РАЗВЕДКА НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

ПО СПЕКТРАЛЬНОМУ АНАЛИЗУ РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОМАРКЕРОВ

Е.В.Тимченко, П.Е.Тимченко, Е.А.Селезнева, Н.В.Трегуб,
Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, laser-optics.timchenko@mail.ru

УДК 550.47, 543.424.2;
БАК 02.00.02, 25.00.12

Представлены результаты исследований влияния на растительные биообъекты подземных вод, сопутствующих нефтегазоконденсатным месторождениям. С помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния изучены особенности спектра растений, произрастающих вблизи нефтяных месторождений. Основные изменения были зафиксированы на волновых числах 605 см^{-1} , 1440 см^{-1} и 1547 см^{-1} , что связано с изменением концентрации ионов брома, бора и хлорофилла в листьях растений. Предложен косвенный метод выявления зон для разведки нефтяных месторождений.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для нефтедобывающей отрасли многих стран все более остро встает вопрос о пополнении ресурсной базы углеводородов и обнаружении новых, дополнительных источников энергетического сырья. Поиски и разведка месторождений углеводородов – задача трудная и, главное, дорогостоящая. Поэтому разработка оперативных и дешевых способов обнаружения месторождений нефти и газа является актуальной проблемой.

Для оперативной оценки нефтегазоносности территории с минимальными затратами средств и времени применяют биогеохимические методы. Биогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых основаны на исследовании химического состава биологических объектов, как правило, растений [1, 2].

Известно, что содержание ионов брома и бора в растительности увеличивается над месторождениями нефти и газа. Предпосылкой такого утверждения является геохимический фактор, на основе которого регистрируются зоны накопления определенных элементов, в первую очередь ионов брома и бора [3].

В работе Дегтярёвой Н.В. [4] были рассмотрены гидрогеологические особенности подземных вод нефтегазоносных палеозойских комплексов Северо-Западного Прикаспия. Было показано, что отличительная особенность подземных вод, сопутствующая

нефтегазоконденсатным месторождениям, – их минерализация. Среди веществ, содержащихся в воде, и растений, произрастающих в этих областях, автор выделяет такие как: фтор, бром, бор и другие.

Среди большого количества методов оценки химического состава растений выделяется спектроскопия комбинационного рассеяния, которая позволяет исследовать состав образцов с высокой степенью точности. На сегодняшний день спектроскопия комбинационного рассеяния [5] для контроля состояния растений уже стала одним из важнейших аналитических и исследовательских инструментов. Спектроскопия комбинационного рассеяния имеет ряд преимуществ: это неразрушающий и бесконтактный метод, не требующий подготовки пробы, достаточно экспрессный (время анализа – от секунд до минут), нет ограничений на содержание воды в образцах (как для ИК-спектроскопии). Так, в работе [6] с помощью метода комбинационного рассеяния было исследовано влияние близости дорожных магистралей на почву и растения. В ходе работы в образцах почвы и растений были обнаружены тяжелые металлы. Основные изменения были зафиксированы на волновом числе 1065 см^{-1} , соответствующем концентрации цинка. В работе [7] представлены результаты изучения взаимодействия двухвалентных катионов металлов с ДНК растений с помощью комбинационного рассеяния. Были выяв-

лены основные волновые числа, на которых происходят изменения: 1239 см^{-1} , 1247 см^{-1} , 1263 см^{-1} и 1243 см^{-1} , соответствующие колебаниям ионов свинца, марганца, кадмия и меди. В работе [8] установлено, что на основе разницы волновых чисел 804 см^{-1} и 811 см^{-1} , соответствующих молекулам тимола и карвакрола, можно проводить оценку качества эфирных масел с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии).

Целью проведенного исследования – проверить возможность применения КР-спектроскопии для обнаружения нефтегазовых месторождений по растительным биомаркерам.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проходили в два этапа. Сначала проводились лабораторные эксперименты, на основе которых была выдвинута гипотеза о воздействии нефти на КР-спектры растений. Затем проводились полевые исследования.

