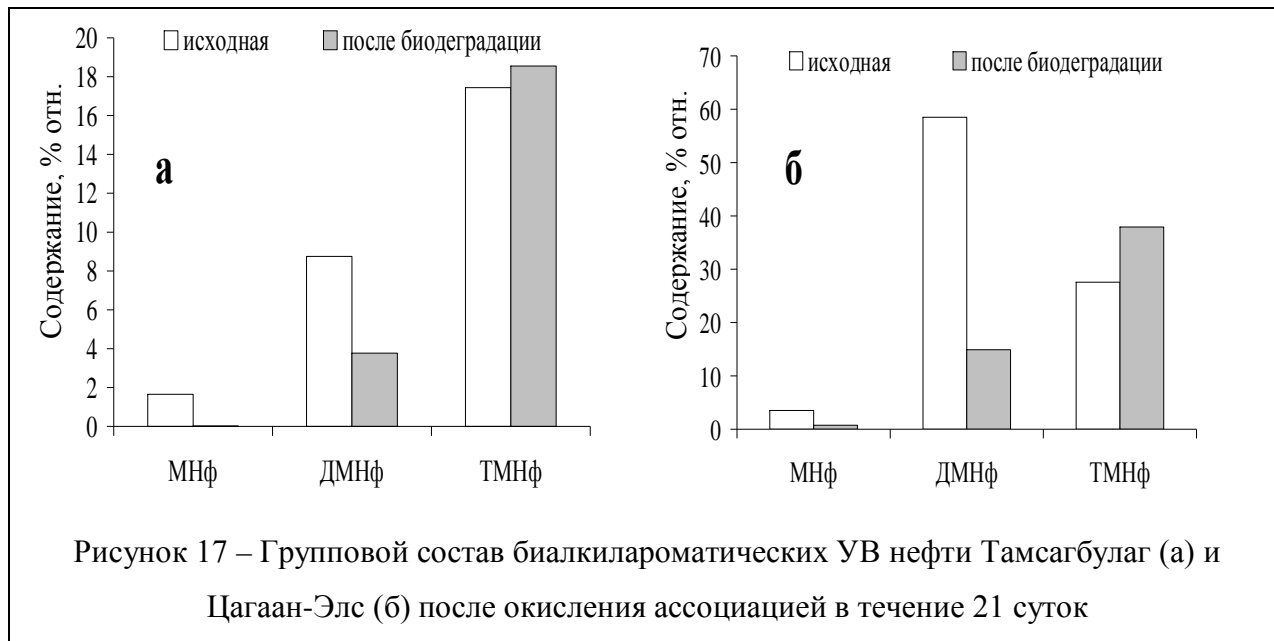
Рисунок 2 – Хроматограммы исходной нефти (а) месторождения Тамсагбулаг и после биодеструкции в течение 14 (б) и 21 (в) суток

### ***Изменение состава би- и трициклических алкилароматических углеводородов***

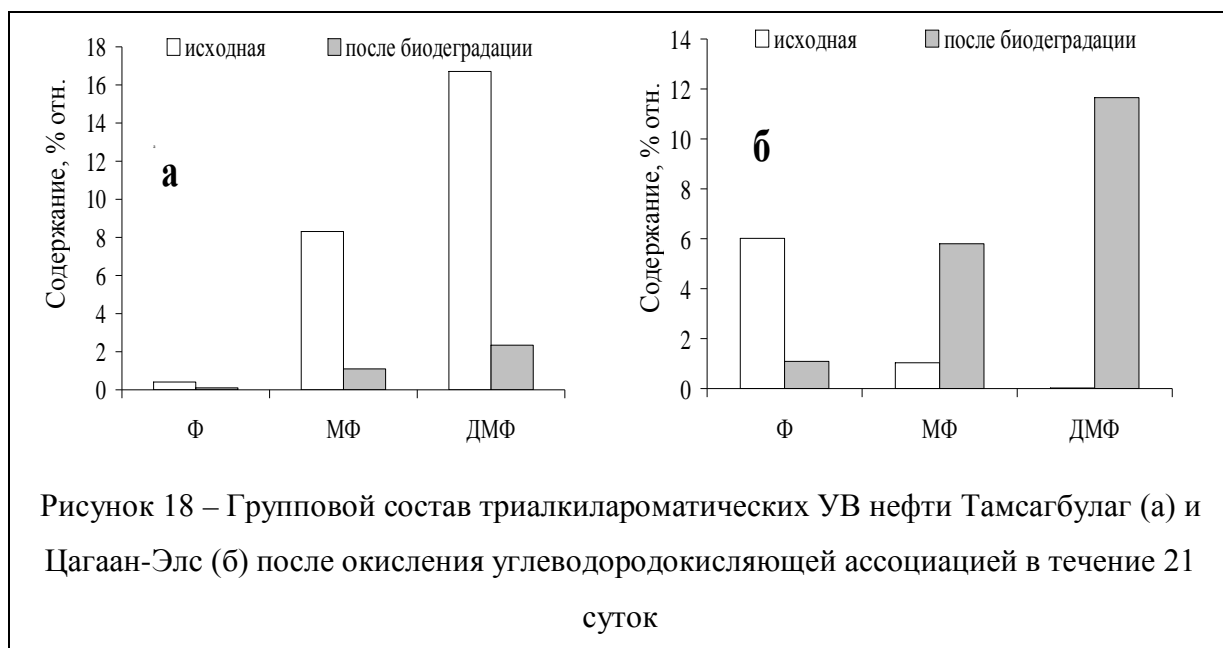
Среди бициклических ароматических УВ идентифицированы по характеристичным ионам производные нафталина C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> – нафталин (m/z 128), метилнафталины (МНф) (m/z 142), диметилнафталины (ДМНф) (m/z 156), триметилнафталины (ТМНф) (m/z 170).

