

УДК 548.52:552.578.2.061.33

## ГЕТЕРО- И ГОМОГЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДОВ В ЗЕМНЫХ НЕДРАХ (ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ)

© 2023 г. В. С. Балицкий<sup>1,\*</sup>, Т. В. Сеткова<sup>1</sup>, Л. В. Балицкая<sup>1</sup>, М. А. Голунова<sup>1,3</sup>, Т. М. Бубликова<sup>1</sup>, И. Н. Плотникова<sup>2</sup>, академик РАН Л. Я. Аранович<sup>1,3</sup>

Поступило 14.11.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принято к публикации 21.11.2022 г.

На основе экспериментов, включая *in situ* исследования по изучению фазового состава и фазовых состояний водно-углеводородных флюидов в синтетических включениях в кварце, определены термометрические данные, свидетельствующие о гетерогенном состоянии флюидов на малых, средних и больших глубинах нефтегазовых толщ. Показано, что даже на глубинах до 10–12 км при температурах 250–290°C водно-углеводородные флюиды с содержанием нефти 10 и более об. % сохраняют гетерогенное состояние. Гомогенизация в подобных флюидах, как показали эксперименты, достигается при температурах выше 380–400°C. Однако ни в одном из реальных нефтегазовых бассейнов мира такие температуры еще не фиксировались. Результаты проведенных исследований позволяют надеяться на открытие в будущем гомогенных глубинных залежей нефти и других углеводородов.

**Ключевые слова:** нефть, нефтяные углеводороды, водно-углеводородные включения, гетеро- и гомогенные флюиды, кристаллы кварца, твердые битумы, битуминозные породы, эксперимент, сверхкритические флюиды

**DOI:** 10.31857/S2686739722602617, **EDN:** TNOXPQ

В настоящее время многие нефтегазовые месторождения малых (до 2.0 км) и средних (до 4.0 км) глубин уже отработаны или в значительной мере истощены. В то же время спрос на жидкие и газовые углеводороды (УВ) продолжает неуклонно расти. Такая тенденция сложилась практически во всех нефте- и газодобывающих странах мира, включая Россию. Поэтому многие нефтегазовые организации уже теперь перешли к поиску, разведке и промышленному освоению сверхглубинных (5.0–10.0 км) нефтегазовых месторождений. Трудность изучения и освоения подобных месторождений состоит не только в том, что они находятся на больших глубинах, недоступных для непосредственных наблюдений, но и в сложном

составе и поведении самих флюидов, представляющих собой смеси различных УВ, водных растворов и их паров с самыми различными объемными соотношениями. Именно эти компоненты были положены нами в основу экспериментов, которые, согласно нашим представлениям, могут оказать существенную помощь в установлении, происходит ли и, если “да”, то в каких конкретных условиях превращение гетерогенных многофазных водно-углеводородных (т.е. нефтегазовых) флюидов малых и средних глубин, в гомогенную водно-углеводородную жидкость, близкую по фазовому составу и состоянию глубинной природной нефти.

Открытие в последние десятилетия в Мексике, Китае и других странах крупных газоконденсатных месторождений на глубинах 8.8–11.5 км [1–3] способствовало (и продолжает способствовать) оживленной дискуссии о максимальном возможных глубинах (или, другими словами, температурной устойчивости) нахождения нефти в Земных недрах. Причем особенно важным здесь является установление условий для гетерогенного и гомогенного состояний глубинных водно-углеводородных систем.

Мы попытались получить однозначные данные о фазовом состоянии глубинных водно-угле-

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского Российской академии наук, Черноголовка, Московская область, Россия

<sup>2</sup>Институт прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан, Казань, Россия

<sup>3</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: balvlad@iem.ac.ru

водородных флюидов экспериментально, применив, в том числе, ранее разработанный авторами этой статьи новый подход [4–7]. Суть его состоит в проведении опытов по выращиванию кристаллов кварца с захваченными водно-углеводородными включениями, полученными одновременно с осуществлением взаимодействия битуминозных или углеродистых пород, а также сырой нефти с гидротермальными растворами [4, 7]. Кварц был выбран для захвата включений благодаря высокой механической прочности и химической стойкости – свойствам, которые необходимы как для предотвращения растрескивания кристаллов при формировании флюидных включений, так и при последующих термометрических исследованиях. Кроме того, выращивание кварца проводят в автоклавах простой конструкции, используя надежный гидротермальный метод температурного градиента в широком диапазоне температур 240–700°C и давлений 7–150 МПа [4]. В качестве растворителей в опытах использовали водные растворы бикарбоната натрия (7 мас. %  $\text{NaHCO}_3$ ) и карбоната натрия (5 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), растворимость кварца в которых высока [8].

