

**Экспериментальное исследование распределения меди, никеля и кобальта между нефтяной и водной фазой**

**Г.В. Манджиева, Д.А. Бычков, А.Ю. Бычков**

*Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва*

**Аннотация.** В ходе настоящего исследования мы разработали методику эксперимента для изучения взаимодействия нефтяной и водной фаз. Нами использовались нефть Краснотенинского месторождения и растворы, содержащие Cu, Ni и Co, приготовленные с использованием водных сульфатов этих элементов. Анализ сырых нефтей после взаимодействия проводился методом РФА при помощи анализатора состава вещества «РеСПЕКТ». Проведенные эксперименты позволили выявить общие закономерности перераспределения Cu, Ni и Co. При помощи программного комплекса Nch были рассчитаны концентрации форм Cu в экспериментальных растворах, после чего для всех экспериментальных точек нами была выявлена четкая зависимость между концентрацией незаряженного комплекса меди  $CuCl_2^0$  и коэффициентом распределения.

*Ключевые слова:* экспериментальное исследование, нефтяная и водная фаза, медь, никель и кобальт, формы меди.

**Ссылка:** Манджиева Г. В., Бычков Д. А., Бычков А. Ю. (2014). Экспериментальное исследование распределения меди, никеля и кобальта между нефтяной и водной фазой. *Экспериментальная геохимия*. Т. 2. № 3. С. 338-342. [http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/03/Mandzhieva\\_rus.pdf](http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/03/Mandzhieva_rus.pdf)

На данный момент, нет единого мнения исследователей касательно природы появления большинства микроэлементов в нефтях, существуют несколько точек зрения по этому вопросу. Так одни исследователи считают, что микроэлементы находятся в нефти с момента её образования, поскольку источником их является органическое вещество. Другие признают вторичную природу микроэлементов в нефтях, допуская, что они попадают в нефть из окружающих пластовых вод или горных пород либо в процессе миграции или непосредственно в залежь. Исследователи, принявшие гипотезу неорганического происхождения нафтидов, предполагают глубинный источник как самих нефтей, так и присутствующих в них микроэлементов. Также существует мнение о смешанном источнике элементов [Пунанова, 2004].

Прежде чем начать экспериментальное изучение распределения меди, никеля и кобальта между нефтяной и водной фазой был проведен микроэлементный анализ нефтей при помощи ранее разработанной методики подготовки проб сырой нефти для последующего анализа методом атомной абсорбции и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В данной методике мы использовали систему автоклавной пробоподготовки МКП-04 фирмы «НПВФ АНКОН-АТ-2». Она включает в себя шесть фторопластовых автоклавов объёмом 150 мл. Перед разложением система подвергалась процедуре отмывки в три этапа: 1) 5 мл  $HNO_3$  конц. при температуре 200 °С в течение 2 часов; 2) и 3) 5 мл  $HNO_3$  конц. при температуре 200 °С в течение 18 часов. В промежутках между этапами автоклавы тщательно промывались 3%-ным раствором  $HNO_3$ . После процедуры отмывки системы в каждый автоклав загружалась проба нефти массой 0.5 г, далее к ней добавлялось 5 мл  $HNO_3$  конц. после чего система подвергалась нагреву до температуры 230 °С в течение 3 часов. Далее система охлаждалась в специальной установке в течение 20 минут. После чего разложенные пробы разбавлялись 3%-ным раствором  $HNO_3$  и анализировались.

При помощи разработанной методики было оценено содержание микрокомпонентов в пределах Краснотенинского месторождения Западной Сибири, где, как выяснилось, концентрации варьируют в достаточно широких пределах. После проведенной работы возникла идея экспериментально проверить предположение о том, что вариации микроэлементного состава нефти в пределах одного месторождения связаны с взаимодействием нефтей с водами разного состава. После тщательного анализа литературы выяснилось, что большинство работ основано на природных наблюдениях, а вот экспериментальных работ, касающихся изучения взаимодействия нефтяной и водной фаз, как оказалось практически нет, к тому же они весьма противоречивы. Одними из главных микрокомпонентов нефти являются V, Ni и Cu, которые

используются во многих генетических отношениях. В ходе данной работы изучалось распределение Cu, Ni и Co, так как в процессе исследования выяснилось, что чувствительность анализатора состава вещества «РеСПЕКТ», на котором производился анализ сырых нефтей, оказалась для V недостаточной, поэтому было решено использовать в наших исследованиях Cu и Ni, а также Co как родственный им по геохимии элемент.