При анализе данных группового состава алкилнафталинов исходной нефти Тамсагбулаг установлено, что ТМНф преобладают над ДМНф и МНф, а в нефти Цагаан-Элс – содержание ДМНф выше, чем количество ТМНф и МНф. Проведение биодegradации в течение 14 суток не приводит к значительным изменениям в групповом составе алкилнафталинов обеих нефтей.

При увеличении времени деструкции до 21 суток доля алкилнафталинов в нефти Тамсагбулаг снизилась в 1,4 раза, в обеих нефтях наблюдается утилизация микроорганизмами метил- и диметилнафталинов (рис. 3). Из этих данных можно полагать, что скорость окисления алкилнафталинов снижается в следующем порядке: МНф > ДМНф > ТМНф.



Среди алкилтриароматических углеводородов идентифицированы фенантрен (Ф) ( $m/z$  178) метилфенантрены (МФ) ( $m/z$  192) и диметилфенантрены (ДМФ) ( $m/z$  206). Известно, что ряд микроорганизмов способен использовать фенантрены как источники углерода и энергии. После контакта нефти Тамсагбулаг с УОМ в течение 21 суток суммарное содержание алкилфенантронов уменьшилось в 6 раз (рис. 4 а). В нефти Цагаан-Элс после биодegradации доля фенантрена по сравнению с исходной нефтью значительно снизилась, возросло количество МФ и ДМФ (рис. 4 б). Из полученных результатов следует, что в процессе биодegradации в первую очередь окисляются  $\Phi > \text{МФ} > \text{ДМФ}$ .



В целом, можно отметить, в высокопарафинистых нефтях в первую очередь деструкции подвергаются низкомолекулярные n-алканы, окисление ароматических UV микроорганизмами протекает значительно труднее. Уровень вязкости определяет доступность нефтяных компонентов для микроорганизмов. В нефти Тамсагбулаг с вязкостью < 23,86 мПа·с углеводороды легче усваиваются микроорганизмами, чем в нефти Цагаан-Элс с вязкостью 178,04 мПа·с.

Таким образом, установлено, что биодеструкция вязких нефтей сопровождается активной утилизацией n-алканов с накоплением кислородсодержащих продуктов метаболизма (кислоты, альдегиды, био-ПАВы, биополимеры и газообразные продукты), способствующих десорбции нефти с пористой поверхности породы пласта. Это послужило основой для разработки метода увеличения нефтеотдачи высоковязких нефтей с применением микроорганизмов.

## **Глава 5. Вытеснение вязких нефтей Монголии комплексным микробиологическим и физико-химическим методом**

Создание комплексного метода основано на вытеснении вязкой нефти из пласта раствором композиции, содержащим ПАВ и азотистый субстрат – карбамид и селитру, и суспензией углеводородокисляющих микроорганизмов, вводимых в модель пласта одновременно с композицией. Модель перекрывается и термостатируется в течение 14 суток при температуре, близкой к пластовой, для увеличения численности микрофлоры, ее углеводородокисляющей активности и накопления метаболитов, способствующих вытеснению нефти. В процессе термостатирования карбамид гидролизуеться, выделяя аммиак и CO<sub>2</sub>, которые служат легкоусвояемым питательным субстратом для микрофлоры

и одновременно увеличивают рН и давление в модели, что также положительно влияет на вытеснение нефти. Увеличение рН до 9,0 повышает моющие свойства раствора композиции, содержащей ПАВ. После термостатирования для вытеснения нефти применяли воду. В результате комплексный эффект вытеснения складывался из двух составляющих: моющих и питательных свойств композиции и микробиологического фактора.

Вытеснение высоковязкой нефти месторождения Тамсагбулаг комплексным методом изучали на модели, состоящей из двух насыпных колонок с проницаемостью 3,34 дарси (№ 1 – контроль) и 2,2 дарси (№ 2 – опытная). В качестве нефтевытесняющего агента для опытной колонки применяли 5 %-ный раствор композиции НИНКА и взвесь углеводородокисляющих микроорганизмов, численность которых составила 25 млн клеток. Опыт проводили при температуре 50 °С, близкой к пластовой. Первоначальная нефтенасыщенность колонок составляла: № 1 – 30,4 % и № 2 – 54,3 %. После вытеснения нефти водой нефтенасыщенность в первой колонке понизилась до 15,0 %, во второй колонке – до 27,5 %. Коэффициент вытеснения нефти водой для опытной колонки равен 49,3 %, для контрольной – 50,7 %. После введения композиции и термостатирования подвижность фильтруемой жидкости в колонках увеличивались в среднем в 1,3 раза, что указывает на возможность увеличения нефтеотдачи для месторождения Тамсагбулаг при применении комплексного микробиологического и физико-химического метода. Относительный прирост коэффициента нефтевытеснения комплексным методом равен 12,1 %, раствором композиции – 8,3 %, коэффициент нефтевытеснения составил 58,3 и 54,8 % соответственно. Закономерности выхода компонентов композиции – карбамида, селитры – и микроорганизмов показаны на рисунке 5.