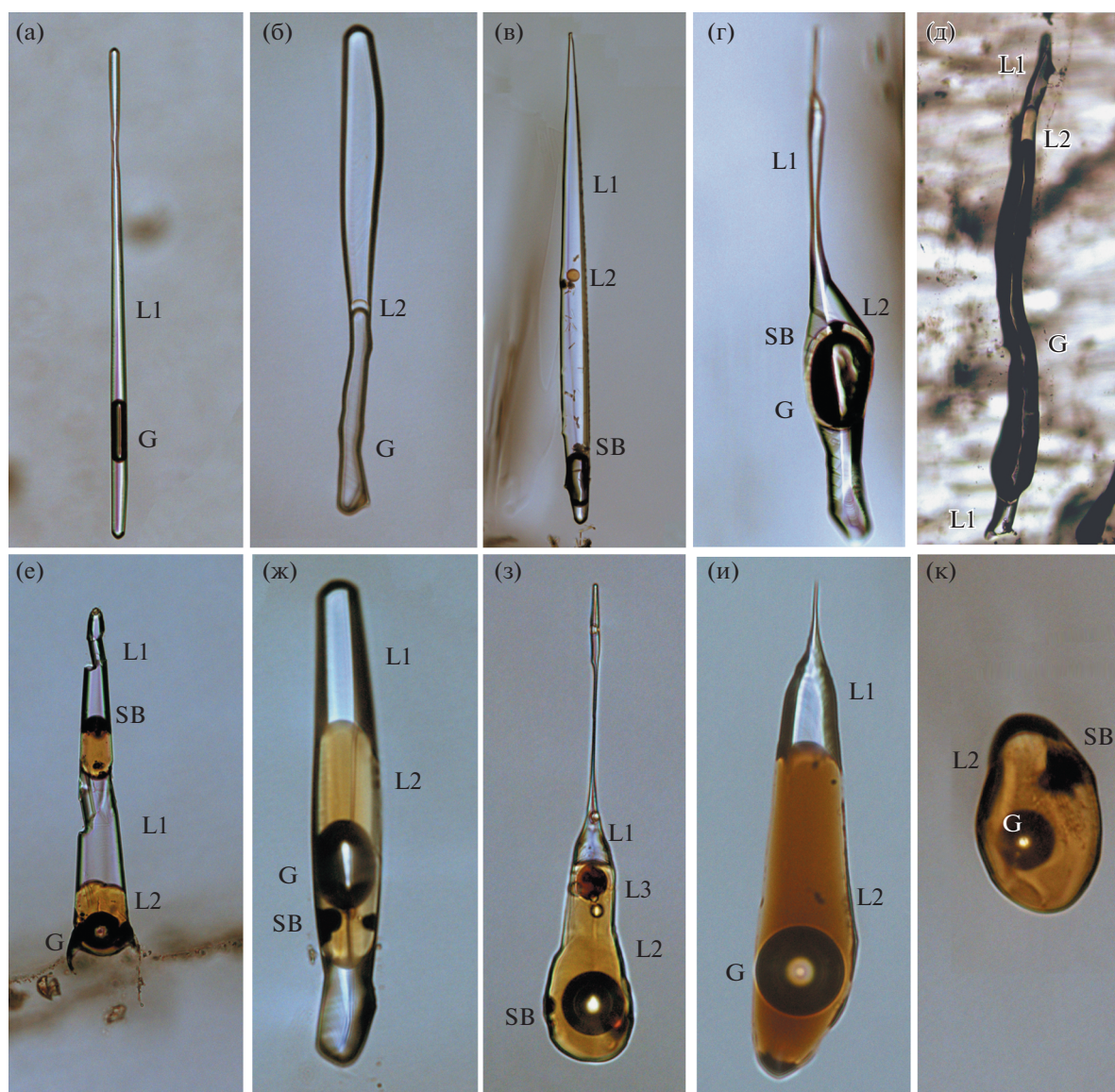
После завершения опытов для изучения флюидных и твердых включений из выращенного кварца готовили полированные пластинки толщиной 0.5–2.0 мм. Поведение, фазовый состав и состояния включений изучали *in situ* при их нагревании и охлаждении в измерительном микротермометрическом комплексе, созданном на основе микротермокамеры THMSG-600 фирмы “Linkam” (Англия), микроскопа “Amplival” (Германия), снабженного дополнительным источником УФ-света, набором длиннофокусных объективов, видеокамерой и управляющим компьютером [9, 10]. Комплекс позволяет в режиме реального времени наблюдать за поведением и фазовыми состояниями флюидов во включениях в интервале температур от –196 до +600°C, записывать видеопленки с непрерывным автоматическим фиксированием температуры и скорости ее повышения и понижения. Реально термометрические измерения прекращали при температурах 405–410°C, поскольку при более высоких температурах флюидные включения теряли герметичность за счет растрескивания, вплоть до полного разрушения со взрывом.

