

04.01.05 VL 10

Ökonomische Aspekte

Biokorrosion, Erzlaugung, Erdöllagerstätten

Biokorrosion, *Microbially influenced corrosion* (MIC)

Elektrochemischer Prozess, der durch mikrobielle Aktivität gefördert wird

Wasserstoffkorrosion unter anoxischen Bedingungen

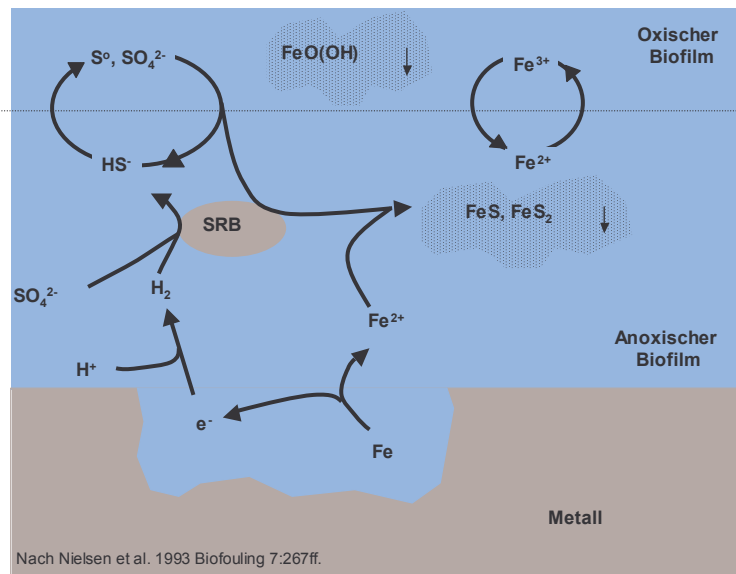


Sulfatreduzierer spielen eine wichtige Rolle

als effektive Wasserstoff-Oxidierer:

Endprodukt ist H_2S , das mit Fe^{2+}

als schwerlösliches Eisensulfid FeS ausfällt



Als Schutzmechanismen gegen Korrosion/Biokorrosion werden eingesetzt:

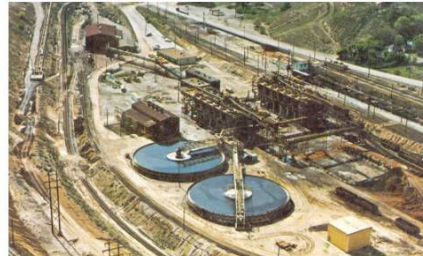
- Spezielle Anstriche (z.B. mit Tributylzinn und Bioziden)
- Verzinkung
- Einsatz von Schutzkathoden (Opferanoden)
 - Hierzu werden unedlere Metalle verwendet, z.B. Magnesium

Biokorrosion spielt eine wichtige Rolle:

- Pipelines
- Trinkwasserbereich, Trinkwasserleitungen
- Pumpen
- Erdöl- und Erdgasförderung



Erzlaugung, *Bacterial Leaching*



Kupfermine bei Salt Lake City

Abb.: Spektrum der Wissenschaft;
Verständliche Forschung:
Industrielle Mikrobiologie, 1987

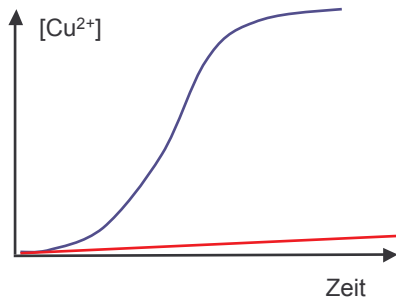
Bakterielle Erzlaugung wird eingesetzt, wenn:

- der Gehalt an dem zu gewinnenden Metall im Erz gering ist
- sich konventionelle Erzanreicherung nicht rentiert
- Kupfererze meist unter 1 % Cu
- es sich hauptsächlich um sulfidische Erze handelt
- z.B. mit Covellit (CuS), Pyrit (FeS_2)

Metallsulfide sind in der Regel schwer löslich

- werden durch Oxidation in die lösliche Form überführt
- ein saures Milieu hält dreiwertiges Eisen in Lösung
- katalysiert durch chemolithotrophe Mikroorganismen
- viele „Laugungsbakterien“ sind autotroph und thermophil

Beschleunigung der Auflösung der Metallsulfide
z.B. durch Bakterien wie *Acidithiobacillus ferrooxidans*



Freisetzung von Cu^{2+} aus einem Erz mit *Acidithiobacillus ferrooxidans* (blau) und in steriler Kontrolle (rot).