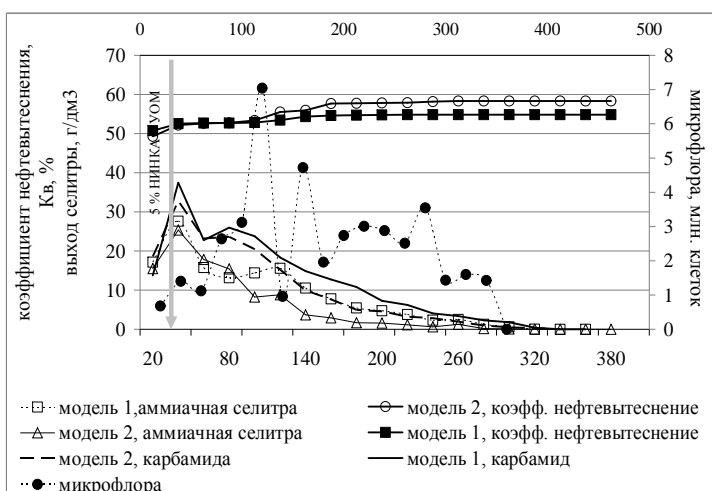


Рисунок 5 – Вытеснение нефти, выход микроорганизмов и компонентов нефтевытесняющей композиции при доотмыве нефти месторождения Тамсагбулаг при температуре 50 °С комплексным методом

Накопленный выход микроорганизмов составил 42,8 млн клеток, что в 1,7 раза больше,

чем исходная численность. Учитывая, что сорбция микробных клеток на пористой поверхности породы составляет от 60 до 90 %, полученные данные свидетельствуют об активном размножении бактериальных клеток при термостатировании.

Вытеснение нефти месторождения Цагаан-Элс проводили при температуре 40 °С. Модель также состояла из контрольной (1) и опытной (2) колонок с проницаемостью 10,2 и 8,6 дарси соответственно. Первоначальная нефтенасыщенность контрольной колонки составляла 65,9, опытной – 67,6 %.

После вытеснения нефти водой нефтенасыщенность колонок понизилась. Коэффициент нефтевытеснения водой для контрольной и опытной колонок составил 54 и 55,9 % соответственно. В опыте объем остаточной нефти составил 101,0 см<sup>3</sup>, нефтенасыщенность – 30,2 %. С целью довытеснения остаточной нефти опытную модель № 2 обрабатывали поровым объемом микробной взвеси в 5 %-ном растворе композиции НИНКА, содержащей 25 млн клеток. Контрольную модель № 1 обрабатывали 5 %-ным раствором композиции без микроорганизмов. Модели перекрывали и термостатировали. После термостатирования относительный прирост коэффициента нефтевытеснения в контрольной модели составил 3,5 %, в опытной – 8,2 % за счет комплексного действия композиции и микробной взвеси. Коэффициент нефтевытеснения, закономерность выхода накопленного объема нефти, азотистого компонента (селитры) композиции и численности микроорганизмов показаны на рисунке 6. В опыте сохранялась общая закономерность фильтрации нефти, микроорганизмов и компонентов композиции: первый пик – выход нефти, затем фильтруются минеральные компоненты композиции. Одновременно с выходом композиции отмечена фильтрация микрофлоры, ее максимальный выход был зафиксирован значительно позднее (рис. 6).

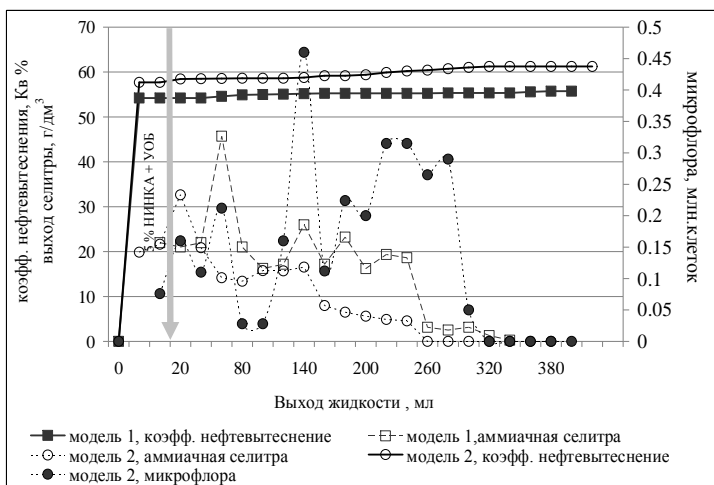


Рисунок 6 – Вытеснение нефти, выход микроорганизмов и компонентов нефтевытесняющей композиции при доотмыве нефти месторождения Цагаан-Элс при температуре 40 °С комплексным методом

При вытеснении нефти с применением микроорганизмов, стимулированных азотистым субстратом, изменяется химический состав нефти. Для проведения



нефтехимических анализов образцы исходной и вытесненной нефти исследовали методом хроматомасс-спектрометрии.

