DOI: https://doi.org/10.25689/NP.2021.4.293-326
УДК 553.98

Синтетические водно-углеводородные включения в кварце, как свидетельство возможности образования нефти и газа в процессе взаимодействия битуминозных пород с гидротермальными растворами

[1]Балицкий В.С., [2,3]Плотникова И.Н., [1]Балицкая Е.Д., [4]Пиронон Ж., [4]Баррес О., [4]Пентелей С.В., [1]Сеткова Т.В., [1]Голунова М.А., [1]Бубликова Т.М., [1]Балицкая Л.В. [3]Петров С.М., [3]Лахова А.И.

[1]Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Россия

[2]Институт прикладных исследований АН РТ, Казань, Россия

[3]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

[4]Университет Лотарингии, Нанси, Франция

Synthetic water-hydrocarbon inclusions in quartz, as evidence of the possibility of oil and gas formation in the process of interaction of bituminous rocks with hydrothermal solutions

[1]V.S. Balitsky, [2,3]I.N. Plotnikova, [1]E.D. Balitskaya, [4]J. Pironon, [4]O. Barres, [4]S.V. Penteley, [1]T.V. Setkova, [1]M.A. Golunova, [1]T.M. Bublikova, [1]L.V. Balitskaya, [3]S.M. Petrov, [3]A.I. Lakhova

[1]Institute of Experimental Mineralogy named after acad. D.S. Korzhinsky RAS, Chernogolovka, Russia

[2]IAR TAS, Kazan, Russia

[3]KNRTU, Kazan, Russia

[4]University of Lorraine, Nancy, France

E-mail: balvlad@iem.ac.ru

Аннотация. В статье приводятся экспериментальные данные по фазовому составу, состоянию и превращениям жидких и газовых углеводородов (УВ), основанные на использовании синтетических флюидных включений в кварце. Экспериментальной

© Балицкий В.С., Плотникова И.Н., Балицкая Е.Д., Пиронон Ж., Баррес О., Пентелей С.В., Сеткова Т.В., Голунова М.А., Бубликова Т.М., Балицкая Л.В., Петров С.М., Лахова А.И., 2021

новизной исследований явилось то, что выращивание кварца с захваченными включениями осуществлялось в тех же опытах, в которых происходило взаимодействие битуминозных и углеродистых пород с гидротермальными растворами в диапазоне температур 240 – 550°С и давлений 7 – 150 МПа. В результате доказано, что битуминозные и углеродистые породы являются практически неиссякаемым источником жидких и газовых УВ и при достижении определенных температур и давлений способны к активной миграции в Земных недрах в виде гомогенных сверхкритических флюидов.

Ключевые слова: *синтетические флюидные включения, кварц, нефть, метан, эксперимент, метаморфизм нефти, гидротермальные растворы, углеводороды*

Для цитирования: Балицкий В.С., Плотникова И.Н., Балицкая Е.Д., Пиронон Ж., Баррес О., Пентелей С.В., Сеткова Т.В., Голунова М.А., Бубликова Т.М., Балицкая Л.В. Петров С.М., Лахова А.И. Синтетические водно-углеводородные включения в кварце, как свидетельство возможности образования нефти и газа в процессе взаимодействия битуминозных пород с гидротермальными растворами//Нефтяная провинция.-2021.-№4(28).-Часть 2.-С.293-326. DOI https://doi.org/10.25689/NP.2021.4.293-326

Annotation. The article provides experimental data on the phase composition, state and transformations of liquid and gas hydrocarbons (HC), based on the use of synthetic fluid inclusions in quartz. The experimental novelty of the research was that the growth of quartz with trapped inclusions was carried out in the same experiments in which the interaction of bituminous and carbonaceous rocks with hydrothermal solutions took place in the temperature range 240 - 550 °C and pressures of 7 - 150 MPa. As a result, it was proved that bituminous and carbonaceous rocks are an almost inexhaustible source of liquid and gaseous hydrocarbons and, upon reaching certain temperatures and pressures, are capable of active migration in the Earth's interior in the form of homogeneous supercritical fluids.

Key words: *synthetic fluid inclusions, quartz, oil, methane, experiment, oil metamorphism, hydrothermal solutions, hydrocarbons*

For citation: V.S. Balitsky, I.N. Plotnikova, E.D. Balitskaya, J. Pironon, O. Barres, S.V. Penteley, T.V. Setkova, M.A. Golunova, T.M. Bublikova, L.V. Balitskaya, S.M. Petrov, A.I. Lakhova Sinteticheskie vodno-uglevodorodnye vkljuchenija v kvarce, kak svidetel'stvo vozmozhnosti obrazovanija nefti i gaza v processe vzaimodejstvija bituminoznyh porod s gidrotermal'nymi rastvorami [Synthetic water-hydrocarbon inclusions in quartz, as evidence of the possibility of oil and gas formation in the process of interaction of bituminous rocks with hydrothermal solutions]. Neftyanaya Provintsiya, No. 4(28), Part 2, 2021. pp. 293-326. DOI https://doi.org/10.25689/NP.2021.3.293-326 (in Russian)

ВВЕДЕНИЕ

Имеются многочисленные геологические и минералого-геохимические свидетельства существования в земных недрах водно-углеводородных флюидов (ВУФ). Большинством исследователей под ними понимаются существенно жидкие или существенно газовые водно-углеводородные среды (системы) с частично или полностью растворенны-

ми в них жидкими и газообразными фазами. В зависимости от этого ВУФ могут быть как гетерогенными многофазными, так и гомогенными однофазными. При определенных термобарических параметрах и соотношениях фаз они могут находиться в сверхкритическом состоянии.

Одной из важнейших сторон деятельности ВУФ является их связь с образованием и миграцией жидких и газообразных углеводородов, концентрированием твердых битумов, переносом и отложением некоторых рудных компонентов (U, V, Ni, Ti, Hg, Sb и др.). Появление подобных флюидов в земных недрах связывается с различными причинами, которые широко обсуждаются при решении вопросов происхождения жидких и газовых углеводородов (УВ) и твердых битумов. Не вдаваясь в эти, безусловно, важные, но в значительной мере дискуссионные вопросы, укажем только на некоторые общепризнанные факты, которые имеют прямое отношение к теме данной статьи. В частности, геологические и минералого-геохимические исследования указывают на возникновение ВУФ при взаимодействии горячих и перегретых водных растворов с битуминозными и углеродистыми породами на стадии катогенеза осадочных пород, содержащих органическое вещество (ОВ) и захороненную поровую воду [1,2]. Возникновение ВУФ отмечается также при непосредственном взаимодействии гидротермальных растворов с нефтью и продуктами ее изменения. Гидрофобные при обычных температурах и давлениях, нефть и продукты ее разложения при повышенных (150 – 250°C) и высоких (350 – 500°C) температурах и давлениях насыщенного пара и выше начинают активно взаимодействовать с водными растворами, включая нередко ВУФ с рудоносными компонентами. Подобные флюиды имеют глубинное происхождение и могут находиться, как полагают некоторые исследователи, в надкритическом состоянии [3,4]. Формирование их может протекать также под влиянием локального прогрева вмещающих осадочных пород внедрившимися магматическими телами с привносом дополнительных летучих и рудных компонентов.

Неопровержимым доказательством существования в земных недрах ВУФ является непосредственное обнаружение их во многих областях современной вулканической и термальной деятельности, в зонах спрединга на дне океанов и в других тектонически-активных участках Земли. В составе таких флюидах, температура которых нередко достигает и превышает 400°С, отмечаются нефть и газообразные УВ, присутствуют CO_2, H_2S, N_2, H_2 и обнаруживаются в повышенных концентрациях многие рудные компоненты. Высокотемпературные водные растворы в этом случае «обеспечивают протекание единого непрерывного процесса – созревания ОВ, обособления образовавшихся продуктов и их миграции» [5]. Нефти, возникшие в таких условиях, получили название гидротермальных. Они содержат, как правило, весь набор фракций обычных нефтей, но отличаются от них пониженной долей бензиновой фракции, повышенным содержанием полициклических ароматических углеводородов и N-S-O-соединений, а также присутствием алкенов.

И, наконец, существование и активная деятельность ВУФ в земных недрах доказывается нередким присутствием органических минералов, макро- и микровыделений твердых битумов, жидких и газообразных УВ в минеральных ассоциациях самых разнообразных по типам и условиям формирования рудных и жильных месторождений – от высокотемпературных редкометальных пегматитов до низкотемпературных ртутно-сурьмянных и безрудных кварцевых, кальцитовых, флюоритовых и т.п. гидротермальных образований. При этом в отдельных минералах нередко наблюдаются сингенетичные флюидные включения с аналогичными УВ и твердыми битумами, непосредственно указывающими на участие их в процессах минералообразования [6,7]. Во многих случаях подобные месторождения приурочены к окраинным зонам нефтегазоносных бассейнов или находятся непосредственно в их пределах.

Таким образом, даже кратко упомянутые геологические и минералого-геохимические данные свидетельствуют о существовании в земных

недрах ВУФ и активном участии их в формировании и транспортировке жидких и газообразных УВ, твердых битумов и целого ряда рудных и жильных полезных ископаемых.

Вместе с тем, многие характеристики самих ВУФ, особенно имеющие отношение к их поведению и фазовым состояниям при повышенных и высоких температурах и давлениях, до сих пор изучены недостаточно. Это связано, прежде всего, с недоступностью непосредственных наблюдений за ними в земных недрах при высоких термобарических параметрах и на больших глубинах. Очевидно, что решающая роль здесь должна принадлежать специальным экспериментальным исследованиям. Поэтому не случайно в последние 2 - 3 десятилетия заметно увеличилось число экспериментальных работ по моделированию процессов образования нефтеподобных и газовых УВ в процессе пиролиза и особенно аквапиролиза органического вещества битуминозных и углеродистых пород. В этих работах убедительно показано, что под воздействием повышенных и высоких (250-370°C) температур и давлений, близких к давлениям насыщенного пара и выше, происходит преобразование битумоидов в нефтеподобную жидкость, газовые УВ, в основном метан, и твердые битумы [8]. Ряд предложений, следующих из этих работ, уже нашли использование при разработке нефтяных месторождений и, особенно, при добыче тяжелых нефтей. Вместе с тем, методы, применяемые при этих исследованиях, не позволяют непосредственно прослеживать в непрерывном режиме изменения термобарических параметров поведение и фазовые состояния самих ВУФ, участвующих в этих процессах.