Для изучения взаимодействия нами использовались нефть Красноленинского месторождения Западной Сибири и растворы, содержащие Cu, Ni, и Co приготовленные с использованием водных сульфатов этих элементов. Красноленинское месторождение включает в себя целый ряд площадей, приуроченных к одноименным поднятиям. Использованные образцы нефти были отобраны из продуктивных пластов Ем-Еговской площади Красноленинского свода, расположенной в западной части Ханты-Мансийского автономного округа. Промышленная нефтеносность в основном, связана с юрскими отложениями.

В ходе данного исследования мы разработали методику эксперимента для изучения взаимодействия нефти с медью, никелем и кобальтом в водных растворах, которые по своим характеристикам не соответствуют современным водам нефтяных месторождений, так как для решения вопроса о принципиальной возможности поглощения этих металлов нефтью нужно брать такие концентрации, которые позволят работать с достаточной точностью и хорошей воспроизводимостью результатов, к тому же нашей основной задачей было выявить общие закономерности перераспределения микроэлементов. В процессе разработки методики эксперимента проводился тщательный подбор всех параметров и в конечном итоге она выглядит следующим образом. В пробирки объемом 50 мл приливается нефть и приготовленный раствор по 5 мл, затем они вручную взбалтываются и для интенсификации процесса помещаются в ультразвуковую ванну на 35 минут, после чего пробы выдерживаются сутки при комнатной температуре для установления равновесия. Это время было определено экспериментально при проведении кинетических серий. На следующий день все пробирки центрифугируются при 6000 об/мин в течение 20 мин. После центрифугирования нефть отбирается для дальнейшего анализа рентгенофлуоресцентным методом прямого анализа на анализаторе состава вещества «РеСПЕКТ». Все измерения проводились на трубке с серебряным анодом при напряжении 35 кВ и силе тока 0.3 мА, экспозиция 900 секунд.

В процессе проведения всех серий эксперимента варьировали следующими характеристиками исходного водного раствора: 1) величиной pH; 2) соленостью и анионным составом; 3) концентрациями металлов. Растворы для экспериментов готовились из исходного раствора с содержанием металла 1 г/л.

Для получения различных значений pH исходный раствор подкислялся серной кислотой, таким образом, что величина pH экспериментальных растворов лежала в диапазоне от 2 до 5 единиц. В данных экспериментах никакой закономерности в изменении концентраций металлов не наблюдалось, так как их содержания оказались на пределе обнаружения. Возможно, это случилось из-за того, что у нас не было возможности широко варьировать единицами pH, так как при большем его увеличении выпали бы нерастворимые гидроксиды металлов.

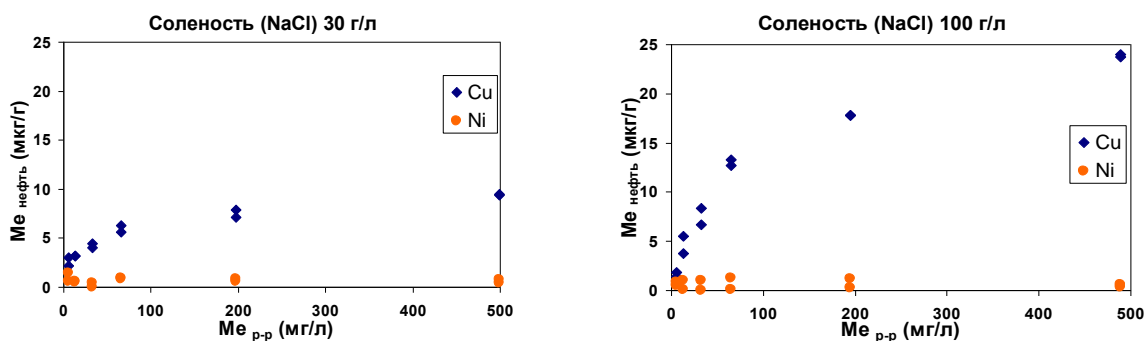
Увеличение солености от 0 до 100 г/л и изменение анионного состава экспериментальных растворов достигалось добавлением солей KNO<sub>3</sub> и NaCl. Концентрация металла в растворе при этом оставалась постоянной и была равна в одних сериях экспериментов 0.6 г/л, в других 1 г/л. На рисунке представлены серии экспериментов с увеличением солености при помощи NaCl и концентрацией металлов 1 г/л и 0.6 г/л (рис.1).