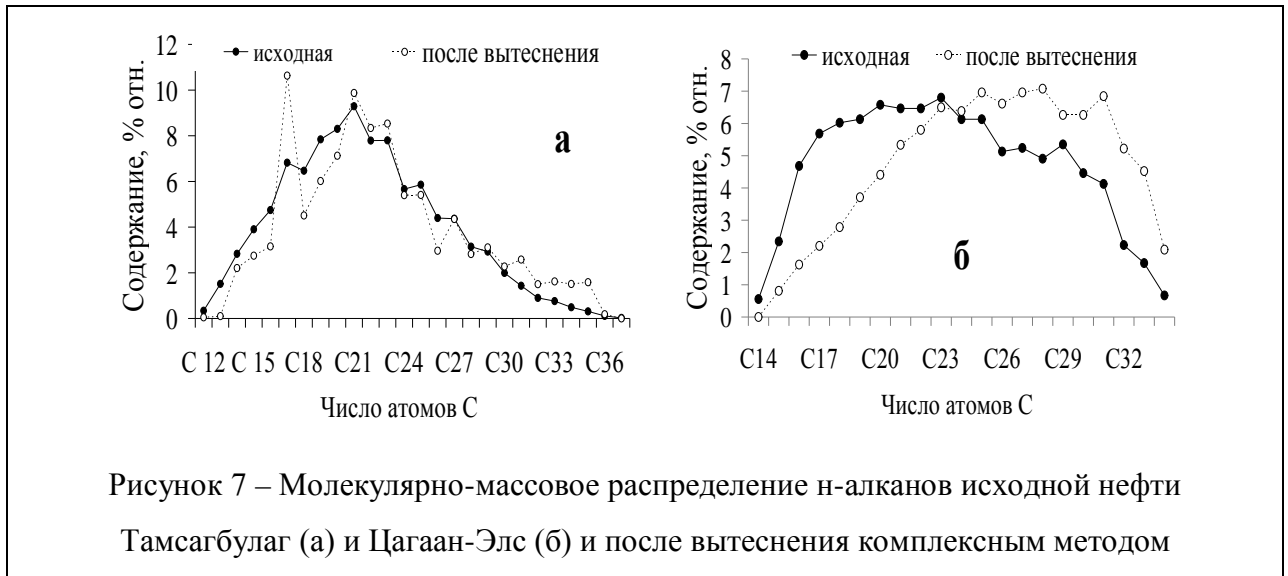
### ***Изменение состава углеводородов нефти в процессе вытеснения***

Методом хроматографии изучено изменение состава насыщенных УВ нефти, вытесненной из модели пласта водой и комплексным методом. Идентифицированы *n*-алканы состава C<sub>12</sub>-C<sub>35</sub> и изопреноиды C<sub>19</sub>-C<sub>20</sub> (табл. 5). Из таблицы 5 следует, что после вытеснения двух вязких нефтей из моделей пласта водой суммарное содержание нC<sub>12</sub>-C<sub>19</sub> уменьшилось для нефти Тамсагбулаг – до 22,4 %, для Цагаан-Элс до 20,1 % (табл. 6). Это является результатом сорбции углеводородов при фильтрации через породу. После вытеснения нефти комплексным методом с применением микроорганизмов наблюдалось изменение молекулярно-массового распределения (ММР) *n*-алканов. Более значимые изменения отмечены для нефти Тамсагбулаг (рис. 7).

Таблица 5 – Содержание и молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в нефтях до и после вытеснения нефти водой из модели пласта

Число атомов в молекуле	Концентрация <i>n</i> -алканов, % отн.			
	Тамсагбулаг		Цагаан-Элс	
	исходная	опыт	исходная	опыт
C12	0,60	0,09	0	0
C13	1,90	0,15	0	0
C14	3,06	0,21	0,51	0,18
C15	3,92	0,39	2,14	0,85
C16	4,44	1,45	4,35	2,67
C17	4,80	3,82	5,20	5,04
C18	5,48	6,89	5,37	5,63
C19	6,43	9,33	5,58	5,72
C20	6,69	9,48	5,97	5,54
C21	7,81	10,66	6,36	5,96
C22	6,55	8,60	6,29	6,00
C23	6,75	8,76	6,56	6,02
C24	5,03	6,32	5,92	6,08
C25	5,00	6,19	5,85	6,03
C26	3,77	4,49	5,54	5,33
C27	3,75	4,60	5,00	5,66
C28	3,53	3,94	5,03	5,02
C29	4,74	4,66	5,72	5,67
C30	4,37	2,95	5,12	4,96
C31	4,94	3,46	4,12	4,91
C32	3,00	1,47	2,98	3,96
C33	1,97	0,62	2,55	3,50
C34	0,10	-	1,22	2,21
C35	0,10	-	0,45	0,59
Сумма <i>n</i> -C <sub>12-19</sub>	30,63	22,42	23,2	20,1
Сумма <i>n</i> -C <sub>20-32</sub>	67,9	76,1	74,7	77,4
∑ <i>n</i> -алканов	98,53	68,52	97,9	97,5

<i>i</i> -C <sub>19</sub> (пристан)	0,91	0,78	1,06	1,13
<i>i</i> -C <sub>20</sub> (фитан)	0,58	0,71	1,12	1,34



По данным хроматографического анализа были рассчитаны некоторые геохимические показатели (биомаркеры) нефтей Тамсагбулаг и Цагаан-Элс после вытеснения водой и комплексным методом (табл. 6). Как следует из таблицы, при вытеснении нефти водой изменения биомаркеров для изучаемых нефтей незначительные. После вытеснения комплексным методом, учитывая процессы биодеструкции, значительные изменения биомаркеров отмечены для нефти Тамсагбулаг.