Меньшее число экспериментальных работ посвящено изучению взаимодействия гидротермальных растворов с сырой нефтью, отдельными ее фракциями и индивидуальными углеводородами [3,4]. В этих работах определялась, в основном, растворимость указанных соединений в воде и водных растворах при обычных, повышенных и высоких температурах и давлениях с целью выяснения форм миграции углеводородов в земных недрах.

Значительно полнее и на более высоком физико-химическом уровне исследованы «сухие» (безводные) нефтегазовые системы, нашедшие широкое использование при оценке запасов и отработке нефтяных и газовых месторождений [9]. Однако из этих работ не ясно, в какой мере водные растворы – постоянные спутники нефтегазовых залежей – оказывают влияние на поведение и фазовые состояния нефтегазовых систем.

В представленной статье мы попытались выяснить на основе прямых экспериментальных исследований влияние ТР-условий и соотношений нефти, газовых УВ и водных растворов на поведение и фазовые состояния ВУФ применительно к условиям нахождения их в земных недрах.

ОСНОВНОЙ ПОДХОД, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Поставленные в статье задачи решались на основе нового подхода. Суть его заключалась в проведении опытов по формированию модельных ВУФ путем осуществления взаимодействия гидротермальных растворов с битуминозными и углеродистыми породам и нефтью с одновременным выращиванием кристаллов кварца с флюидными включениями. Такие включения по существу являлись микропробами ВУФ, отобранными и герметично сохраненными при термобарических параметрах опытов без нарушения установившегося в системе равновесия. Далее включения-микропробы использовались для изучения in-situ поведения и фазовых состояний захваченных в них ВУФ в широком диапазоне температур и давлений. При этом допускалось, что в случае присутствия во всех сингенетичных включениях одних и тех же фаз с одинаковыми объемными соотношениями, захват их происходил из гомогенных флюидов. Нагревание и охлаждение таких включений полностью воспроизводило физические и химические процессы, имевшие место во всем объеме модельного флюида. Когда же в сингенетичных включениях наблюдались различные фазы или одинаковые фазы, но

с различными объемными соотношениями, это свидетельствовало о нахождении маточных флюидов в гетерогенном состоянии. Подобные включения были для исследований не менее важными, чем включения, захваченные из гомогенных флюидов, т.к. позволяли получать в одном опыте целый набор «закрытых» подсистем, отличающихся фазовым составом и/или различными соотношениями одинаковых фаз.

Все опыты по формированию ВУФ с одновременным выращиванием кварца с флюидными включениями проводились гидротермальным методом температурного градиента. Диафрагма, обычно разделяющая зоны растворения шихты и роста кристаллов, в автоклаве отсутствовала. Это создавало условия для непрерывного конвективного перемешивания растворов в течение всего опыта и выращивания т.н. клиновидных кристаллов кварца (Рис. 1). Необычная форма его возникала в связи с непрерывным изменением скорости роста в десятки и более раз в направлении вектора градиента температуры, т.е. вдоль вертикальной оси автоклава.

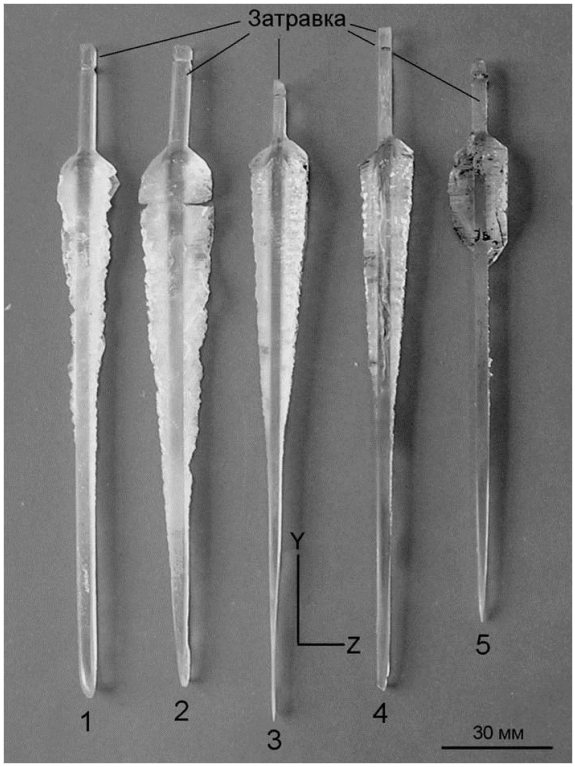
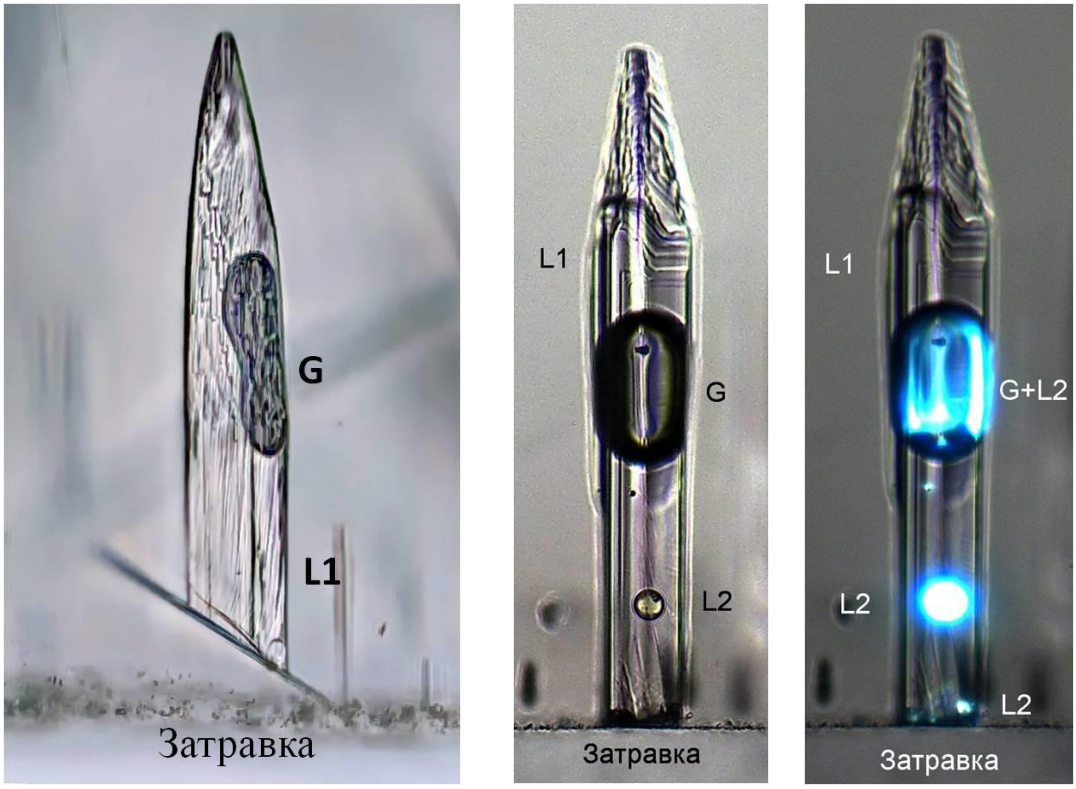


Рис. 1. Примеры кристаллов клиновидного кварца, выращенных в щелочных растворах на кварцевых стержнях ZY ориентации в присутствии сырой нефти

В опытах использовались жаропрочные автоклавы объемом 30, 50 и 280 мл, изготовленные из нержавеющей стали и Cr-Ni сплава. Автоклавы нагревались в шахтных электропечах с двумя независимыми нагревателями. В зависимости от конструкции и размеров печей в них одновременно размещалось от 3 до 10 автоклавов. Температура в печах и автоклавах поддерживалась и контролировалась набором стандартных приборов (TYP 01 T4, TYP R3 и «Термодат-25М1»). Точность определения температур составляла ±2°C. Необходимое давление задавалось заливкой раствора с коэффициентами заполнения, определяемыми по P-V-T диаграммам для соответствующих или близких по составу растворов [10], а в случае отсутствия таких диаграмм – по табличным данным P-V-T-зависимостей для чистой воды [11].

Важной методической задачей проводимых исследований было нахождение условий, при которых в кварце воспроизводимо формировались бы многочисленные флюидные включения. Исследования [12] позволили установить, что неизбежность возникновения подобных включений в кварце предопределяется выбором таких кристаллографических ориентаций затравочных срезов, на которых при заданных условиях роста возникает грубый регенерационный рельеф. Анизотропия скоростей роста граней различных индексов регенерационных пирамидок приводит вначале к возникновению между ними микрополостей, в которых, после заращивания, возникают флюидные включения. Наиболее активно такие включения формируются при росте кварца на затравочных стержнях ZY-ориентации. Их основные регенерационные поверхности представлены базисным пинакоидом, тригональной положительной и тригональной отрицательной призмами. Кроме того, флюидные включения зарождаются на присыпках чужеродных минералов, твердых и вязких битумов, нефтяных каплях и т.п. частицах, оседающих обычно на границе затравочного стержня и наросшего слоя, а также на гранях растущего кристалла (Рис. 2а).



а *б* *в*

Рис. 2. Зарождение флюидных включений: а - зарождение водно-углеводородного включения на игольчатом кристалле амфибола, обычный свет; б – на границе затравки и наросшего слоя, обычный свет; в - на границе затравки и наросшего слоя, УФ свет.

Не менее важными для проводимых исследований явились также флюидные включения, образованные в заранее подготовленных каналах и кавернах травления в затравочных кварцевых стержнях (Рис. 2 б,в).

В общей сложности было проведено две серии опытов, продолжительностью от 14 до 30 суток. В опытах первой серии (более 90) формировались ВУФ при взаимодействии битуминозных и углеродистых пород с гидротермальными растворами. В качестве таких пород использовались битуминозные сланцы Республики Коми, Майкопские глины Северного Кавказа, горючие сланцы из месторождений Республики Коми, Эстонии и Австрии, богхеды из Восточной Сибири, лигниты из Западной Сибири, асфальты, асфальтиты и кериты из Республика Коми и антраксолитами из Карелии. Породы подвергались воздействию чистой водой, нейтральными

хлоридно-натриевыми (20, 25 мас. % NaCl), слабощелочными бикарбонатно-натриевыми (5, 10 мас. % $NaHCO_3$) и бикарбонатно-хлоридно-натриевыми растворами (5 и 10 мас. % $NaHCO_3$ + 10 мас. % NaCl) при температурах 315/380, 350/380 и 356/400°C (здесь и далее через наклонную черточку указаны температуры верхнего и нижнего торцов автоклава, соответственно). Заполнения автоклавов составляли 50, 73, и 76 %, что, создавало в автоклавах, согласно PVT-данным для воды и соответствующих растворов, давления порядка 20, 75 и 100 МПа. Следует заметить, что реальные давления были несколько выше, т.к. при оценке их не учитывалось парциальное давление газов, в основном CH_4 и CO_2 (0,3-05 МПа), образующихся в процессе взаимодействия пород с гидротермальными растворами.