Жидкие и газовые углеводороды во флюидных включениях идентифицировали по фундаментальным полосам поглощения ИК-спектров в диапазоне 6000–2600  $\text{cm}^{-1}$ , записанным с помощью ИК-микроскопа “Continuum” и однолучевого FT-IR спектрометра “Nicolet, Nexus” с минимальным размером апертуры 5  $\mu\text{m}$  (разрешение 4  $\text{cm}^{-1}$ ). Распределение углеводородов во включениях контролировали с помощью микроспектрофотометра марки QDI 302 фирмы “CRAIC”

на базе микроскопа “LEICA” DM 2500 P, а также микроскопа “ZEISS” AXIO Imager, (Германия), снабженного дополнительным источником ультрафиолетового (УФ) света.

В общей сложности для решения поставленных в статье вопросов, касающихся изучения фазового состава и фазовых состояний водно-углеводородных флюидов в земных недрах, было осуществлено более 50 опытов, продолжительностью от нескольких до 40 дней. В результате были выращены кристаллы кварца клиновидной формы (Приложение рис. 1), содержащие водно-углеводородные включения размерами от десятых долей до 1 мм различной морфологии: трубчатой, игольчатой, овальной и неправильной формы. Включения, сформированные в нарощенном слое непосредственно во время роста кристаллов, полностью отражают фазовое состояние среды кристаллизации. Механизм и условия образования включений приводили к формированию флюидных включений с различными соотношениями водной (L1), газовой (G) и жидких углеводородных (L2) и (L3) фаз [7] (рис. 1, Приложение рис. 2–7). Часто в оторочке и капле жидких углеводородов наблюдаются выделения твердых битумов (SB) сферической или неправильной формы. Во всех флюидных включениях в кварце, даже из опытов, содержащих в исходных растворах не более 1–2 сотых доли объемных процентов нефти под ультрафиолетовым освещением обнаруживалось присутствие углеводородов (Приложение рис. 3, 4). Для изучения и сопоставления были выбраны включения трех разных типов: существенно водные с объемными соотношениями фаз  $L1 > G$ ,  $L1 > G > L2$ ,  $L1 > G > L2 \gg SB$ ; существенно газовые с  $G > L1 > L2$ ,  $G > L1 > L2 \gg SB$  и существенно углеводородные с  $L2 > G$ ,  $L2 > G > L1$ ,  $L2 > G > L1 > L3$ . Поведение и фазовое состояние водно-углеводородных флюидов во включениях трех разных типов были изучены *in situ* при нагревании и охлаждении 25–410–25°C. Подобные микротермометрические исследования позволяли ответить на вопрос, какие изменения происходят с фазовым составом и фазовым состоянием водно-углеводородных флюидов при погружении (т.е. повышении температуры) и воздымании (т.е. понижении температуры) вмещающих пород.

Рассмотрим результаты микротермометрического изучения существенно водных включений. Во включениях с объемным соотношением фаз  $L1 > G$  (рис. 2 а) гомогенизация флюида происходит при температуре 350°C за счет постепенного уменьшения газовой фазы (G) до полного ее растворения в водном растворе (L1). Включение на вид двухфазное, однако при УФ-свете на границе водного раствора и газовой фазы наблюдается оторочка жидких углеводородов, не видимая под обычным и поляризованным светом, но проявляющаяся по характерному флуоресцентному све-