H_2S reagiert spontan mit Luftsauerstoff.

Metallsulfide reagieren zwar auch mit O_2 , die Reaktion läuft aber extrem langsam ab.

Mineralien die leichter spontan oxidieren werden auch von Mikroorganismen zuerst aufoxidiert ($\text{FeS} > \text{CuS} > \text{PbS}$).

Thiobacillus ferrooxidans kann Metalle (Cu^+ , Fe^{2+}) als auch Sulfid oxidieren

Kupferlaugung

1. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CuS} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{CuS} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
3. $\text{CuS} + 8 \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 8 \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+$

Reaktion 3 ist vermutlich die wichtigste

Fe^{3+} ist ein gutes Oxidationsmittel für Sulfidminerale und wird effektiv von *Thiobacillus* sp. reoxidiert.

Gold und Uran sind weitere wichtige Metalle die durch Laugung gewonnen werden

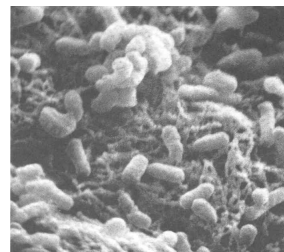


Abb.: Spektrum der Wissenschaft; Industrielle Mikrobiologie, 1987

Thiobacillus thiooxidans auf S^0
(15 000 fach vergrößert)

Mikroorganismen und Erdöl

Von besonderer Bedeutung in der Erdölförderung sind sulfatreduzierende Mikroorganismen:

Sulfidbildung

Bildung von SO_2 bei Verbrennung von H_2S

Toxizität

Versauerung

Biokorrosion

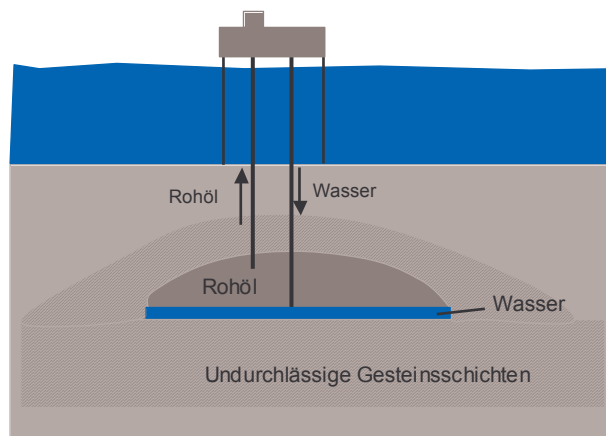


Ölhaltige Schicht

Wie liegt das Erdöl vor?



Wie kommen sulfatreduzierende Bakterien in die Ölfelder?

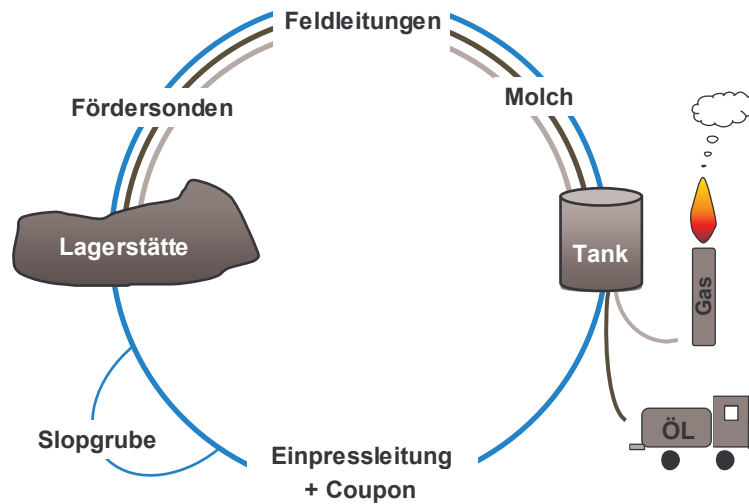


Um den Druck in den Erdöllagerstätten aufrecht zu erhalten, wird Wasser unter Druck eingepresst.

Eintrag von Nährstoffen (N, P) und Sulfat

(und Mikroorganismen?)