При подготовке опытов обломки исходных пород размером 5 – 8 мм в поперечнике с общей массой 10 - 12 г размещались в перфорированной металлической корзинке в нижней (более горячей) зоне автоклава. Там же по периметру его внутренней стенки устанавливалось от четырех до шести шихтовых кварцевых стержней ZY-ориентации размером 2 х 4 х 80 мм. Еще один кварцевый стержень, длиной от 140 до 208 мм (в зависимости от размера автоклавов), подвешивался на рамке в верхней, менее горячей зоне автоклава, и служил затравкой для роста кварца с флюидными включениями.

Во второй серии опытов (их было проведено более 100) модельные ВУФ формировались при взаимодействии гидротермальных растворов с сырой нефтью из Бавлинского (Татарстан), Западно-Беляковского (Северный Кавказ) и Ярегского (Республика Коми) месторождений. Исходные водно-нефтяные смеси для опытов готовились из указанных нефтей с нейтральными (10, 25 мас. % NaCl), слабо-щелочными (5 и 10 мас. % $NaHCO_3$) и щелочными (3,0 5,0 и 7,5 мас. % Na_2CO_3) водными растворами. Доля нефти в исходных водно-нефтяных смесях различных опытов изменялась от 0,01 до 50 об. %. Одновременно с водно-нефтяным взаимодействием во всех опытах также выращивались кристаллы кварца с флюидными

включениями с использованием упомянутых выше кварцевых стержней. Их назначение, размеры и расположение в автоклавах было таким же, как и в опытах с битуминозными и углеродистыми породами. Однако схема загрузки автоклавов была несколько иной: в них вначале размещались кварцевые стержни; затем автоклавы заливались водным раствором и далее – нефтью в заданных пропорциях. Доля залитого раствора рассчитывалась заранее, принимая во внимание, что нефть как жидкость обладают очень малой сжимаемостью. Соотношение водных растворов и жидких углеводородов представлялось возможным контролировать после завершения опытов. В случае двухфазного паро-жидкостного состояния раствора граница раздела между жидкостью и паром отчетливо проявлялась на затравочном стержне, поскольку кварц рос только на том участке затравочного стержня, который размещался в жидкости, а часть стержня, находившаяся в паровой фазе, оставалась незарощенной и, более того, наоборот, подвергалась частичному растворению. Окрашенные в желтый цвет различного оттенка участки выращенного кристалла позволяли определять уровни жидкой фазы непосредственно во время опытов и после охлаждения автоклава.

Опыты проводились при температурах от 260/300 до 490/670°C при заполнениях автоклавов от 50 до 80 %, что позволяло изменять давление от величин насыщенного пара до 150 МПа. Давления были несколько заниженными (примерно на 25 – 30 МПа), поскольку при их оценке не учитывался вклад парциальных давлений метана и паров легких углеводородов, образующихся в результате крекинга нефти при температурах особенно выше 350°C.

После завершения опытов, продукты взаимодействия битуминозных и углеродистых пород, а также нефти с гидротермальными растворами изучались под бинокулярным и поляризационным микроскопами, подвергались рентгеновскому, флуоресцентному и микрозондовому анализам. Исходная и остаточная нефть, а также нефтеподобная жидкость из опытов

характеризовались ИК спектрами, записанными на ИК-спектрометре Avatar 320 FT-IR фирмы Nicolet, и хроматографическими анализами с использованием хроматографа Perkin Elmer Clarus 5000 с использованием капиллярной колонки Solgel lkbyjq 60 см, газ-носитель – гелий. Из выращенного кварца готовились полированные пластинки толщиной 0,5 - 2,0 мм для изучения флюидных и твердых включений. Поведение и фазовые состояния ВУФ во включениях исследовалось *in situ* при их нагревании и охлаждении в измерительном микротермометрическом комплексе, созданном на основе микротермокамеры THMSG-600 фирмы Linkam (Англия), микроскопа Amplival (Германия), снабженного набором длиннофокусных объективов, видеокамеры и управляющего компьютера. Комплекс позволял в режиме реального времени наблюдать за поведением и фазовыми состояниями флюидов во включениях в интервале температур от –196 до +600°C, снимать видеофильмы с непрерывным автоматическим фиксированием температуры и скорости ее повышения и понижения. Однако реально микротермометрические измерения прекращались при температурах 405 – 410°C, поскольку при более высоких температурах включения теряли герметичность, нередко со взрывом. Это происходило в связи с превышением во включениях в кварце критического давления (порядка 80 – 90 МПа), выше которого при указанных температурах, как было показано ранее, происходит их массовая декрепитация.

Жидкие и газообразные фазы в индивидуальных флюидных включениях идентифицировались по фундаментальным полосам поглощения ИК-спектров в диапазоне 6000–2600 см$^{-1}$, записанных с помощью ИК-микроскопа Continuum и однолучевого FT-IR спектрометра Nicolet, Nexus с минимальным размером апертуры 5 мкм (разрешение 4 см$^{-1}$). Распределение углеводородов во включениях контролировалось под люминесцентным микроскопом марки Nikon Digital Eclipse C1, сопряженным с оптоволоконным спектрофлуориметорм Avantes 2048.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Водно-углеводородные флюиды, образованные при взаимодействии гидротермальных растворов с битуминозными и углеродистыми породами

Опыты показали, что наиболее интенсивно гидротермальные растворы, независимо от их состава, взаимодействуют с горючими сланцами, богхедом, лигнитом, асфальтом и асфальтитом. Менее активное взаимодействие отмечается при использовании битуминозных сланцев и глин, а также керитов и антраксолитов. Во всех случаях вскрытие охлажденных после опытов автоклавов сопровождалось небольшим хлопком, связанным с наличием в них остаточных газов. Газы, по данным газовой хроматографии, представлены в основном метаном с резко подчиненным количеством пропана и этана. Внутренние стенки автоклавов и поверхность выращенных кристаллов после опытов были покрыты жирной на ощупь пленкой светло-желтого цвета.

Обломки пород после опытов полностью или были частично разрушены и превращены в глиноподобный материал. В нем в качестве новообразований, независимо от состава и термобарических параметров исходного раствора, присутствуют вязкие и твердые битумы в виде блестящих черных (иногда полых) шаровидных выделений и сгустков неправильной формы, размером от сотых долей до нескольких миллиметров в поперечнике. Реже аналогичные выделения битумов наблюдались на поверхности кварцевых стержней. Характерная диффузная полоса на дифрактограммах в области θ 11-17° указывает на их аморфное состояние. Битумы полностью растворяются в хлороформе и, с учетом данных дифрактограмм, могут быть отнесены к асфальтам и асфальтитам.

В гидротермально обработанных битуминозных глинах и глинистых сланцах, кроме твердых битумов, обнаружен новообразованный пирит.

Кристаллы кварца, выращенные в этих же опытах, были весьма несовершенными. Участки затравочных стержней, расположенные в ниж-

ней (более горячей) зоне автоклава, подверглись частичному растворению. В верхней (менее горячей) зоне они обросли весьма дефектным слоем кварца, содержащим многочисленные флюидные включения. Включения зарождались, в основном, на мельчайших частицах разрушенных пород и битумов, выпавших как на поверхности затравочных стержней, так и в глубине наросшего слоя. Они имеют коническую форму, вытянутую вдоль оптической оси кристалла. Размер включений изменяется в широких пределах – от тысячных до десятых долей миллиметра. Кроме того, включения присутствуют в самих затравочных стержнях. Они образовывались за счет заращивания либо игольчатых и трубчатых каналов травления, возникших на месте выхода дислокаций на базисной поверхности затравочных стержней, либо каверн растворения на поверхности положительной и реже тригональной призм. Длина игольчатых и трубчатых включений колеблется от десятых долей до 2-3 миллиметра, а диаметр - от сотых до первых десятых долей миллиметра. Они пересекают затравочные стержни полностью или частично в направлении, близком к оптической оси кварца. Включения, образованные в кавернах растворения, менее протяженные, имеют более крупные поперечные размеры и характеризуются разнообразной формой – от неправильной с изрезанными границами до изометричной или удлиненной с гладкими границами.

Фазовый состав и соотношения фаз во включениях изменяются в широких пределах. В одних и тех же кристаллах обычно наблюдаются двух-, трехфазные- и многофазные включения, которые, соответственно, могут быть описаны неравенствами: L1>G, L1>G>L2), L1>G>SB, L1>G>>L2>SB и L2>L1≥G>L3≥SB, в которых здесь и ниже: L1 - водный раствор, L2 - идкая нефтеподобная фаза, L3 – дополнительная жидкая углеводородная фаза красновато-оранжевого цвета, SB – фаза вязких и твердых черных битумов. Все эти фазы относительно просто диагностируются методами ИК-спектроскопии и микроскопии с использованием УФ – осве-

щения. По данным локальной ИК-спектроскопии, фаза L1 является водным раствором (Рис. 3б), фаза L2 представлена нефтеподобной жидкостью (Рис. 3в), а газовая фаза G включает в основном метан (Рис. 3г) и, согласно газовой хроматографии, незначительные количества пропана и этана. Выделения и сгустки фазы SB могут быть отнесены к асфальту и асфальтиту.