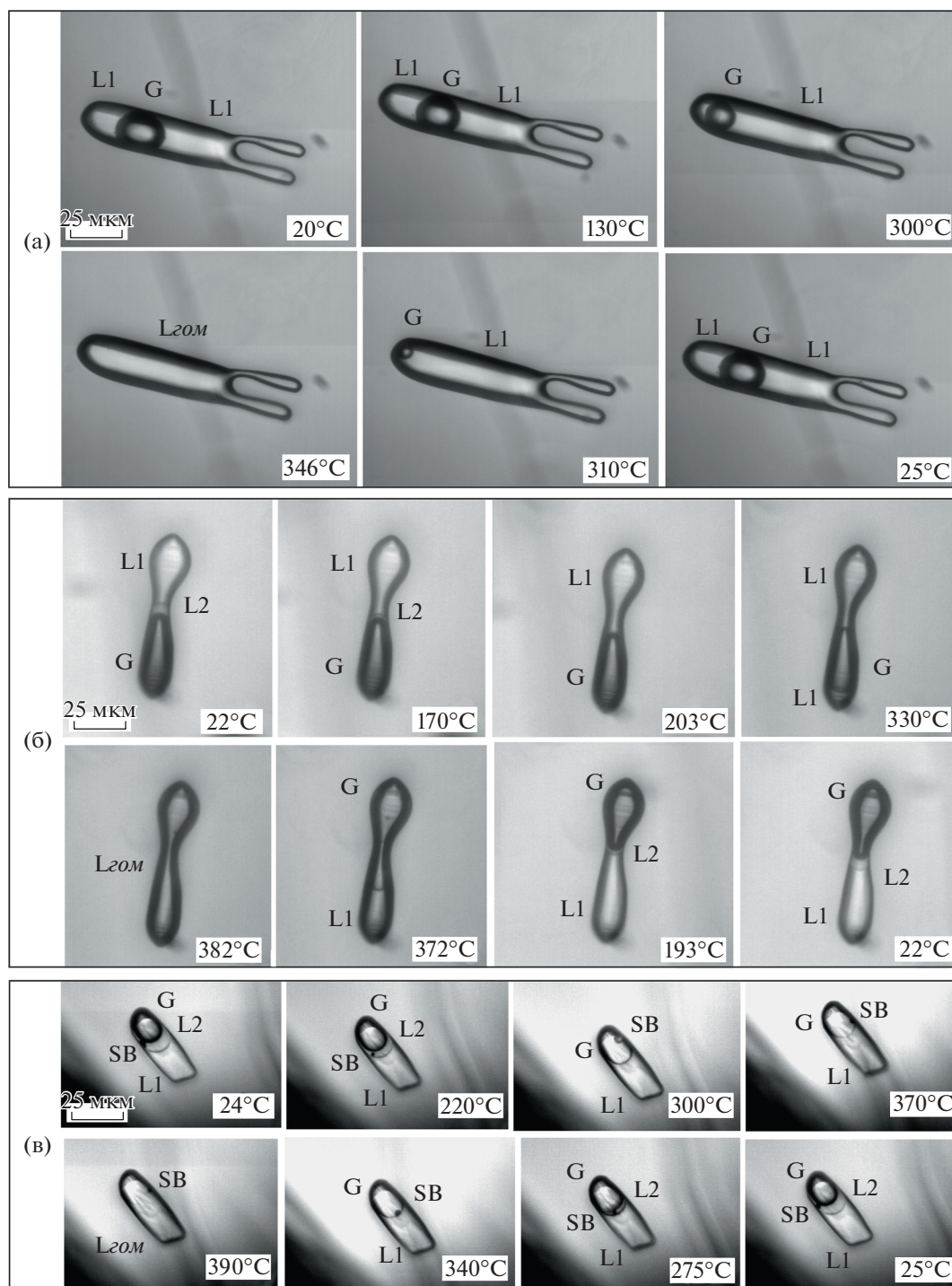
**Рис. 1.** Синтетические флюидные водно-углеводородные включения в кварце: существенно водные с объемными соотношениями фаз  $L1 > G$  (а),  $L1 > G > L2$  (б),  $L1 > G > L2 \gg SB$  (в, г); существенно газовые с  $G > L1 > L2$  (д), и существенно углеводородные с  $L2 > G > L1$  (е, з),  $L2 > G > L1 > L3$  (ж),  $L2 > G$  (и).

чению под ультрафиолетовым светом как фаза жидких углеводородов (Приложение рис. 3, 4).