Mögliche Führung des Lagerstättenwassers bei der Erdölförderung



Sind die Mikroorganismen in den Ölfeldern autochthone "deep subsurface" Mikroorganismen?

- + Die meisten Isolate aus Öllagerstätten Standorten sind thermophil z.B. *Desulfotomaculum* sp. *Thermodesulforhabdus* sp., u.a.
- Ein Großteil dieser Isolate wächst nicht auf Rohölbestandteilen.

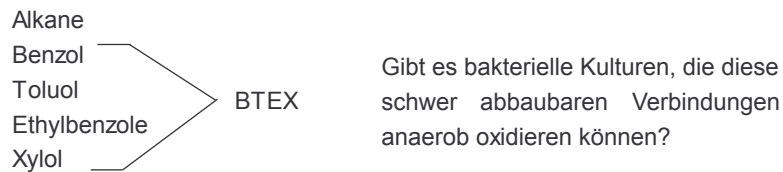
Evtl. syntrophe Mikroorganismengemeinschaft.

Bsp. Mischkultur, die Hexadekan zu CO_2 und CH_4 abbaut, bestehend aus unterschiedlichen Mikroorganismen, u.a. Sulfatreduzierern.

(Zengler et al. 1999, Nature)

Wovon leben die Organismen in den Ölfeldern?

Hauptbestandteile des Erdöls sind:



Ist es wahrscheinlich, daß Alkane und Aromaten umgesetzt werden, wenn leichter abbaubare Substrate zur Verfügung stehen?

Bsp.

“Amoco Cadiz” Tankerunglück (Normandie, 1978). 223.000 m³ Rohöl liefen aus, davon wurden 10.000 m³ mikrobiell abgebaut. Der Rest hat sich abgesetzt oder ist verdunstet. (Gundlach et al. 1983 Nature 221:122)

Detaillierter Nachweis von thermophilen sulfatreduzierenden Prokaryonten (SRP) in einer Erdöllagerstätte mit angeschlossenem Betrieb



Bearbeitung der Projekte:

Katja Ziegelmüller
Zeynep Yeşin
Dr. Michael Böttcher
Dr. Bert Engelen

Maren Fröhlich
Dipl.-Biol. Andrea Schlingloff
Dr. Andrea Sass
Dr. Bert Engelen

Oliver Roß
Gerke Kunz
Dr. Bert Engelen

Fragestellung des Auftraggebers:

- Wird H₂S in Lagerstätte oder im Betrieb produziert?
- Behindern die H₂S-Gehalte die geplante Einrichtung eines Erdgasspeichers?

Untersuchungen folgender Fragenkomplexe:

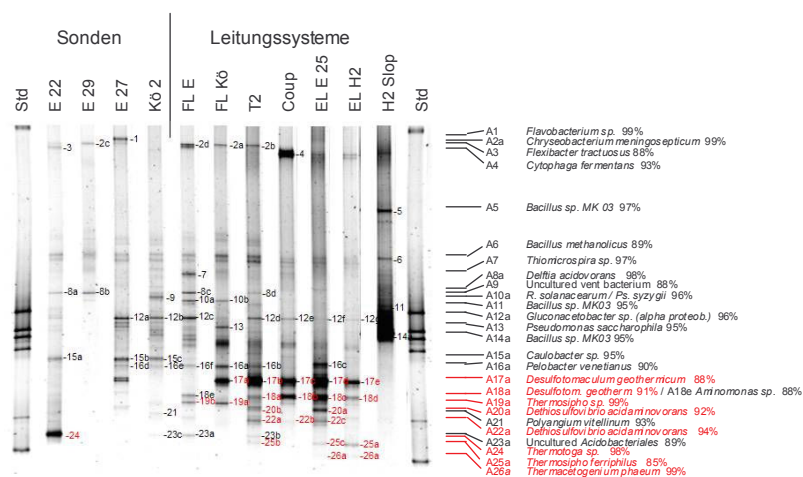
Wie unterscheidet sich die mikrobielle Zusammensetzung in Fördersonden und Leitungssystemen?

- Gesamtzellzahlbestimmung der Standortproben
- molekularbiologischer Nachweis von (hyper)thermophilen sulfatreduzierenden Bakterien und Archaeen

Ist Wachstum bei *in situ*-Temperaturen möglich?