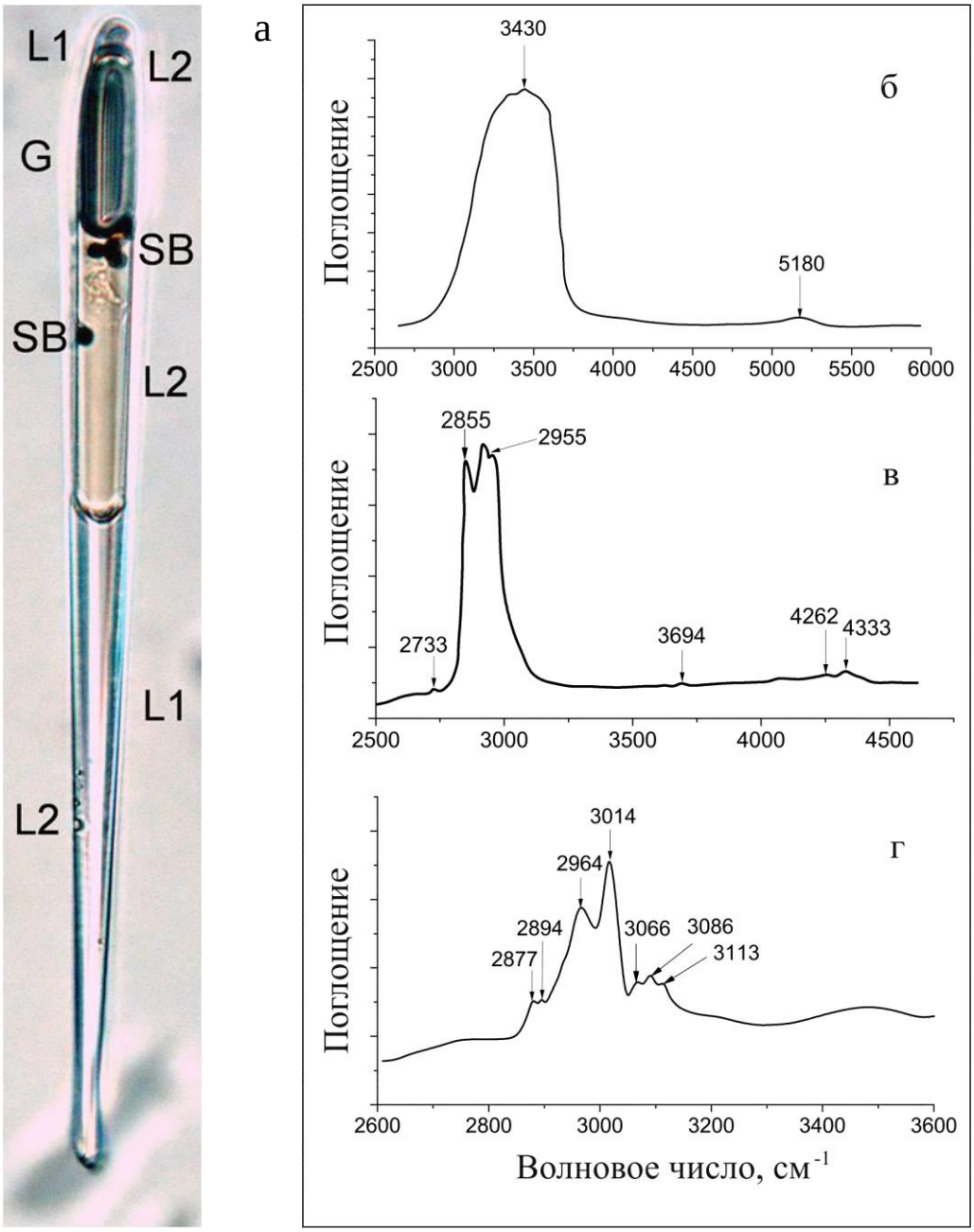


Рис. 3. а – водно-углеводородное включение; б, в, г - ИК-спектры поглощения водной L1 (б - полосы 3460 см$^{-1}$, 5180 см$^{-1}$), нефтеподобной жидкой L2 (в - полосы 2855 см$^{-1}$, 2955 см$^{-1}$) и углеводородной газовой G (г - полоса 3014 см$^{-1}$, метан) фаз флюидном включении

Нередко включения с различными фазами и различными их соотношениями находятся в одних и тех же зонах роста кристаллов кварца. Это доказывает, что ВУФ, образованные при взаимодействии гидротермальных растворов с указанными породами, находились в гетерогенном состоянии.

В водных растворах включений в кварце из всех опытах постоянно присутствуют капли и более крупные выделения нефтеподобных УВ светло-желтого цвета (Рис. 4).

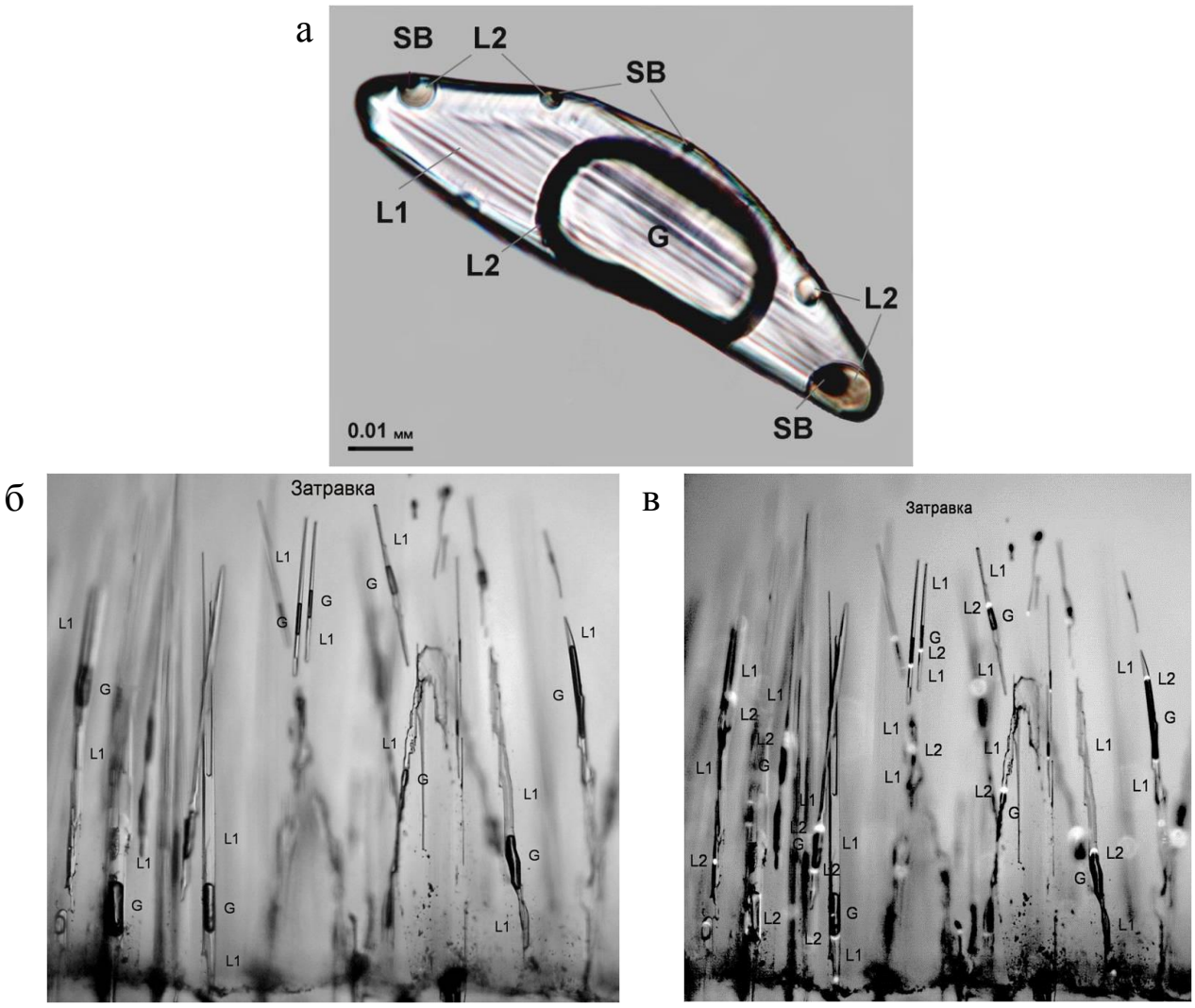


Рис. 4. Распределение углеводородов во флюидных включениях: а – в виде капель нефтеподобной жидкости, каждая из которых содержит выделения твердых битумов (SB); б – цилиндрические и игольчатые водно-углеводородные включения; в – проявление нефтеподобных выделений в тех же включениях на границе газовой (G) и водной (L1) фаз в УФ свете, невидимые при обычном освещении.

Нередко, помимо капель, нефтеподобные углеводороды образуют оторочку на границе водного раствора и газового пузырька (Рис. 5).

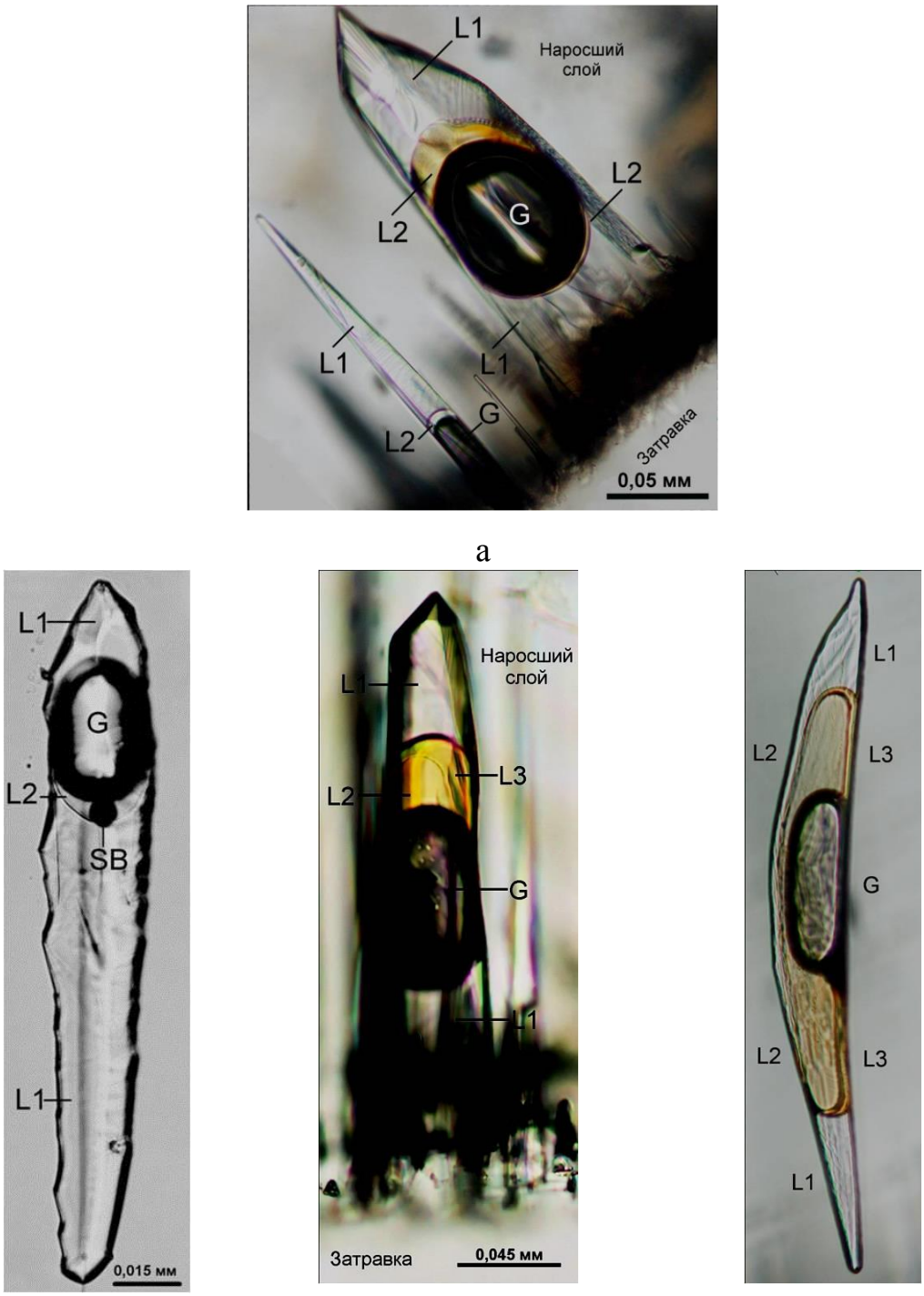


Рис. 5. Примеры включений: а, в - включения от затравки с широкой оторочкой нефтеподобной фазы (L2) на границе газовой (G) и водной (L1) фаз; б - тонкая оторочка нефтеподобной фазы (L2) со сферовидным выделением твердого битума (SB); г - преимущественно нефтеподобное включение (L2) занимающее более 75 об.% с узкой оторочкой (L3)