**Рис. 1.** Эксперименты по изменению солености раствора при помощи NaCl и концентраций металлов 1 г/л и 0.6 г/л.

Проведенные эксперименты позволили выявить общие закономерности перераспределения Cu Ni и Co между нефтяной и водной фазой. Выяснилось, что перераспределение Cu в нефть из водной фазы зависит от солёности раствора и возрастает с её увеличением. Данная закономерность проявлена для растворов с NaCl, для растворов с KNO<sub>3</sub> этот эффект практически не наблюдается. Во всех экспериментах содержание Co в нефтяной фазе оказалось ниже предела обнаружения вне зависимости от концентрации в водном растворе. Концентрация Ni в нефтяной фазе не зависит от состава водного раствора и соответствует исходному содержанию в нефти.

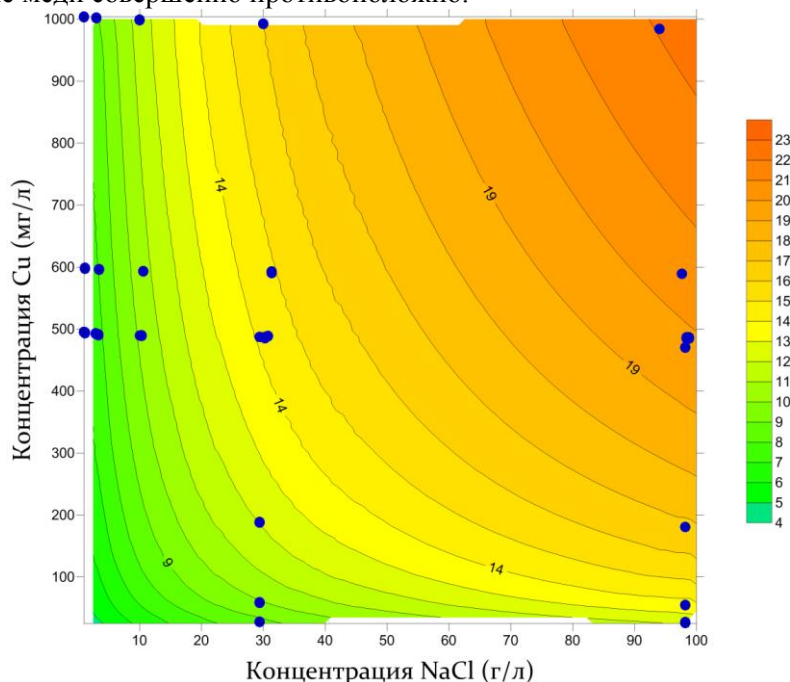
Также в экспериментах мы варьировали концентрацией металлов от 0.005 до 0.5 г/л при постоянной солёности растворов равной 30 г/л NaCl в одних сериях экспериментов и 100 г/л NaCl в других (рис. 2). Проведенные эксперименты показали, что с ростом количества Cu в растворе увеличивается концентрация Cu в нефти, при этом при большей солёности поглощается большее количество металла.



**Рис. 2.** Эксперименты с изменением концентраций металлов в растворе при постоянной солёности равной 30 г/л и 100 г/л NaCl.

После проведения всех экспериментов была построена общая поверхность для всех результатов. Изолинии проведены по равным значениям концентраций меди в нефтяной фазе с шагом 1 мкг/г. Точками обозначены сечения наших экспериментов (рис. 3).

В процессе разработки методики выяснилось, что взаимодействие между фазами происходит очень быстро (в течение суток), что также было показано в статье Гуляевой и Лосицкой [Гуляева и др., 1967], где изучалось взаимодействие нефтей с V в водных растворах. Авторами было экспериментально установлено, что идет процесс поглощения V нефтью из водных растворов, но увеличение солёности его подавляет либо резко снижает, в нашем, же случае поведение меди совершенно противоположно.



**Рис. 3.** Концентрация Cu в нефтяной фазе в зависимости от концентрации Cu в водной фазе и солёности раствора по экспериментальным данным.

Экспериментальное исследование механизмов распределения компонентов между водной и нефтяной фазой позволяет обосновать использование геохимических индикаторов. По результатам нашей работы поглощение меди нефтью из раствора увеличивается при росте солености, однако в статье [Гуляева и др., 1967], показано, что поведение ванадия противоположно. Это может приводить к изменению отношения V/Cu при взаимодействии нефти с пластовыми водами.

Для выявления причин изменения поглощения меди нефтью с увеличением солености раствора нами при помощи программного комплекса Nch были рассчитаны концентрации форм Cu в экспериментальных растворах. По результатам расчета преобладающей формой меди является  $\text{Cu}^{++}$ , среди незаряженных форм преобладает  $\text{CuSO}_4^0$  (рис. 4).