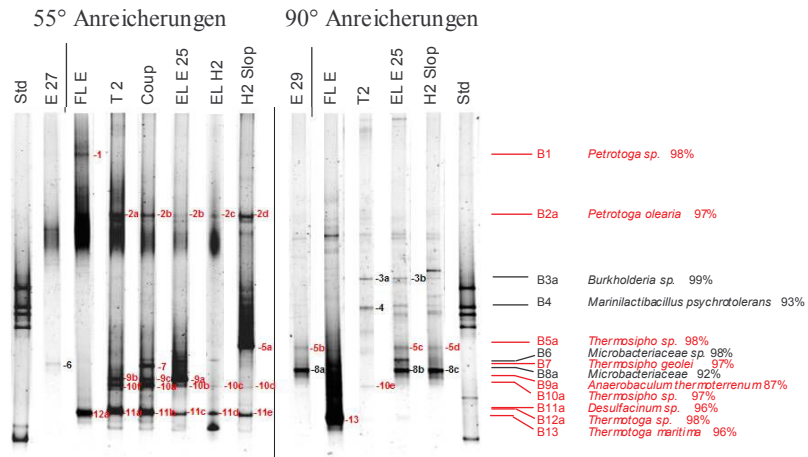
- Anreicherung bei 55°C und bei 90°C

DGGE-Gel A: Originalproben Juli 2003

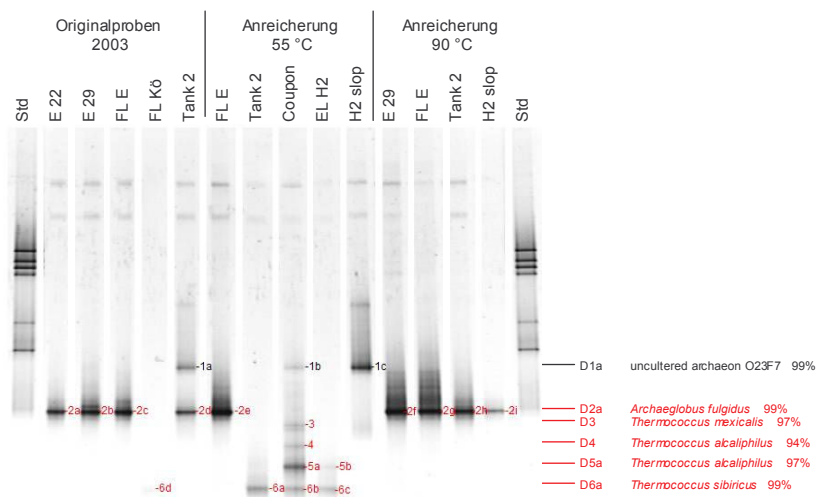


rote Schrift: Sulfat-, Thiosulfat- und Schwefelreduzierer

DGGE-Gel B: Kultivierungsansätze 2003



DGGE-Gel D: Archaea in Originalproben und Kultivierungsansätzen 2003



Detektierte H₂S-Produzenten aus den Lagerstättenwässern
(Probenahme 2003)

detektierter Organismus	Originalproben 2003							
	Fördersonden		Leitungssysteme					
	E22	E29	FL E	FL Kö	Tank2	Coupon	EL E25	EL H2
<i>Desulfotignum phosphitoxidans</i> <i>Desulfobacter sp.</i> mesophil bis 40°C <i>Desulfuromonas acetoxidans</i> <i>Desulfovibrio giganteus</i> <i>Dethiosulfovibrio sp.</i> <i>Haloanaerobium congolense</i> <i>Sulfate reducing bacteria</i>						X	X	X
<i>Desulfonauticus submarinus</i> <i>Desulfacinum sp.</i> thermophil bis 65°C <i>Desulfotomaculum sp.</i> <i>Anaerobaculum thermoterrenum</i> <i>Thermacetogenium phaeum</i> <i>Petrotoga sp.</i>				X	X	X	X	X
<i>Thermosipho sp.</i> hyper-thermophil über 65°C <i>Thermotoga sp.</i> <i>Archaeoglobus fulgidus</i> <i>Thermococcus sp.</i>	X	X	X	X	X	X	X	X