Ее толщина в случае взаимодействии гидротермальных растворов с битуминозными сланцами и глинами измеряется от тысячных и до десятых долей миллиметра. Однако, при взаимодействии растворов с горючими сланцами, аргиллитами, богхедом и лигнитом нефтеподобная жидкость может занимать до 80 и более процентов объема вакуоли (Рис. 6). В нефтеподобной жидкости практически всегда присутствуют капельки красновато-оранжевой фазы L3 и сферические выделения и сгустки битумов черного цвета.

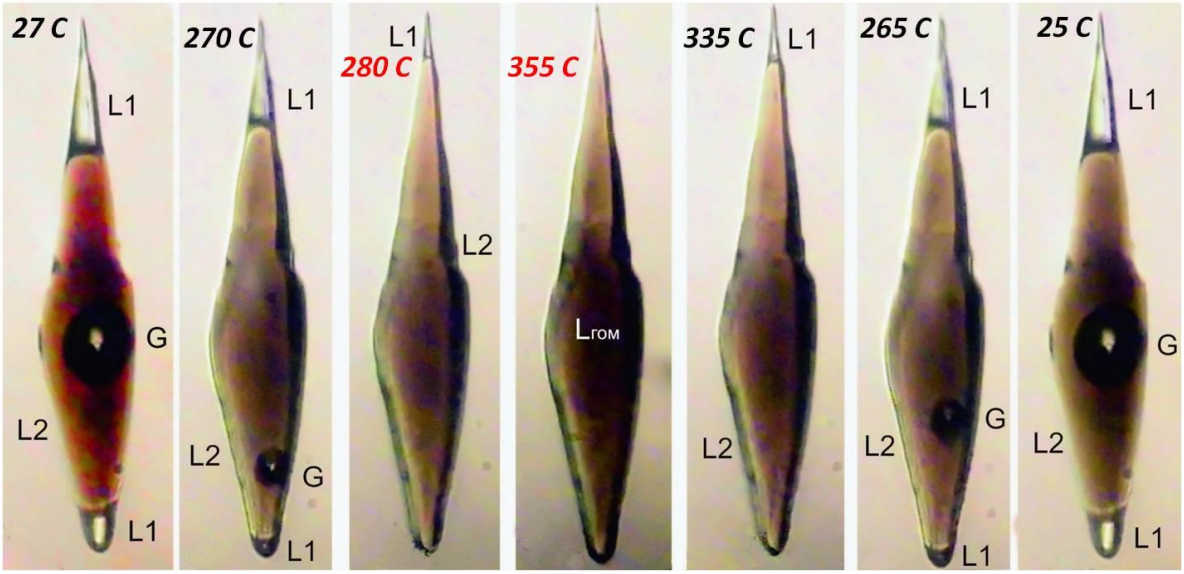


Рис. 6. Микротермограмма существенно жидкого углеводородного включения, демонстрирующая изменения фаз в процессе его нагревания и охлаждения. 280°C - исчезновение газовой фазы (G), 280-355°C - гомогенизация ($L_{гом}$). При охлаждении происходит восстановление первоначальных фаз

Микротермометрические измерения показывают, что двухфазные включения L1 > G в кварце гомогенизируются при температурах, близких к таковым роста кристаллов. В процессе нагревания трехфазных включений из различных опытов с соотношением фаз L1 > G >> L2 вначале в интервале 168–324°C наблюдается растворение капель и оторочки нефтеподобной жидкости на границе газового пузырька и водного раствора с образованием двухфазного водно-газового флюида. Полная гомогенизация включений в жидкую фазу отмечается при температурах 368 – 375°C, т.е.

близких к критической точке воды. Однако в большинстве случаев в интервале 308–350°С включения взрываются, не достигнув гомогенизации.

Особо следует охарактеризовать поведение ВУФ во включениях с соотношением фаз L2 > L1 ≥ G > L3 >> SB. Такие включения с преобладающей в 3-5 раз нефтеподобной жидкостью над всеми другими фазами, как указывалось выше, часто обнаруживаются в кварце, образованном при взаимодействии гидротермальных растворов с горючими сланцами, богхедом и лигнитом. Включения находятся в наросшем слое кварца на некотором удалении от затравки и являются относительно более поздними по отношению к указанным выше трехфазным включениям.

Поэтому можно предположить, что образование нефтеподобной жидкости происходило с некоторым запозданием по отношению к углеводородным газам. При нагревании включений с соотношением фаз L2 > L1 ≥ G > L3 >> SB в них вначале (до температур 200 – 220°С) растворяются жидкие капли L3 в основной нефтеподобной фазе L2 (Рис. 7).

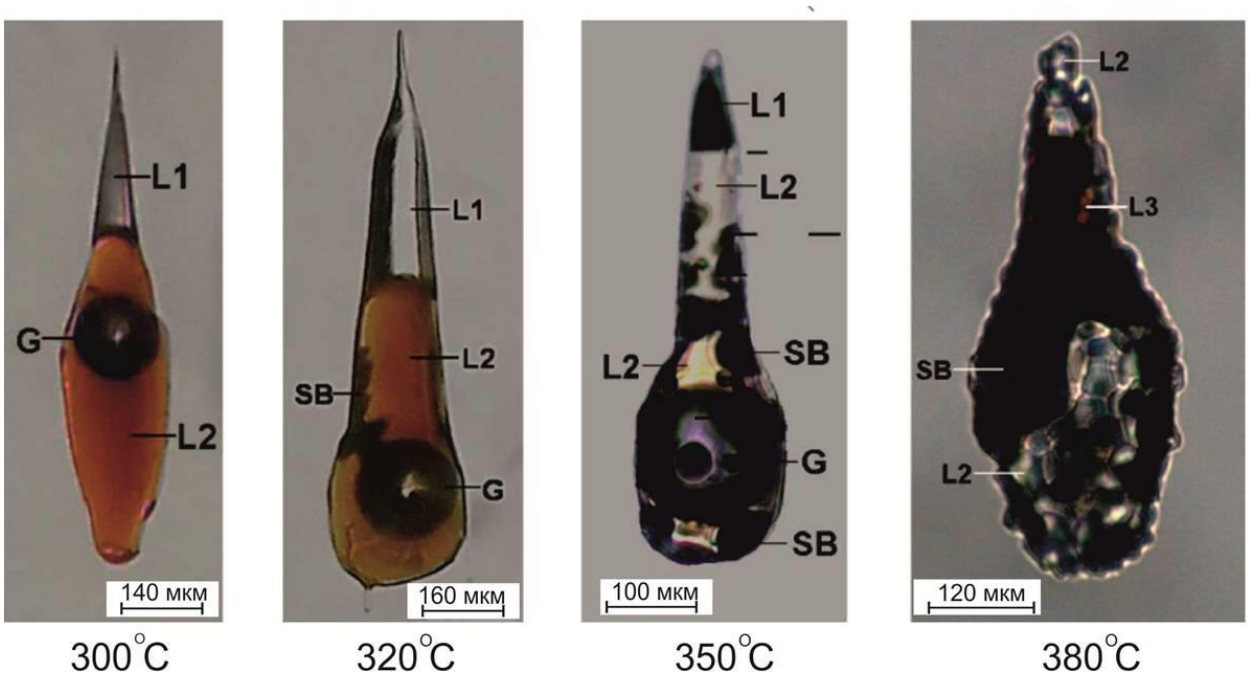


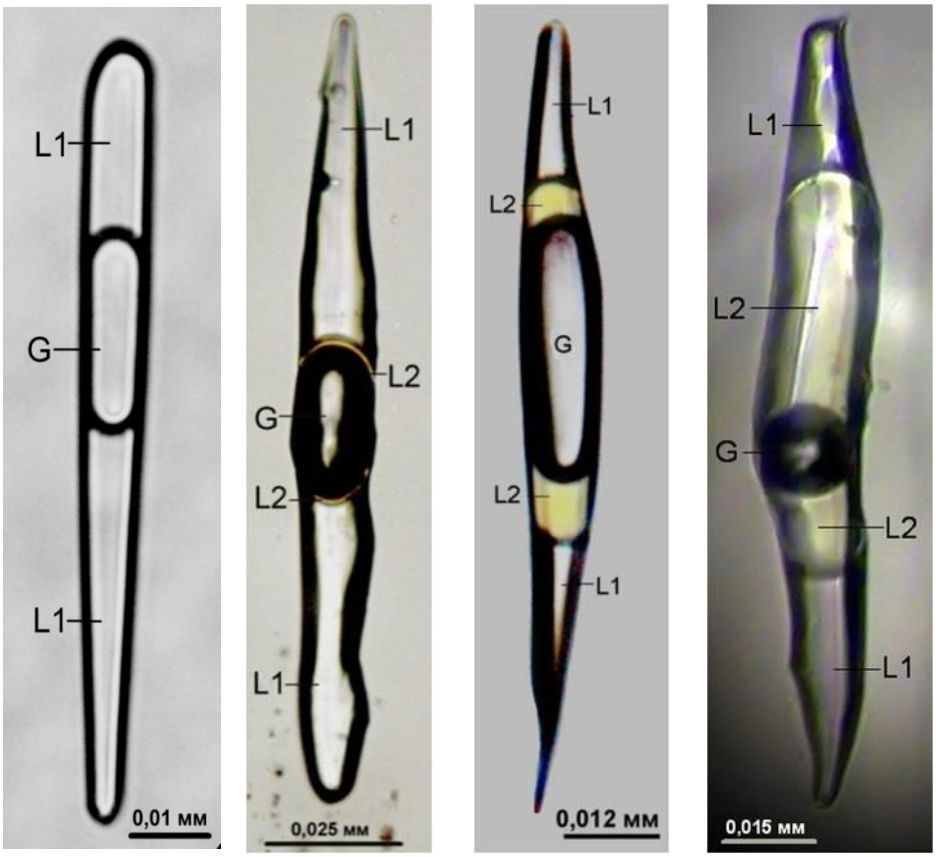
Рис. 7. Необратимые превращения существенно нефтяных включений в интервале температур 300–380°С при давлении 100 МПа в метан (G) и твердые битумы (SB)