В случае объемного соотношения фаз  $L1 > G \gg L2$ , водно-углеводородные флюиды находятся в трехфазном состоянии до температуры 220–250°C. При повышении температуры фаза жидких углеводородов растворяется в водном растворе, и флюиды переходят в двухфазное ( $L1 > G$ ) состояние (рис. 2 б). Полная гомогенизация включений происходит при температуре 380–390°C. Следует отметить, что существенно водно-углеводородные включения, объемная доля углеводородной фазы в которых более 10 об. %, или приблизительно равна доле газовой фазы ( $L1 > G \geq L2$ ), претерпевают полную или частичную разгерме-

тизацию, не достигая гомогенизации. Устойчивое существование двухфазных флюидов ( $L1 > L2$ ) без свободной газовой фазы удалось проследить до температур 385–405°C, выше которых происходила разгерметизация включений (Приложение рис. 8).

В тех случаях, когда в существенно водных включениях присутствует фаза твердых битумов с объемным соотношением фаз  $L1 > G \gg L2 > SB$ , вначале при повышении температуры до 280–300°C происходит полное растворение оторочки жидких углеводородов в газе с образованием двухфазного ( $L1 \geq G$ ) флюида, а затем при 390–400°C исчезает газовая фаза с переходом флюида в гомогенное жидкое состояние (рис. 2 в). Сфери-



**Рис. 2.** Микротермограммы существенно водных углеводородных включений с объемными соотношениями фаз  $L1 > G$  (а),  $L1 > G > L2$  (б),  $L1 > G > L2 \gg SB$  (в).

ческие выделения твердых битумов SB, находившиеся в оторочке L2, при этом никаких изменений не претерпевают.

В редких случаях в кристаллах кварца образуются преимущественно газовые углеводородные включения с соотношением фаз  $G > L1 > L2$  и

$G > L1 > L2 \gg SB$ . Они являются вторичными и формировались за счет приращения объема существенно жидких включений при возникновении в стенках вакуолей слепых трещин во время нагревания–охлаждения исследуемых образцов (рис. 1 д). На микротермограммах таких включе-

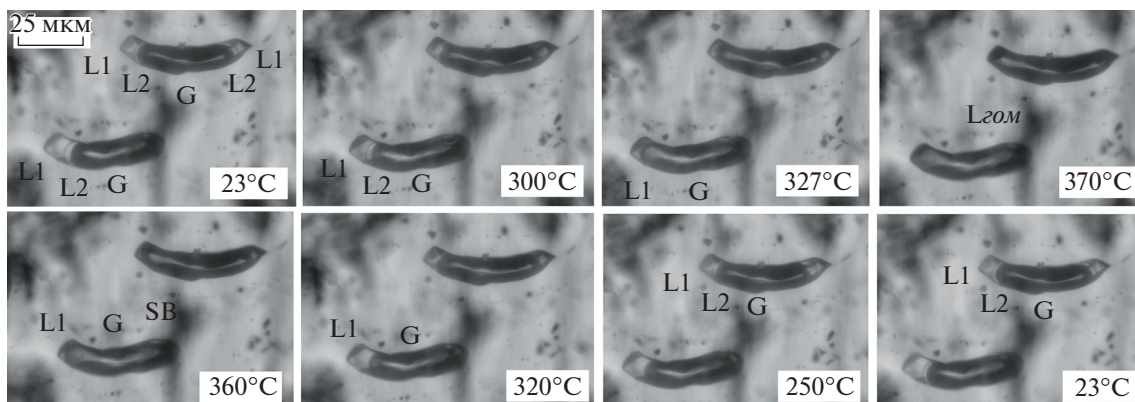


Рис. 3. Микротермограмма существенно газового углеводородного включения с объемным соотношением фаз  $G > L1 > L2$ .