В качестве метода исследования был использован метод КР-спектроскопии, реализованный с помощью экспериментального стенда, описанного в работе [9]. Спектры комбинационного рассеяния обрабатывались в программной среде Mathematica'8. Погрешность метода не превышала 5,84%. Наибольший статистический разброс оптических параметров растительных объектов в пределах одной зоны исследования составляет 7,93%.

В качестве объекта лабораторных исследований был выбран горох посевной (*Pisum sativum*) и пшеница мягкая (*Triticum aestivum*). Образцы были разделены на пять групп, каждая группа выращивалась в трех горшках. Первая и вторая группа образцов была контрольной, растения выращивались в чистой почве (без добавления углеводов). Данные группы растений располагались вблизи образцов третьей и четвертой групп. В горшки к растениям третьей и четвертой групп в почву была добавлена чистая нефть с концентрацией 1 г/кг. Такая концентрация нефти равна ПДК для чистой нефти в почве [10]. Пятая группа растений выращивалась в шести горшках в отдельной комнате с целью исключения влияния паров нефти на спектральные особенности растений.

В качестве объекта полевых исследований был выбран одуванчик обыкновенный (*Taraxacum officinale*). Растения данного вида являются хорошими биоиндикаторами состояния окружающей среды [11].

В качестве исследуемых территорий Самарской области выбраны следующие:

- 1 зона – территория вблизи поселка Мирный, где расположено Белозерское месторождение;

Рис.1. Общая схема с указанием зон отбора проб: 1 – поле вблизи поселка Мирный, приуроченное к Белозерскому месторождению; 2 – участок отбора образцов в Загородном парке г. Самары

- 2 зона – территория вблизи берега Волги, часть Загородного парка (контрольная зона).

Общая схема отбора образцов из исследуемых зон приведена на рис.1.

На поле вблизи поселка Мирный в настоящее время осуществляется добыча нефти из скважин (район Белозерско-Чубовского месторождения) [12]. Образцы отбирались вблизи от действующих и законсервированных скважин.

Расположенная вблизи берега Волги часть Загородного парка достаточно удалена от крупной дороги – улицы Ново-Садовой и отделена от нее более чем сотней метров леса, что снижает проникновение на исследуемый участок выхлопных газов.

Полевые эксперименты проводились на протяжении двух месяцев. В каждой зоне были отобраны по три объекта исследований. С каждого исследуемого листа снимались спектры в трех различных точках объекта. За время экспериментов были исследованы более 400 образцов растений и получены более 1200 спектров.

Параллельно проводился контроль освещенности, влажности и кислотности почвы с помощью прибора фирмы Soil Survey instrument модели KC-300 (погрешность определения pH – 0,5, уровней освещенности 9 градаций, влажности 9 градаций).

Рис.2. Усредненные спектры КР исследуемых образцов растений

Расшифровка спектра КР

Волновое число, см^{-1}	Вещество
605	Колебания ионов брома [13, 14]
740	Хлорофилл <i>a</i> и <i>b</i> [15]
830	Ароматические углеводы [13, 14]
915	D-глюкоза [15]
1150	Валентные колебания в β -каротине [16,17]
1220	Колебания ионов азота в алкалоидах [17]
1326	Хлорофилл <i>a</i> и <i>b</i> [16]
1440	Деформационные колебания ионов бора [18]
1522	Валентные колебания в β -каротине [16,17]
1547	Хлорофилл <i>a</i> [17]
1600	Лигнин [19]
2120	Метан [13, 14]

Рис.3. Интенсивность КР для волновых чисел в зависимости от порядкового дня эксперимента

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис.2 представлены характерные усредненные КР-спектры исследуемых образцов растений контрольной зоны и растений, взятых в зоне углеводородных месторождений, где наблюдается наличие нефти.

Анализ рис.2 и таблицы показывает большое количество различных составляющих, присутствующих в образцах растений. Но не каждое волновое число подходит в качестве критерия воздействия нефти. Так, волновые числа 740 и 1326 см^{-1} , пропорциональные концентрации хлорофиллов *a* и *b*, могут характеризовать воздействие других внешних факторов, что наблюдается в серии лабораторных и полевых исследований. Волновые числа 830 и 1220 см^{-1} , соответствующие концентрации ароматических углеводов и колебаниям ионов азота в алкалоидах, могут служить фактором оценки воздействия нефти, что видно по серии лабораторных исследований, но в полевых исследованиях изменения данных волновых чисел незначительны, что связано с тем, что растения в полевых условиях способны адаптироваться к высоким дозам ароматических углеводов и алкалоидам [20, 21]. Также не установлено связи между изменением концентрации D-глюкозы (915 см^{-1}), β -каротина (1522 см^{-1}) и воздействием нефти на растительную ткань [22]. Предположительно, данные вещества изменяются при воздействии посторонних факторов. В таблице дана расшифровка основных линий КР.