2. Водно-углеводородные флюиды, образованные при взаимодействии гидротермальных растворов с нефтью

При относительно невысоких температурах (260/300 и 300/320°С) и давлениях порядка 40 – 70 МПа кварц в выбранных растворах растет с очень низкими скоростями (тысячные и сотые доли мм/сутки). Мельчайшие размеры флюидных включений, возникших в этом случае, не позволяли получать надежную информацию при их микротермометрических исследованиях. Но это не препятствовало образованию достаточно крупных трубчатых и игольчатых включений в полостях травления затравочных стержней. При долях нефти в исходных водно-нефтяных смесях 0,01 - 0,1 об. % включения являются преимущественно двухфазными, хотя изредка в жидкой фазе включений обнаруживаются мелкие (тысячные доли миллиметра в поперечнике) капли жидкости светло-желтого цвета и включения становятся трехфазными. С увеличением в исходных смесях доли нефти количество и размеры капель возрастают. Они, как правило, размещается на границе газового пузырька и бесцветной жидкости или внутри ее. ИК-спектры отдельных фаз во включениях позволили идентифицировать бесцветную жидкость как водный раствор, а светло-желтую фазу – как нефть. Присутствие метана и других углеводородных газов в таких включениях не зафиксировано. Количество захваченной нефти в различных сингенетичных включениях варьировало в широких пределах – от полного отсутствия до 60-80 об. %. В обобщенном виде соотношения различных фаз во включениях можно показать в виде неравенств: L1 > G, L1 G >> L2, L1 ≥ G > L2, L1 ≥ L2 > G и L2 ≥ L1>G (Рис. 8). Полный или частичный набор включений с подобными соотношениями фаз нередко наблюдается в одних и тех кристаллах. Это однозначно указывает на гетерогенное состояние водно-углеводородного флюида во время захвата включений.

При нагревании включений, в которых доля нефти во флюидах не превышала первые десятые доли об. %, капли ее растворялась

при 240 - 255°С, а полная гомогенизация наступала при 280 – 300°С. Это позволяет считать, что растворимость нефти в водном растворе при указанных Т-Р условиях не превышало первых десятых долей об. %.



а б в г

Рис. 8. Синтетические водно-углеводородные включения, сформированные в гетерогенных водно-нефтяных растворах при температурах 240–310 °С и давлениях 8 - 30 МПа

Поведение и изменения фазовых состояний ВУФ во включениях с более высокой долей нефти с повышением температуры имеет одинаковую направленность: существенно жидкие трехфазные флюиды с различными соотношениями водного раствора, нефти и газа переходят в двухфазные флюиды без свободной газовой фазы при температурах от 298 до 354°С в зависимости от плотности раствора. Соотношение водной и нефтяной фаз в них изменяется в широких пределах – от L1 >> L2 до L2 >> L1. Устойчивое существование подобных двухфазных жидких флюидов экспериментально прослежено до температур 365 – 405°С, выше

которых наблюдения прекращались из-за разгерметизации включений, часто со взрывом. Объем нефти, находящейся в водном растворе включения, перед взрывом уменьшился примерно на 2 – 3 %. Это позволило рассчитать растворимость ее в водных растворах при указанных термобарических параметрах. Она оказалась равной порядка 8 – 10 об. %.

Иными поведением и фазовыми состояниями характеризуются водно-углеводородные флюиды во включениях в кварце, выращенном при более высоких термобарических параметрах. Кристаллы кварца, выращенные в щелочных растворах при 330/350°С с долей нефти 4 об. %, характеризуются относительно более высокой степенью совершенства, чем кристаллы, выращенные при таких же условиях в слабощелочных растворах. В затравочных стержнях и наросшем слое кварца присутствуют двух (L1 > G)-, трех (L1 > G > L2)- и реже четырехфазные (L1 > G > L2 > SB) включения. Локальной ИК-спектроскопией во включениях установлены те же составы, что и при взаимодействии гидротермальных растворов с битуминозными и углеродистыми породами.

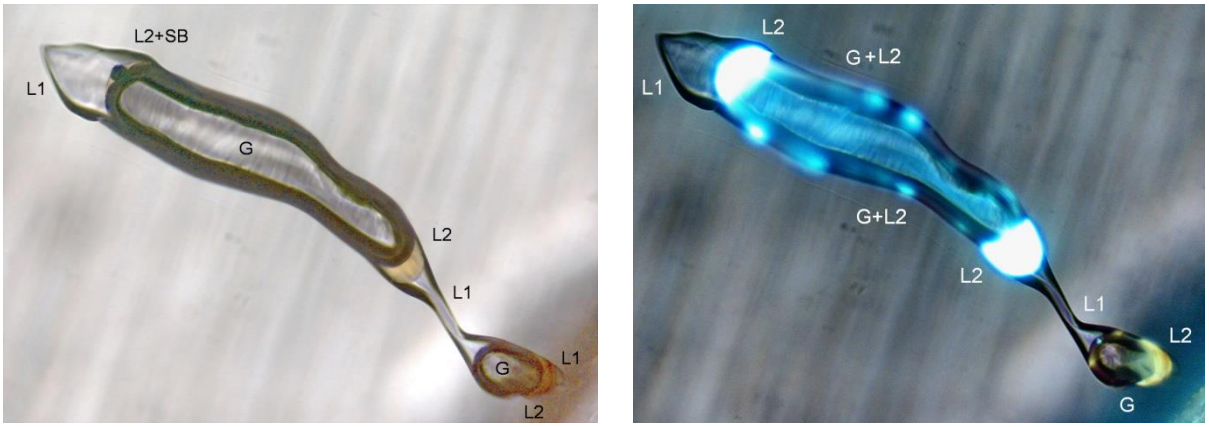
Жидкие углеводороды присутствуют в водном растворе включений в виде отдельных капель и/или оторочки на границе водного раствора с газовым пузырьком (см. рис. 4). Ширина оторочек и количество капель в различных включениях варьируют в широких пределах. Внутри их постоянно присутствуют сферические выделения битума. При нагревании включений выше 167°С в водном растворе растворяются капли жидких углеводородов, а затем при 244 – 261°С полностью исчезает их оторочка на границе водного раствора и газового пузырька. Флюид при этом переходит в двухфазное (L1 > G) состояние с полностью растворенными жидкими углеводородами. Дальнейшее повышение температуры от 344 до 354°С (в зависимости от соотношения во включении фаз L1 и G) приводит к исчезновению газовой фазы и переходу флюида в гомогенное состояние. Это доказывает, что растворимость жидких углеводородов в таких флюидах составляет при температурах 330/350°С и давлении не менее 80 МПа по-

рядка 4 об. %. Выделения твердых битумов не претерпевают видимых изменений вплоть до разгерметизации (взрыва) включений при 360 – 370°С.

Кристаллы кварца, выращенные одновременно с осуществлением водно-нефтяного взаимодействия при температурах от 380/420 до 490/500°С, характеризуются весьма дефектным строением. Они содержат многочисленные, как правило, существенно жидкие многофазные водно-углеводородные включения с соотношением фаз L1 ≥ G >> SB, L1 ≥ G >> L2 >> L3 > SB и реже L1 ≥ G >> L2 >> L3 > L4>SB. С повышением температуры доля жидких углеводородов во включениях возрастает. При этом в основной фазе жидких углеводородов L2 появляются дополнительные жидкие фазы L3 и L4 (возможно, углеводороды или масла), не превышающие по объему первых процентов фазы L2. Изредка, наряду с существенно жидкими четырехфазными включениями, в тех кристаллах обнаруживаются преимущественно газовые включения с соотношением фаз G >> L1 > L2 > SB. По существу эти включения являются вторичными. Они возникают за счет наращивания объема существенно жидких включений при появлении в стенках вакуолей слепых трещин с последующим частичным их заращиванием в процессе охлаждения автоклава. Вместе с тем, такие включения могут рассматриваться как самостоятельные модели подобных состояний ВУФ в земных недрах. Образование подобных включений наблюдалось также непосредственно в микротермокамере в процессе нагревания-охлаждения исследуемых образцов, причем дополнительное приращение объема вакуоли могло происходить многократно, естественно, влияя на изменение соотношений фаз и температуры их превращений.

Помимо указанных флюидных включений в кварце из высокотемпературных опытов очень редко наблюдались практически «сухие» (безводные) существенно жидкие нефтеподобные (L2 > G >> L1) и существенно газовые (G >> L2 >> L1) включения, образованные в результате захвата, соответственно, отдельных капель и пузырьков газовых углеводородов.

Поведение и фазовые состояния существенно жидких многофазных ВУФ во включениях в кристаллах кварца, выращенных в интервале температур 380/420 – 490/500°С, при нагревании и охлаждении достаточно однообразны. Вначале при нагревании включений до 240 – 250°С происходит растворение капель жидких углеводородов в водном растворе (Рис. 9).



а б

Рис. 9. Изменение фазового состояния высокотемпературного водно-углеводородного включения: а – в обычном свете, б – в УФ свете

Одновременно с этим постепенно уменьшается толщина оторочки жидких углеводородов на границе газового (в основном метанового) пузырька с водным раствором. Нередко растворение капель и оторочки жидких углеводородов сопровождается их бурным кипением, начиная с 70 - 90°С. Во многих случаях кипение жидких углеводородов продолжается вплоть до полного их растворения при 280 – 290°С. Это свидетельствует о преимущественно бензинокеросиновом составе жидких углеводородов во включениях. Суммарная доля подобной оторочки и капель во включениях по отношению к водной и газовой фазам при комнатной температуре во многих случаях превышает долю нефти в исходных водно-нефтяных смесях.