Таблица 6 – Геохимические показатели насыщенных УВ нефти Монголии после вытеснения водой и комплексным методом

Биомаркеры	Тамсагбулаг		Цагаан-Элс	
	до	после	до	после
после вытеснения водой				
$nC_{12-19}/nC_{19-32}$	0,45	0,3	0,31	0,26
$Pr/nC_{17}$	0,19	0,20	0,20	0,22
$Ph/nC_{18}$	0,11	0,10	0,21	0,24
$K_i$	0,14	0,14	0,2	0,23

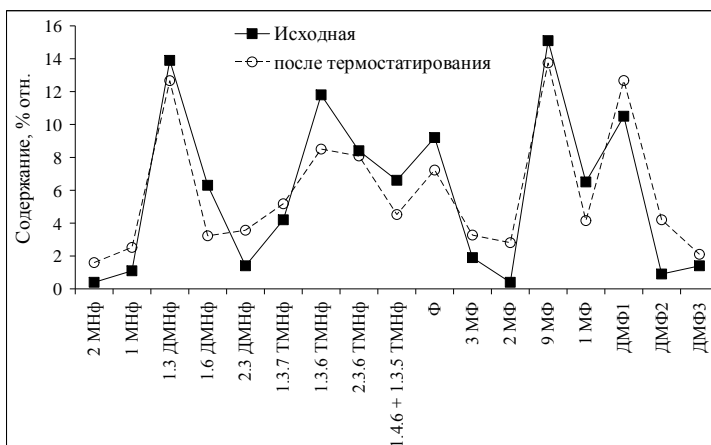


Рисунок 8 – Распределение би- и три-алкиларенов нефти Тамсагбулаг до и после термостатирования и вытеснения нефти комплексным методом

после вытеснения комплексным методом				
$nC_{12-19}/nC_{20-32}$	1,14	0,611	0,35	0,12
н-алканы/изопреноиды	10,25	4,34	-	-
CPI	2,0	4,24	1,7	1,9
Pr/ $nC_{17}$	0,4	0,53	0,21	0,36
Ph/ $nC_{18}$	0,174	1,6	0,16	0,3
$K_i$	0,28	1,0	0,19	0,33

В нефти Тамсагбулаг, вытесненной комплексным методом, на фоне снижения концентрации нормальных углеводородов, почти вдвое уменьшается величина отношений  $nC_{12-19}/nC_{20-32}$ , н-алканы/изопреноиды и в 10 раз увеличивается показатель биомаркера Ph/ $nC_{18}$ , что свидетельствует о биодеструкции н-алканов (табл. 6).

Изучены изменения би- и три-алкиларенов нефти Тамсагбулаг после вытеснения комплексным методом (рис. 8). Как следует из рисунка, деструктивные изменения в составе би- и три-ароматических УВ после биодеструкции в процессе термостатирования относятся к изомерам ди- и три-замещенных алкилнафталинов и алкилфенантронов. Следовательно, вытеснение нефти из модели пласта комплексным методом с применением микроорганизмов сопровождается биодеструкцией насыщенных, некоторыми изменениями в составе ароматических углеводородов нефти и накоплением продуктов метаболизма, способствующих вытеснению нефти из пласта.

#### **Глава 6. Ремедиация почв Монголии, загрязнённых вязкой нефтью, в лабораторных условиях и в полевом эксперименте. Влияние нефтяных загрязнений на активность почвенной микрофлоры**

Известно, что примерно 3 % от добытой нефти попадает в окружающую среду. Добыча нефти, транспорт и переработка часто связаны с утечкой углеводородов, что приводит к загрязнению объектов окружающей среды и ухудшению экологии внешней среды. Анализ геоэкологической ситуации в г. Улан-Батор показал, что фиксируется устойчивое загрязнение нефтепродуктами почвы и подземной воды. Загрязнение нефтью и нефтепродуктами является не только трудно устранимым, но и экологически опасным видом загрязнения.

##### ***Влияние нефтяных загрязнений на активность почвенной микрофлоры***

В лабораторных условиях проведена оценка влияния нефтезагрязнений в концентрации 5 и 10 % на динамику численности и оксигеназную активность аборигенной углеводородокисляющей почвенной микрофлоры. Установлено, что УВ нефти, загрязняющие почву в 10 %-ной концентрации, оказывают угнетающее действие на аэробную группу микроорганизмов. Загрязнение в 5 %-ной концентрации стимулирует рост численности и ферментативную активность почвенной микрофлоры. При этом

каталазная и дегидрогеназная активность почвы увеличилась в 1,5 и 2,1 раза соответственно, по сравнению с контрольной пробой, где нефтезагрязнение отсутствовало.