Рис.4. Двухмерный анализ оптических коэффициентов H_1 и H_3

Рис.5. Двухмерный анализ оптических коэффициентов H_1 и H_3

Поэтому в качестве показателя воздействия нефти были взяты волновые числа 605, 1440 и 1547 см^{-1} , пропорциональные концентрации брома, оксида бора и хлорофилла *a*. Известно, что изменение концентрации хлорофилла *a* в листьях растений служит информативным фактором воздействия окружающей среды [23], что в свою очередь отражается и на интенсивности КР. Также содержание ионов брома и бора в растительности увеличивается над месторождениями нефти и газа [11].

На рис.3 представлена зависимость интенсивности КР на перечисленных выше волновых числах для лабораторных растений от времени при действии нефти. Интенсивность КР на основных линиях, характеризующих влияние нефти на растения, для контрольных образцов остаются постоянными и имеют погрешность 7%.

В растениях одним из относительно постоянных параметров считается лигнин [17]. Таким образом, отношение интенсивности КР, пропорциональной концентрации колебаний ионов брома, бора и хлорофилла *a*, к интенсивности КР, пропорциональной концентрации лигнина, может служить информативным показателем, определяющим влияние расположенных рядом нефтяных месторождений на растения. Поэтому в качестве оптического коэффициента, позволяющего определить присутствие залежей нефти, были введены следующие оптические коэффициенты:

$$H_1 = \frac{I_{605}}{I_{1600}},$$

$$H_2 = \frac{I_{1440}}{I_{1600}},$$

$$H_3 = \frac{I_{1547}}{I_{1600}}$$

где I_{605} – интенсивность КР на волновом числе 605 см^{-1} , пропорциональная валентным колебаниям ионов брома в листьях растений; I_{1440} – интенсивность КР на волновом числе 1440 см^{-1} , пропорциональная деформационным колебаниям ионов бора в листьях растений; I_{1547} – интенсивность КР на волновом числе 1547 см^{-1} , пропорциональная концентрации хлорофилла *a* в листьях растений; I_{1600} – интенсивность КР на волновом числе 1600 см^{-1} , пропорциональная концентрации лигнина в листьях растений.