После растворения жидких углеводородов, флюид становится двухфазным газово-жидким. Исходя из известных данных о высокой растворимости нефти в газовых УВ, можно полагать, что в данном случае жидкие УВ растворились в основном в метане, находившимся в газовом пузырьке.

При дальнейшем повышении температуры до 375 – 385°С двухфазные газово-жидкие флюиды переходят в однофазное гомогенное состояние. Охлаждение флюида до 363 – 367°С приводит к его гетерогенизации с обособлением водной и газовой фаз, причем газовый пузырек появляется, как обычно, на границе водного раствора и твердого битума. При понижении температуры до 250 – 280°С на границе газового пузырька и водного раствора возникает оторочка жидких углеводородов, размеры которой увеличиваются по мере дальнейшего охлаждения флюида. Одновременно появляются отдельные капли жидких углеводородов в водном растворе. При температуре ниже 130°С оторочка и отдельные капли жидких углеводородов, как правило, восстанавливают свое первоначальное положение во включении.

Анализ и микротермометрия многочисленных флюидных включений подобного типа показывают, что в некоторых случаях доля жидких углеводородов во флюидах, образованных при высоких термобарических параметрах, возрастает до 15 – 20 об. %, и выше. Замечено, что это связано с увеличением доли нефти в исходных водно-нефтяных смесях, повышением термобарических параметров и продолжительности опытов. Достижение гомогенного состояния таких флюидов объясняется высокой растворимостью жидких углеводородов, особенно их легких и средних фракций, в газовых УВ. Жидкие углеводороды в ВУФ, образованных в высокотемпературных условиях, представлены, в основном, бензинокеросиновыми фракциями. Это доказывается не только соответствующими температурами начала их кипения во включениях, но и результатами хроматографического анализа исходной сырой и остаточной (после опытов) нефти. Не менее показательными в этом отношении явилась опыты с тяжелыми фракциями нефти, в частности, с газойлем. В обоих случаях в кварце наблюдались многофазные включения с объемными соотношениями L1 ≥ G > L2 > L3 > L4 > SB, где, помимо уже ранее упомянутых фаз, были обнаружены дополнительные жидкие фазы L3 и L4 в виде внешних тонких оторочек

вокруг основной нефтеподобной фазы L2. Нагревание включений приводит к последовательному растворению фаз L4 в L3 при 94 ^{o}C, фазы L3 в L2 при 127°C и фазы L2 в углеводородном газе (в основном метане) в интервале температур 280-300°C. Растворение жидких УВ сопровождается бурным кипением, начиная со 152°C. Полная гомогенизация флюида наступает при 381°C, т.е. опять-таки вблизи критической температуры воды.

И, наконец, рассмотрим поведение и фазовые состояния флюидов в существенно газовых включениях с соотношением фаз G>>L1>L2>SB. Подобные включения являются вторичными, но при этом сохранившими для нового своего состояния герметичность. При нагревании подобных включений вначале также наблюдается растворение жидких углеводородов в газовой фазе с превращением флюида в двухфазное состояние с соотношением фаз G>>L1. Но происходит оно при относительно более высоких температурах, чем в существенно жидких флюидах – от 290 до 360°C. При дальнейшем повышении температуры до 360 – 390°C во включении полностью исчезает водная фаза и образуется гомогенный газовый флюид. При охлаждении включений последовательно восстанавливаются все исчезнувшие во время их нагревания фазы с задержкой температуры гетерогенизации на 5-10°C. Сферические выделения черного битума сохраняются при этом практически неизменными. Это еще раз свидетельствует о весьма низкой его растворимости в высокотемпературных флюидах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные, приводимые в данной статье, особенно по изучению *in situ* флюидных включений в кварце, выращенном одновременно с взаимодействием гидротермальных растворов с битуминозными и углеродистыми породами и непосредственно с сырой нефтью, позволяют наглядно проследить за изменением поведения и фазовыми состояниями ВУФ в широком интервале температур и давлений. Обращает на

себя внимание некоторые различия в составе и поведении флюидных включений в синтетическом кварце, выращенном при взаимодействии указанных пород и нефти с гидротермальными растворами. В случае взаимодействия растворов с битуминозными и углеродистыми породами во флюидных включениях, помимо водного раствора и нефтеподобной жидкости, постоянно присутствуют углеводородные газы (в основном, метана) и твердые битумы. Однако в случае с сырой нефтью во флюидных включениях присутствуют нефть, визуально не отличимая от исходной, и водяной пар. Газовые УВ в таких включениях практически всегда отсутствуют, так же как и выделения твердых битумов. Вместе с тем, в процессе повышения температуры и давления оба типа ВУФ обнаруживают близкое по характеру поведение: при повышении температуры в них, как правило, вначале исчезает газовая фаза (водяной пар и/или газовые УВ) с переходом в двухфазное жидкое состояние с частично взаимно растворенными друг в друге жидкими УВ и водным раствором. Существование таких двухфазных жидких флюидов без свободной газовой фазы наблюдается до температур, близких к критической точке воды. При дальнейшем нагревании многие включения взрываются. Это указывает на достижение в них критического давления (порядка 90 МПа), при котором начинается массовая декрепитация включений в кварце. Но при этом часть включений, в которых доля нефтеподобной жидкости преобладает над водной и газовой фазами, сохраняется и они при указанных термобарических параметрах переходят в гомогенное состояние. Содержание растворенной водной фазы в них достигает 15 – 20 об. %. Это является важным доказательством возможного существования в земных недрах таких существенно углеводородных гомогенных флюидов, образованных при взаимодействии гидротермальных растворов с углеродистыми породами. Судя по температурам и давлениям, подобные гомогенные флюиды могут существовать либо на достаточно больших глубинах, либо на меньших глубинах, но с локальным прогревом окружающих пород.

К сожалению, в образованных при нагревании жидких двухфазных водно-нефтяных включениях, из-за постоянной потери их герметичности при температурах 360 – 383°С, гомогенное состояние достигнуто не было. Тем не менее, сам факт существования двухфазных жидких водно-нефтяных флюидов без свободной газовой фазы при температурах выше 300°С и давлениях насыщенного пара и более, сомнению не полежит. С учетом средних геотермических градиентов и гидро- и литостатических давлений такие фазовые состояния могут реализовываться в земных недрах при формировании обводненных нефтегазовых залежей на глубинах порядка 3,5 – 4,5 км. Иными фазовыми превращениями характеризуются, как было показано выше, ВУФ во включениях в кристаллах кварца, выращенных при более высоких температурах (350 – 490°С) и давлениях (до 110 МПа). В обычных условиях такие включения являются гетерогенными, существенно жидкими и реже – существенно газовыми. Помимо обычных фаз (водного раствора, жидких и газовых УВ и твердых битумов) в них при обычных температурах и давлениях нередко наблюдаются дополнительные фазы жидких углеводородов среди основных жидких УВ. ВУФ хорошо растворяются в газовых УВ, главным образом, в метане в интервале температур от 240 до 280°С (и реже до 300°С) и формируют вместе с водным раствором при указанных температурах двухфазные газово-жидкие флюиды. Это принципиально отличает их от двухфазных жидких (нефть-водный раствор) флюидов, возникших при относительно невысоких термобарических параметрах. Нефть (особенно ее тяжелые фракции) в высокотемпературных (350 – 490°С) гидротермальных растворах активно подвергается крекингу с образованием легких бензинокеросиновых фракций, хорошо растворимых в газовых УВ, и остаточных твердых битумов [13]. Подобные высокотемпературные гетерогенные газово-жидкие флюиды с растворенными жидкими легколетучими нефтяными фракциями могут рассматриваться как модели газоконденсатных залежей. Нагревание таких флюидов до температур, несколько превышающих критическую

точку воды, приводит к переходу их в гомогенное надкритическое состояние. Это указывает на возможность переноса в них громадных количеств жидких углеводородов, обогащенных легкими и средними нефтяными фракциями. С учетом представлений о средних геотермических градиентах и гидро- и литостатических давлениях, формирование залежей такого типа должно происходить на глубинах 5 – 10 км.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Модифицированный метод гидротермального выращивания кристаллов кварца позволил воспроизводимо формировать в них флюидные включения стимулированного и самопроизвольного зарождения. Эти включения являются по существу микропробами среды взаимодействия гидротермальных растворов с битуминозными и углеродистыми породами и сырой нефти, отбираемыми непосредственно во время опытов без нарушения установившегося в них динамического равновесия.
2. Многочисленные опыты и, особенно данные по изучению in-situ флюидных включений методами термобарогеохимии, свидетельствуют о принципиально различном поведении и фазовых состояниях водно-углеводородных флюидов, сформированных при температурах до 260 – 320°C и выше 350 – 490°C (при давлениях насыщенного пара и выше). Эти отличия обусловлены крекингом сырой нефти (а точнее, в основном ее тяжелых фракций) в гидротермальных растворах при температурах выше 350°C с образованием преимущественно легких и средних фракций.
3. Водно-углеводородные флюиды, сформированные при температурах до 300 – 320°C и давлениях выше насыщенного пара (экспериментально прослежено 80 МПа), превращаются при нагревании вследствие исчезновения газовой (водно-паровой) фазы в жидкие двухфазные нефтеводные флюиды без свободного газа. Их существование в таком состоянии прослежено вплоть до разгерметизации включений при 367 – 405°C.

Не исключено, что при более высоких температурах и давлениях такие флюиды могут перейти в гомогенное состояние. Но в составе нефти, вследствие обычного для таких температур крекинга, должна возрасти роль легких и средних фракций с появлением других специфических углеводородных и других соединений.

4. Водно-углеводородные флюиды, сформированные при температурах 350 – 490°С, при нагревании ведут себя иначе: вначале они переходят в двухфазное газово-жидкое состояние с растворенными в газовых углеводородах легкими нефтяными фракциями и другими продуктами крекинга нефти, а затем при превышении критической точки воды, трансформируются в гомогенные флюиды.
5. Различные составы фаз и различные соотношения одинаковых фаз в захваченных включениях указывают на гетерогенное состояние ВУФ, сформированных при взаимодействии гидротермальных растворов с битуминозными и углеродистыми породами и сырой нефтью. Только флюиды, в которых доля растворенных углеводородов при заданных термобарических параметрах ниже их растворимости, являются гомогенными.
6. Гетерогенные ВУФ при повышении термобарических параметров претерпевают, как правило, последовательные фазовые превращения с уменьшением количества фаз вплоть до достижения однофазного гомогенного состояния.
7. Растворимость нефти, подверженной гидротермальной обработке в слабощелочных и щелочных водных растворах при температурах 260 - 320°С, в интервале температур 260 – 400°С и давлении до 90 МПа возрастает от сотых и первых десятых долей до 8 – 10 об. %. В тоже время, суммарная растворимость углеводородов, образующихся в результате крекинга нефти и особенно ее тяжелых фракций при 380-450°С и давлении до 110 МПа, достигает в тех же растворов порядка 10 - 20 об. %.