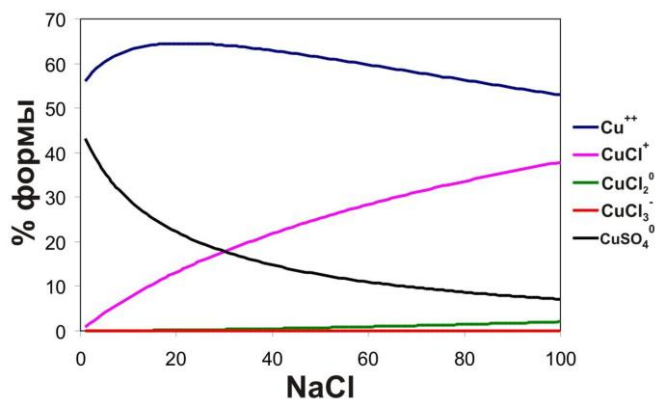


Рис. 4. Соотношение форм меди в зависимости от солености раствора.

После проведения термодинамического расчета, для всех экспериментальных точек нами была выявлена чёткая зависимость между концентрацией незаряженного комплекса меди  $\text{CuCl}_2^0$  и коэффициентом распределения (рис. 5). Это говорит о том, что увеличение количества меди в нефти при взаимодействии с высококонцентрированными хлоридными растворами зависит именно от этой формы, так как для других форм такой зависимости мы не наблюдаем.

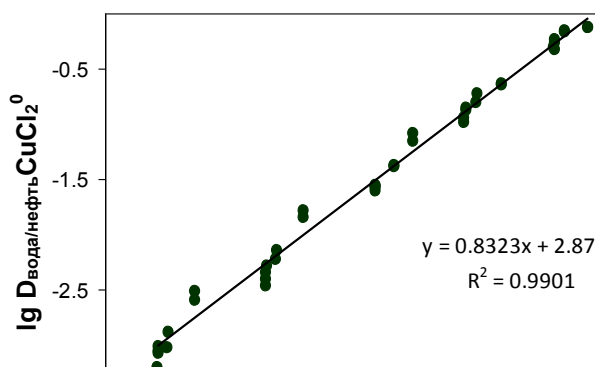


Рис. 5. Зависимость между коэффициентом распределения вода/нефть и концентрацией незаряженного комплекса меди  $\text{CuCl}_2^0$  в экспериментальных растворах.

Таким образом, было экспериментально установлено, что нефть как неполярный растворитель захватывает незаряженный комплекс меди. Несмотря на то, что среди них преобладает сульфатный, поглощается именно хлоридный комплекс, что, по всей видимости, может свидетельствовать о его специфическом сродстве к нефтяной фазе.

В природной системе нефть – пластовые воды на всех этапах их взаимодействия происходит сопряженное перераспределение микроэлементов. Однако до сих пор не выявлены количественные и качественные характеристики этих процессов, что дало бы возможность с

достаточной полнотой использовать микроэлементы нефтей. Поэтому важно понимать механизм перераспределения каждого из микрокомпонентов в нефти, что возможно выяснить только при экспериментальном изучении данного вопроса.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику кафедры гидрогеологии Геологического факультета МГУ Киреевой Т. А. за предоставленные образцы нефти.

### **Литература**

- Гуляева Л.А., Лосицкая И.Ф. 1967. Взаимодействие нефтей с ванадием в водных растворах. // *Геохимия*. № 7. С. 850-859.
- Пунанова С.А. 2004. О полигенной природе источника микроэлементов нефтей // *Геохимия*. № 8. С. 893-907.

## **Experimental study of copper, nickel and cobalt distribution between oil and water phase**

**G.V. Mandzhieva, D.A. Bychkov, A.Y. Bychkov**

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow*

**Abstract.** In this study, we have developed method of the experiment for studying the interaction between the oil and water phases. We used oil Krasnoleninskoye field and solutions containing Cu, Ni and Co, prepared with water sulfates of these elements. Crude oil after the interaction of the oil and water phases was analyzed by the energy dispersive X-Ray fluorescence spectrometer "ReSPEKT". The experiments have allowed to reveal general regularities of distribution Cu, Ni and Co. Using the software package Hch were calculated concentration forms of Cu in the experimental solutions. For all the experimental points us was revealed a clear correlation between the concentration of the uncharged copper complex  $CuCl_2^0$  and distribution coefficient.

*Keywords: experimental study, oil and water phase, copper, nickel and cobalt, forms of copper.*

### **Сведения об авторах**

**Манджиева Гиляна Владимировна**, студент, геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991; Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, gilyanius@mail.ru

**Бычков Дмитрий Алексеевич**, научный сотрудник геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, dmibychkov@gmail.com

**Бычков Андрей Юрьевич**, доктор геол.-мин. наук, доцент геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова; 119991; Москва; ул. Ленинские горы, д. 1, andrewbychkov@rambler.ru