С использованием введенных оптических коэффициентов были построены двумерные зависимости оптических коэффициентов H_1 от H_3 и H_2 от H_3 для полевых исследований (рис.4, рис.5). Анализ графических зависимостей показал, что точки объектов из контрольных группировки в области больших значений коэффициентов H_1 , H_2 и H_3 . Растения из зоны месторождения нефти характеризуются меньшими значениями коэффициентов H_1 и H_3 . Так например, при $H_1 < 0,1$, $H_2 < 0,33$ и $H_3 < 1$ характерны для зоны месторождения нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- В результате проведенных исследований были получены особенности спектров комбинационного рассеяния растений, произрастающих в местах нефтяных залежей. Основные изменения были зафиксированы на волновых числах 605 см⁻¹, 1440 см⁻¹ и 1547 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям ионов брома, бора и хлорофилла *a* в листьях растений.
- На основании проведенного двумерного анализа оптических коэффициентов (H₁, H₂ и H₃) введены критерии разделения растений, произрастающих вне зоны и в зоне нефтяного месторождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 14.1114.2014/К (2014–2016 годы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Геохимические поиски рудных месторождений в СССР. Труды I Всесоюзного совещания по геохимическим методам поисков рудных месторождений / Под ред. Красникова В.И. // М.: Госгеолтехиздат, 1957.
2. Ковалевский А.Л. Биогеохимические поиски рудных месторождений / 2-е изд. // М.: Недра, 1984.
3. А.с. 894658 СССР. Биогеохимический способ поисков месторождений нефти и газа / Л.Г.Комогорова, Е.В.Стадник, Л.В.Лапчинская, Н.Е.Журавель.
4. Якубович О., Урусов В. Генетическая кристаллохимия фосфатов пегматитов // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология. 1996. № 2. С. 28–54.
5. Седых В.Н., Игнатьев Л.А. Влияние отходов бурения и нефти на физиологическое состояние растений // Сибирский экологический журнал. 2002. № 1. С. 47–52.
6. Carrero J.A., Arana G., Madariaga J.M. An important use of Raman spectroscopy to help understand the impact of traffic on roadside soils and plants // Spectroscopy Europe. 2012. V. 24. № 5. P. 10–15.
7. Duguid J., Bloomfield V.A., Benevides J., Thomas G.J. Raman spectroscopy of DNA-metal complexes. I. Interactions and conformational effects of the divalent cations: Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Pd, and Cd. // Biophys J. 1993. Nov; 65 (5): p. 1916–1928.
8. Schulz H., Özkan G., Baranska M., Krüger H., Özcan M. Characterisation of essential oil plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy // Vibrational Spectroscopy. 2005. № 39. P. 249–256.
9. Timchenko E.V., Timchenko P.E., Tregub N.V., Taskina L.A., Selezneva E.A. Optical methods for control of hydrogen influence on plants // Proc. SPIE. 2014. P. 9221–14.
10. Галинуров И.Р., Сафаров А.М., Кудашева Ф.Х., Хатмуллина Р.М., Смирнова Т.П. Миграция нефтяных углеводородов в профиле приуроченных пойменных почв // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16. № 1. С. 47–52.
11. Никольский В.И. Одуванчик как возможный объект феногенетического мониторинга природных экосистем // Проблемы устойчивости биологических систем: Тез. докл. всесоюз. школы. Харьков, 1990. С. 99–101.
12. Колганов В.И., Бережная Г.Н. Проект разработки Белозёрско-Чубовского месторождения: Отчёт по НПР, Куйбышев: Гипровостокнефть. 1986 г., заказ-наряд 86.2522, этап 2.
13. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии // М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979.
14. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений // М.: Мир, 1977.
15. Meyer M.W., Lupoi J.S., Smith E.A. 1064 nm dispersive multichannel Raman spectroscopy for the analysis of plant lignin // Anal. Chim. Acta. 2011. № 706. P. 164–170.
16. Baranska M., Romana M., Dobrowolski J.C., Schulz H., Baranski R. Recent Advances in Raman Analysis of Plants: Alkaloids, Carotenoids, and Polyacetylenes // Current Analytical Chemistry. 2013. V. 9. № 1. P. 108–127.
17. Erdogdu Y., Unsalan O., Gulluoglu M.T. Vibrational analysis of flavones. – Turk J. Phys. 2009. V. 33. P. 249–259.
18. Kamitsos E.I., Chrysikos G.D., Karakassides M.A. New insights into the structure of alkali borate glasses // XV International Congress on Glass, Leningrad, 1989. V. 1b. P. 34–37.
19. Adapa P., Karunakaran C., Tabil L., Schoenau G. Potential Applications of Infrared and Raman Spectromicroscopy for Agricultural Biomass // Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal, 2009, February. Manuscript 1081. V. XI. P. 1–25.
20. Геннадиев А.Н., Козин И.С., Шурубор Е.И., Теплицкая Т.А. Динамика загрязнения почв полициклическими ароматическими углеводородами и индикация состояния почвенных экосистем // Почвоведение. 1990. № 10. С. 75–85.
21. Орехов А.П. Химия алкалоидов растений СССР / АН СССР // М.: Наука, 1965.
22. Виноградов А.П. Основные закономерности в распределении микроэлементов между растениями и средой // Микроэлементы в жизни растений и животных. М.: Наука, 1985. С. 7–20.
23. Васильева К.А., Зайцев Г.А., Кулагин А.Ю. Состояние пигментного комплекса ассимиляционного аппарата клена остролистного (*Acer platanoides* L.) в условиях загрязнения // Вестник Московского государственного университета леса. Лесной вестник. 2011. № 3. С. 51–54.