***Стимуляция оксигеназной активности биоценоза нефтезагрязненных почв раствором композиции НИНКА, содержащей ПАВ и карбамид***

Изучение процессов биодegradации в почве, загрязненной нефтью в концентрации 5 %, проводили в лабораторных условиях при стимуляции естественной почвенной микрофлоры минеральными питательными субстратами (табл. 7). Результаты опытов, проводимых в течение 30 суток, показали, что питательный субстрат, включающий 5 %-ный раствор композиции НИНКА с добавлением 0,1 % фосфорнокислого натрия (фосфат+НИНКА), стимулирует рост численности почвенной микрофлоры на 3-4 порядка, активность оксигеназной группы (каталазы, дегидрогеназы) ферментов – в 2-2,5 раза. При этом деструкция углеводов нефти Тамсагбулаг составила 42,8 %, Цагаан-Элс – 31,3 %. В контрольных вариантах, где питательный субстрат не вносился, деструкция составила 5-8 % (табл. 7).

Таблица 7 – Деструкция нефти, загрязняющей почву, микрофлорой, активизированной питательными субстратами

Питательные субстраты	Деструкции нефти, %	
	Тамсагбулаг	Цагаан-Элс
Контроль(почва+нефть)	8,0	5,0
5 %-ный раствор композ. НИНКА	20,6	16,8
Фосфат – 0,1 %	13,7	8,0
Фосфат (0,1 %) + 5 % раств.НИНКА	42,8	31,3
5 %-ный раствор карбамида	22,8	17,0

Таким образом, применение выбранных минеральных питательных субстратов оказывает стимулирующее влияние на численность и ферментативную активность почвенной микрофлоры. Максимальная деструкция нефти (42,8 %), загрязняющей почву, отмечена для субстрата, состоящего из раствора композиции НИНКА и фосфата (табл. 7). В остальных вариантах применения подкормок процессы биодegradации менее активны.

***Изменение углеводородного состава нефти, загрязняющей почву, при моделировании процессов биодеструкции в лабораторных условиях***

Экстракт остаточной нефти, выделенный из почвы, после 30 суток биодеструкции микрофлорой, активизированной 5 %-ным раствором композиции НИНКА с добавлением

0,1 % фосфата, анализировали методом ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии и методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

ИК-спектрометрический анализ биодegradированной нефти показал появление характерных полос поглощения в областях 1000-1300 см<sup>-1</sup>, 1700-1736 см<sup>-1</sup>. Коэффициент окисленности (C=O), определяемый из соотношения содержания карбонильных групп (1700 см<sup>-1</sup>) к ароматическим C=C- связям (1600 см<sup>-1</sup>), для исходной нефти Тамсагбулаг и Цагаан-Элс составляет 0,034 и 0,021, после биодegradации – 1,91 и 1,01 соответственно, что свидетельствует о деструктивной активности микроорганизмов.

По данным ЯМР <sup>1</sup>H-спектров, содержание насыщенных УВ в составе биодegradированных нефтей Тамсагбулаг и Цагаан-Элс снижается, что подтверждается уменьшением сигналов в области β (CH<sub>2</sub>) и γ (CH<sub>3</sub>) по сравнению с исходным загрязнением. Это свидетельствует о том, что биодеструкции подверглись как короткие, так и длинноцепочечные n-алканы. На фоне снижения содержания n-алканов, биодеструкция нефти в почве сопровождается относительным увеличением ароматических (А) и кислородсодержащих компонентов, входящих в область α (табл. 8).

Таблица 8 – Распределение протонов по структурным группам нефти до и после биодеструкции по данным ЯМР <sup>1</sup>H

Образцы нефти		Содержание протонов, %			
		А	α	β	γ
Тамсагбулаг	до	1,46	3,53	70,5	24,5
	после	3,13	7,7	66,7	22,43
Цагаан-Элс	до	1,28	3,1	72,4	23,2
	после	3,1	7,9	65,85	23,14

Хромато-масс-спектрометрический анализ биодegradированных нефтей, экстрагированных из почвы, показал изменения в составе и концентрации n-алканов. На рисунке 9 представлено молекулярно-массовое распределение алканов исходного загрязнения и после биодegradации активизированной почвенной микрофлорой. Наибольшей биодеструкции за 30 суток подверглись углеводороды nC<sub>12</sub>-nC<sub>20</sub>, на фоне снижения их концентрации относительно увеличилось содержание высокомолекулярных n-алканов.

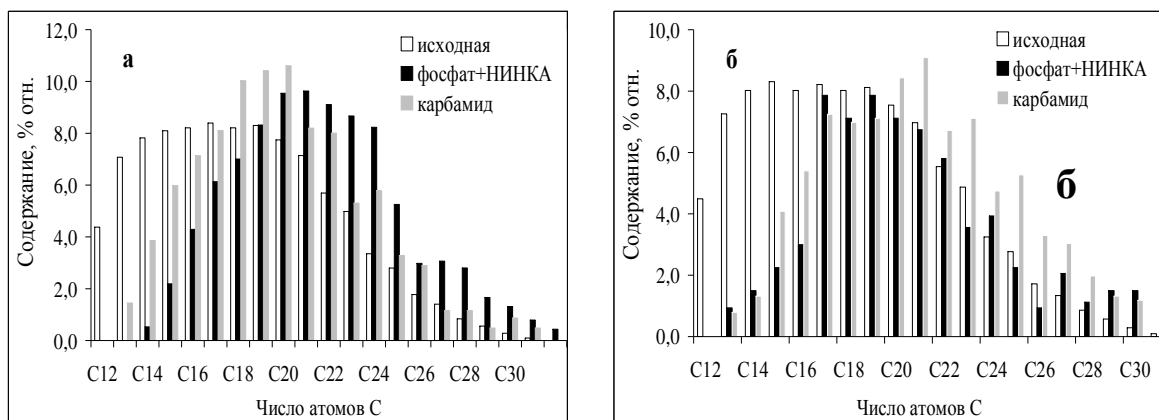


Рисунок 9 – Молекулярно-массовое распределение н-алканов нефти Тамсагбулаг (а) и Цагаан-Элс (б) до и после биодеструкции с добавлением минеральных подкормок

В процессе биоокисления нефти, загрязняющей почву, стимулированной микрофлорой, коэффициент биодegradации ( $K_i$ ) увеличился до 0,6 для нефтей изучаемых месторождений (табл. 9).