Detektierte H₂S-Produzenten aus den Anreicherungen

detektierter Organismus	Anreicherungen 2003											
	55°C						90°C					
	FL E	Tank2	Coupon	EL E25	EL H2	H2 Stop	E29	FL E	Tank2	EL E25	H2 Stop	
<i>Desulfotignum phosphitoxidans</i> <i>Desulfobacter sp.</i> mesophil bis 40°C <i>Desulfuromonas acetoxidans</i> <i>Desulfovibrio giganteus</i> <i>Dethiosulfovibrio sp.</i> <i>Haloanaerobium congolense</i> <i>Sulfate reducing bacteria</i>												
<i>Desulfonauticus submarinus</i> <i>Desulfacinum sp.</i> thermophil bis 65°C <i>Desulfotomaculum sp.</i> <i>Anaerobaculum thermoterrenum</i> <i>Thermacetogenium phaeum</i> <i>Petrotoga sp.</i>		X	X	X	X	X						
<i>Thermosipho sp.</i> hyper-thermophil über 65°C <i>Thermotoga sp.</i> <i>Archaeoglobus fulgidus</i> <i>Thermococcus sp.</i>	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	

Physiologische Merkmale der detektierten H₂S-Produzenten

detektierter Organismus	Klasse/Ordnung	Temperatur [°C]		Schwefelquelle			erstmalig isoliert
		Bereich	Optimum	S ⁰	S ₂ O ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
<i>Desulfotignum phosphitoxidans</i>	<i>Desulfobacterales</i>	15-30	30	-	x	x	marine Sedimente
<i>Desulfobacter</i> sp.	<i>Desulfobacterales</i>	20-33	30	-	x	x	marine Sedimente; Öl-Lagerstättenwasser
<i>Desulfuromonas acetoxidans</i>	<i>Desulfuromonadales</i>	?	30	x	-	-	marine Sedimente
<i>Desulfovibrio giganteus</i>	<i>Desulfovibrionales</i>	25-40	35	-	x	x	Küstensediment
<i>Dethiosulfovibrio</i> sp.	<i>Clostridia</i>	15-40	28	x	x	-	Biofilm
<i>Haloanaerobium congolense</i>	<i>Clostridia</i>	20-45	42	x	x	-	Offshore Ölfeld
<i>Sulfate reducing bacteria</i>	?	?	?	?	?	?	Rohöl
<i>Desulfonauticus submarinus</i>	<i>Desulfovibrionales</i>	30-60	45	x	x	x	hydrothermaler Schlot
<i>Desulfacium</i> sp.	<i>Syntrophobacterales</i>	45-65	60	x	x	x	Offshore Ölfeld
<i>Desulfatamaculum geothermicum</i>	<i>Clostridia</i>	50-60	54	-	x	x	geothermales Grundwasser; GASAG
<i>Anaerobaculum thermoterrenum</i>	<i>Clostridia</i>	28-60	55	x	x	-	Öl-Lagerstättenwasser
<i>Thermacetogenium phaeum</i>	<i>Clostridia</i>	40-65	58	-	x	x	Fabrikabwasser
<i>Petrotoga</i> sp.	<i>Thermotogales</i>	37-60	55	x	-	-	kontinentales Ölfeld
<i>Thermosipho</i> sp.	<i>Thermotogales</i>	45-75	70	x	-	-	kontinentales Ölfeld
<i>Thermotoga</i> sp.	<i>Thermotogales</i>	55-90	80	x	x	-	Ölsonde
<i>Archaeoglobus fulgidus</i>	<i>Archaeoglobales</i>	60-90	76	-	x	x	hydrothermaler Schlot
<i>Thermococcus</i> sp.	<i>Thermococcales</i>	56-90	85	x	-	-	hydrothermaler Schlot; kontinentales Ölfeld

Zusammenfassung der Ergebnisse

- Gesamtzellzahl: etwa 10⁶ Zellen/ml (wie 2002)
- Anreicherung: 7 von 11 bei 55°C und 5 von 11 bei 90°C
- Nachweis von: (hyper)thermophilen H₂S-Produzenten und erdöltypischen Begleitorganismen
- Allgemein: größerer Anteil von H₂S-Produzenten in Leitungssystemen
- Vergleich mit Untersuchung der 2002-Proben: dynamisches System in Lagerstätte und Betrieb
→ schwankende H₂S-Gehalte durch unterschiedliche mikrobielle Zusammensetzung
- Überleben der 90°C-Anreicherungen bei 115°C für 30 Minuten nachgewiesen
- Kein Überleben der Anreicherungen bei längerer Inkubation unter Lagerstättentemperatur
- Bei Temperaturen zwischen 90°C und 115°C konnten keine Mikroorganismen angereichert werden