8. Экспериментальные исследования показали, что потенциальная нефтегазоносность вмещающих битуминозных и углеродистых пород способна к длительной подпитке и восполнению истощенных длительной эксплуатацией месторождений жидких и газовых углеводородов. Наиболее благоприятные условия для их генерирования – это глубинные участки Земли, где происходит взаимодействие битуминозных и углеродистых пород с гидротермальными растворами при повышенных и высоких температурах и давлениях на глубинах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 21-55-15010 НЦНИ_а. Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А18-118020590140-6 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук.

Список литературы

1. Успенский В.А. Введение в геохимию нефти. – Л.: Недра, 1970. – 312 с.
2. Вассоевич Н.Б. Избранные труды. Геохимия органического вещества и происхождение нефти. Отв. Ред. В.Е. Хаин. – М.: Наука, 1986. – 367 с.
3. Price L.C.P. Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration // Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol. – 1976. – № 60. – P. 213 – 244.
4. Жузе Т.П. Миграция углеводородов в осадочных породах. – М.: Недра, 1986. – 187 с.
5. Рокосова Н.Н., Рокосов Ю.В., Усков С.И., Бодоев Н.В. Состав и образование гидротермальной нефти (обзор) // Нефтехимия. – 2001. – Т. 41. – № 1. – С. 3 – 16.
6. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. – М.: Недра, 1972. – 176 с.
7. Roedder, E. Fluid Inclusions, Rev. Mineral., 1984, vol. 12, 646 p.
8. Lewan M.D., Winters J.C, McDonald J.H. Generation of oil-like pyrolyzates from organicrich shales // Science. – 1979. – V. 203. – P. 897 – 899.
9. Баталин О.Ю., Вафина Н.Г. Конденсационная модель образования залежей нефти и газа. – М.: Наука, 2008. – 248 с.
10. Самойлович Л.А. Зависимость между давлением, температурой и плотностью водных солевых растворов. – М.: ВНИИСИМС, 1969. – 48 с.
11. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
12. Balitskaya O.V., Balitsky V.S. Mechanisms of the formation and morphogenetic types of fluid inclusions in crystals of synthetic minerals // Dokl. Earth Sc.– 2010. – V. 435. Pp. 1442–1445.
13. Teinturier S., Elie M., Pironon J. Oil-cracking processes evidence from synthetic petroleum inclusions //Journal of Geochemical Exploration. – 2003. – V. 78 – 79. – P. 421-425.

References

1. Uspenskii V.A. *Vvedenie v geokhimiyu nefti* [Introduction into Petroleum Geochemistry]. Leningrad: Nedra, 1970, 312 p. (in Russian)
2. Vassoevich N.B. *Izbrannye trudy. Geokhimiya organicheskogo veshchestva i proiskhozhdenie nefti* [Selected Works. Geochemistry of Organic Matter and Petroleum Origin], Khain, V.E., Ed., Moscow: Nauka, 1986, 367 p. (in Russian)
3. Price L.C. Aqueous Solubility of Petroleum as Applied to Its Origin and Primary Migration, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1976, no. 60, pp. 213–244.
4. Zhuze T.P. *Migratsiya uglevodorodov v osadochnykh porodakh* [Migration of Hydrocarbons in Sedimentary Rocks]. Moscow: Nedra, 1986, 187 p. (in Russian)
5. Rokosova N.N., Rokosov Yu.V., Usko, S.I., and Bodoev N.V. *Sostav I obrazovanie gidrotermal'noi nefti (obzor)* [Simulation of Transformations of Organic Matter into Hydrothermal Petroleum (A Review)]. Pet. Chem., 2001, vol. 41, pp. 221–233. (in Russian)
6. Ermakov N.P. *Geokhimicheskie sistemy vklyuchenii v mineralakh [Geochemical Systems of Mineral Inclusions* [Moscow: Nedra, 1972, 176 p. (in Russian)
7. Roedder, E. Fluid Inclusions, Rev. Mineral., 1984, vol. 12, 646 p.
8. Lewan M.D., Winters,J.C.,and McDonald,J.H. Gener ation of OilLike Pyrolyzates from OrganicRich Shales, Science, 1979, vol. 203, pp. 897–899.
9. Batalin O.Yu. and Vafina N.G. *Kondensatsionnaya model' obrazovaniya zalezhei nefti i gaza* [Condensation Model for the Genesis of Oil and Gas Accumulations]. Moscow: Nauka, 2008, 248 p. (in Russian)
10. Samoilovich, L.A., *Zavisimost' mezhdu davleniem, temperaturoi i plotnost'yu vodnykh solevykh rastvorov* [Relations between the Pressure, Temperature, and Density of Aqueous Salt Solutions]. Moscow: VNIISIMS, 1969. (in Russian)
11. Naumov G.B., Ryzhenko B.N., and Khodakovskii I.L. *Spravochnik termodinamicheskikh velichin* [Thermodynamic Data Handbook]. Moscow: Atomizdat, 1971. 240 p. (in Russian)
12. Balitskaya O.V., Balitsky V.S. Mechanisms of the formation and morphogenetic types of fluid inclusions in crystals of synthetic minerals // Dokl. Earth Sc. 2010. V. 435. Pp. 1442–1445.
13. Teinturier S., Elie M., Pironon J. Oil-cracking processes evidence from synthetic petroleum inclusions //Journal of Geochemical Exploration. 2003. vol. 78 – 79, pp. 421– 425.

Сведения об авторах

Балицкий Владимир Сергеевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
Россия, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 4
E-mail: balvlad@iem.ac.ru

Плотникова Ирина Николаевна, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник ИПИ АН РТ
Россия, 420011, Казань, ул. Лево-Булачная, 36а
E-mail: irena-2005@rambler.ru

Балицкая Елизавета Дмитриевна, инженер-исследователь Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
Россия, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 4
E-mail: elizaveta.balitskaya@gmail.com

Пиронон Жак (Jacques PIRONON), доктор философии, Лаборатория Георесурсов НЦНИ (CNRS) Университета Лотарингии
Франция, г. Нанси, Университет Лотарингии, Campus Sciences-Aiguillettes, BP 70239 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
E-mail: jacques.pironon@univ-lorraine.fr

Баррес Одиль (BARRES Odile), Научный сотрудник Лаборатории Георесурсов НЦНИ (CNRS) Университета Лотарингии
Франция, г. Нанси, Университет Лотарингии, Campus Sciences-Aiguillettes, BP 70239 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy
E-mail: odile.barres@univ-lorraine.fr

Пентелей Светлана Валерьевна, кандидат геолого-минералогических наук, Научный сотрудник Лаборатории Георесурсов НЦНИ (CNRS) Университета Лотарингии
Франция, г. Нанси, Университет Лотарингии, Campus Sciences-Aiguillettes, BP 70239 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy
E-mail: penteleis@gmail.com

Сеткова Татьяна Викторовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
Россия, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 4
E-mail: setkova@iem.ac.ru

Голунова Мария Алексеевна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
Россия, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 4
E-mail: nov@iem.ac.ru

Бубликова Татьяна Михайловна, кандидат химических наук, научный сотрудник Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
Россия, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 4
E-mail: tmb@iem.ac.ru

Балицкая Людмила Васильевна, инженер-исследователь Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
Россия, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 4
E-mail: balvlad@iem.ac.ru

Петров Сергей Михайлович, кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии переработки нефти и газа Казанского национального исследовательского технологического университета
Россия, 420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68
E-mail: psergeim@rambler.ru

Лахова Альфия Ивановна, старший преподаватель кафедры химической технологии переработки нефти и газа Казанского национального исследовательского технологического университета
Россия, 420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68
E-mail: lfm59@mail.ru

Authors

V.S. Balitsky, Dr.Sc. in Geology and Mineralogy, Professor, Chief Researcher, Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS
4, Akademika Osipyan st., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russian Federation
E-mail: balvlad@iem.ac.ru

I.N. Plotnikova, Dr.Sc. in Geology and Mineralogy, Senior Researcher, IPI AS of RT
36a, Levo-Bulachnaya st., Kazan, 420011, Russian Federation
E-mail: irena-2005@rambler.ru

E.A. Balitskaya, Research Engineer, Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS
4, Akademika Osipyan st., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russian Federation
E-mail: elizaveta.balitskaya@gmail.com

Jacques PIRONON, Doctor of Philosophy, Georesources Laboratory, CNRS, University of Lorraine France, Nancy, Campus Sciences-Aiguillettes, BP 70239 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy
E-mail: jacques.pironon@univ-lorraine.fr

Odile BARRES, Research Scientist, Georesources Laboratory, CNRS, University of Lorraine France, Nancy, Campus Sciences-Aiguillettes, BP 70239 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy
E-mail: odile.barres@univ-lorraine.fr

S.V. Penteley, PhD in Geology and Mineralogy, Research Scientist, Georesources Laboratory, CNRS, University of Lorraine
France, Nancy, Campus Sciences-Aiguillettes, BP 70239 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy
E-mail: penteleis@gmail.com

T.V. Setkova, PhD in Chemistry, Senior Researcher, Korzhnisky Institute of Experimental Mineralogy RAS
4, Akademika Osipyan st., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russian Federation
E-mail: setkova@iem.ac.ru

M.A. Golunova, PhD in Geology and Mineralogy, Senior Researcher, Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS
4, Akademika Osipyan st., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russian Federation
E-mail: nov@iem.ac.ru

T.M. Bublikova, PhD in Chemistry, Research Scientist, Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS
4, Akademika Osipyan st., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russian Federation
E-mail: tmb@iem.ac.ru

L.V. Balitskaya, Research Engineer, Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS
4, Akademika Osipyan st., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russian Federation
E-mail: balvlad@iem.ac.ru

S.M. Petrov, PhD in Engineering, Assistant Professor, Department of Petrochemical Processing Technologies, Kazan State Technical University
68, Karl Marx st., Kazan, 420015, Russian Federation
E-mail: psergeim@rambler.ru

A.I. Lakhova, Senior Lecturer, Department of Petrochemical Processing Technologies, Kazan State Technical University
68, Karl Marx st., Kazan, 420015, Russian Federation
E-mail: lfm59@mail.ru

Статья поступила в редакцию 05.11.2021
Принята к публикации 10.11.2021
Опубликована 30.12.2021