Таким образом, использование минеральной подкормки для нефтезагрязненной почвы стимулирует процессы биохимического окисления углеводородов нефти. Хроматомасс-спектрометрический анализ биодegradированных нефтей показал, что процессы деструкции затронули также ароматические углеводороды.

Таблица 9 – Некоторые геохимические параметры исходного нефтезагрязнения почвы и после биодegradации активизированной микрофлорой

Нефть	Почва+питательные субстраты	Отношение		
		Pr/C <sub>17</sub>	Ph/C <sub>18</sub>	K <sub>i</sub>
Тамсагбулаг	исходная	0,2	0,11	0,14
	карбамид	1,1	0,96	1,02
	фосфат+НИНКА	1,3	4,0	1,9
Цагаан-Элс	исходная	0,23	0,31	0,27
	карбамид	0,7	0,4	0,55
	фосфат +НИНКА	0,7	0,31	0,58

Таким образом, биодеструкция нефти, активизированной почвенной микрофлорой, сопровождается окислением насыщенных и ароматических углеводородов, но н-алканы окисляются в большей степени, чем ароматические соединения. Биодеструкция нефти активизированной почвенной микрофлорой за 30 суток составила 42,8 для нефти Тамсагбулаг и 31,3 % – для нефти Цагаан-Элс.

Изучение и разработка методов биодegradации нефтепродуктов в почве представляет

практический интерес в плане решения проблемы рекультивации нарушенных земель на урбанизированных территориях.

### ***Полевые испытания рекультивации нефтезагрязненных почв Монголии***

Эксперимент в открытой среде по изучению процессов деструкции вязких нефтей, загрязняющих почву, проводили в летний период с 10 июля по 25 августа 2008 г на территории нефтебазы «Голгойт», г. Улан-Батор. Концентрация загрязнения почвы нефтепродуктами составляла 24 г/кг. Для проведения эксперимента отобраны 3 участка площадью 12,5 м<sup>2</sup> каждый. Для стимуляции роста и оксигеназной активности почвенной микрофлоры применяли минеральные подкормки. Участок № 1 (контрольный) – питательный субстрат не вносился, и биодеструкция протекала за счет аборигенной почвенной микрофлоры. На опытных участках в качестве подкормки применяли 5 %-ный раствор карбамида (№ 2) и 5 %-ный раствор композиции НИНКА с добавлением 0,1 % фосфата (№ 3). Расход минеральных растворов составлял 0,3 л/м<sup>2</sup>. На всех участках одновременно проводили рыхление и увлажнение почвы.

Применение питательных субстратов повысило численность микрофлоры в 9-10 раз, утилизация нефти за 45 суток на участке № 3 составила 12 г/кг (50 %), на участке № 2 – 8 г/кг (33 %).

ИК-спектрометрический анализ экстрагированной остаточной нефти из опытных участков показал значительные изменения в содержании некоторых функциональных групп. Появление дополнительных полос поглощения (п.п.) в области 1710 см<sup>-1</sup> указывает на образование кислородсодержащих соединений (C=O, O-C=O), которые являются промежуточными продуктами метаболизма при микробном окислении n-парафинов. (рис. 10).

Следовательно, при рекультивации нефтезагрязненных почв, содержащих аборигенную микрофлору, стимулированную внесением композиции НИНКА с добавлением фосфатов, процессы деструкции затрагивают насыщенные и ароматические углеводороды вязких нефтей. Деструкция углеводородов нефти, загрязняющих почву, за 45 суток составляет 50 %.

## **ВЫВОДЫ**

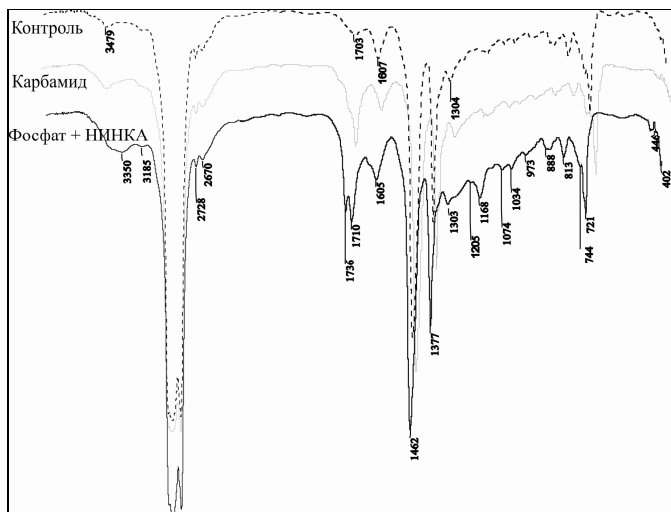


Рисунок 10 – ИК-спектры остаточных компонентов нефти после биодegradации почвенной микрофлорой, активизированной питательными субстратами

1. Выявлены изменения состава и свойств углеводородов вязких нефтей месторождений Тамсагбулаг и Цагаан-Элс при биодegradации углеводородоокисляющей микрофлорой. Показано, что биодеструкция в течение 14 суток сопровождается изменением содержания н-алканов. При увеличении времени до 21 суток, биодеструкции подвергаются би- и триалкилароматические углеводороды, содержание которых уменьшается 1.4 и 6 раз.
2. Установлено, что пластовые флюиды месторождений Монголии – Тамсагбулаг и Цагаан-Элс – содержат немногочисленный биоценоз (0.02-10 тыс. клеток/мл), обладающий углеводородоокисляющей активностью.
3. Показано, что компоненты нефтewытесняющей композиции НИНКА стимулируют рост и активность углеводородоокисляющей микрофлоры (УОМ). Установлено, что за 21 сутки углеводородоокисляющая микрофлора утилизирует вязкую нефть месторождения Тамсагбулаг до 68 %, нефть месторождения Цагаан-Элс – до 45 %.
4. Предложен комплексный физико-химический и микробиологический метод увеличения нефтеотдачи для условий месторождений вязкой нефти Тамсагбулаг и Цагаан-Элс. При физическом моделировании нефтewытеснения с применением указанного метода прирост коэффициента нефтewытеснения составил 12 % для месторождения Тамсагбулаг и 8.2 % для месторождения Цагаан-Элс. Установлено, что вытеснение нефти комплексным методом с применением микроорганизмов сопровождается изменением содержания углеводородов и окислением низкомолекулярных н-алканов, при этом изменение содержания алкилнафталинов и алкилфенантронов незначительно.
5. Установлено, что биодegradация 5 %-ного нефтяного загрязнения почвы сопровождается увеличением численности и активности микрофлоры с изменением углеводородного состава нефти. В присутствии минеральных питательных



субстратов деструкция нефтей Тамсагбулаг и Цагаан-Элс, загрязняющих почву, составила 42,8 и 31,3 % соответственно, что сопровождается значительным изменением содержания насыщенных и ароматических УВ.

6. На основании проведенных исследований предложен экологически безопасный метод ремедиации нефтезагрязненных почв аборигенной микрофлорой, активизированной минеральными добавками.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:**

1. Сваровская Л.И. Оценка степени биодеструкции нефти методами ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии / Л.И. Сваровская, Д.А. Филатов, Т. Гэрэлмаа, Л.К. Алтунина // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 2. – С. 153–158.
2. Gerelmaa T. Microbiological characteristics of reservoir fluids recovered from oil fields of Mongolia / T. Gerelmaa, L.I. Svarovskaya, L.K. Altunina // Progress in Oilfield Chemistry. – V. 8. – Recent Innovations in Oil and Gas Recovery. Ed. by Istvan Lakatos. – Akademiai Kiado, Budapest. 2009. – P. 259-266.
3. Гэрэлмаа Т. Вытеснение вязкой нефти месторождения Цагаан-Элс (Монголия) с применением микроорганизмов / Т. Гэрэлмаа, Л.И. Сваровская, Л.К. Алтунина, Б. Пурэвсүрэн // Актуальные проблемы нефтегазовой отрасли Монголии пути их решения. Улан - Батор, Монголия, – 2009. –№1(15). – С. 89-94.
4. Сваровская Л.И. Нефтеокисляющая активность микрофлоры при биодеструкции вязкой нефти месторождения Зуунбаян / Л.И. Сваровская, Л.К. Алтунина, Т. Гэрэлмаа, П. Барнасан // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: материалы. Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2007. – 262 с. – С. 231-235.
5. Гэрэлмаа Т. Микробиологическая характеристика пластовых флюидов месторождений Монголии / Т. Гэрэлмаа, Л.К. Алтунина, Л.И. Сваровская, Б. Пурэвсүрэн, Б. Ширчин // Материалы VII Междун. конф. «Химия нефти и газа», Томск, 21-26 сентября 2009 г. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2009. – С. 435-439.
6. Сваровская Л.И. Применение ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрометрии для оценки деструктивных процессов при утилизации нефти микроорганизмами / Л.И. Сваровская, Д.А. Филатов, Т. Гэрэлмаа, Л.К. Алтунина, В.Д. Огородников, Е.Г. Григорьева // Материалы VII Междун. конф. «Химия нефти и газа», Томск, 21-26 сентября 2009 г. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2009. – С. 627-631.
7. Gerelmaa T. Microbiological characteristics of formation fluids in oil fields of Mongolia / T. Gerelmaa, L.I. Svarovskaya, L.K. Altunina, B. Purevsuren // The 3<sup>rd</sup> International

Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources, Ulaanbaatar, Mongolia, –2008. –P. 165.

8. Gerelmaa T. Biodestruction of petroleum hydrocarbons in oil contaminated soils of Mongolia / T. Gerelmaa, L.I. Svarovskaya, L.K. Altunina, B. Shirchin, B. Purevsuren // The 3<sup>rd</sup> International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources, Ulaanbaatar, Mongolia, –2008. – P. 173.