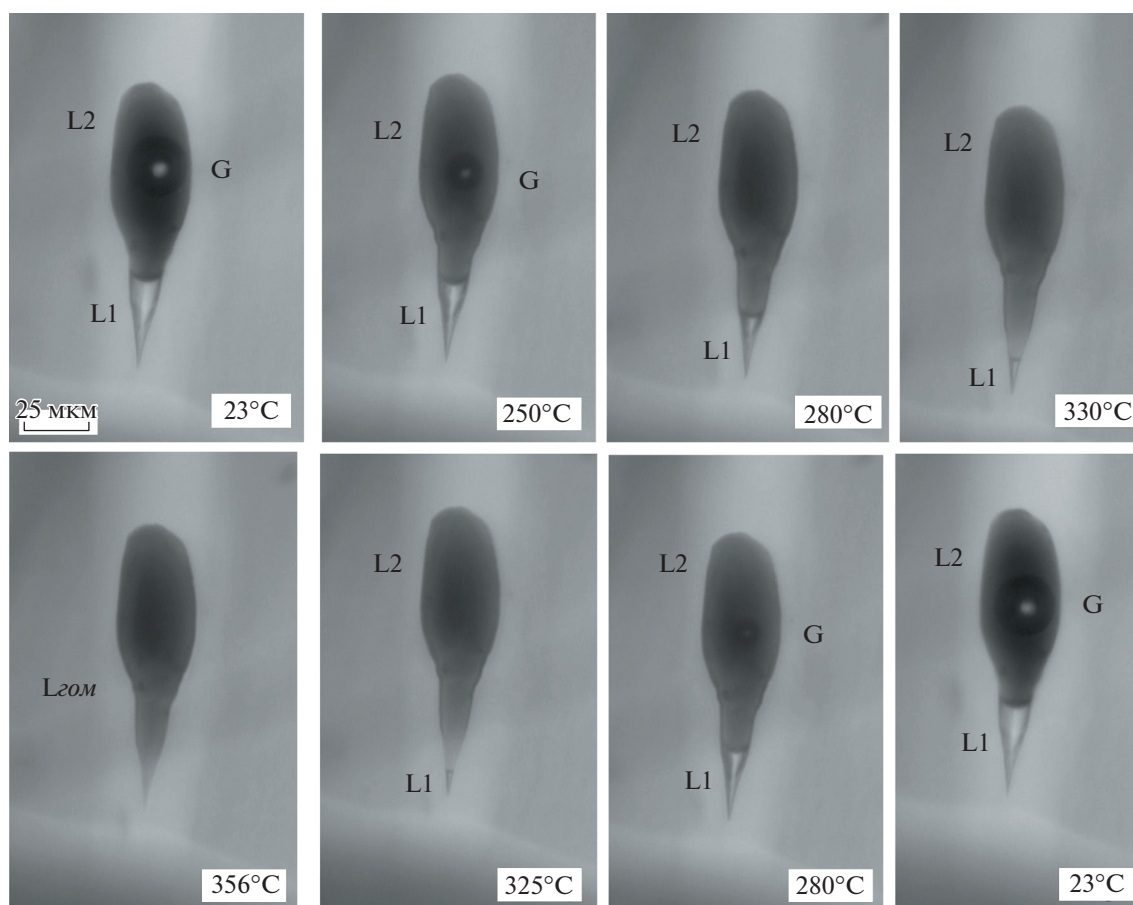


Рис. 4. Микротермограмма существенно углеводородного включения с объемным соотношением фаз  $L2 > L1 > G$ .

ний вначале также наблюдается растворение фазы жидких углеводородов в газе с образованием двухфазного флюида ( $G > L1$ ) при относительно более высокой температуре (300–320°C) по сравнению с предыдущим случаем. Дальнейшее повышение температуры до 360–400°C приводит к

полному исчезновению водной фазы (L1) с образованием гомогенного газового флюида (рис. 3).

В существенно углеводородных включениях с объемным соотношением фаз  $L2 > L1 > G$  при 260–280°C в фазе жидких углеводородов вначале исчезает газовая фаза и флюид становится двух-

фазным углеводородно-водным ( $L_2 > L_1$ ). Далее при повышении температуры до 350–360°C наблюдается полное растворение водной фазы  $L_1$  в фазе  $L_2$  с образованием гомогенного углеводородного флюида (рис. 4). Во включении состава  $L_2 > L_1 > G > L_3 \geq SB$  вначале (до 200°C) наблюдается растворение капель углеводородной фазы  $L_3$ , затем газа ( $G$ ) и водной фазы ( $L_1$ ) в основном объеме жидких углеводородов  $L_2$  (Приложение рис. 17).

В целом водно-углеводородные включения в других кристаллах кварца, выращенных в близких  $TP$ -условиях, при нагревании и охлаждении ведут себя в общих чертах аналогично (Приложение рис. 8–18). Температуры исчезновения и появления фазы жидких ( $L_2$ ) и газовых ( $G$ ) углеводородов при гомогенизации и гетерогенизации флюидов отличаются, как правило, в пределах от 10 до 50°C. Это связано с различным заполнением автоклавов и неодинаковой долей нефтяных углеводородов в исходных растворах. Фаза твердых углеводородов ( $SB$ ) во включениях практически не изменяется во время микротермометрии. Повторные нагревания и охлаждения включений неоднократно воспроизводят их поведение, фазовый состав и состояния, что свидетельствует об обратимости изучаемых процессов.

Таким образом, эксперименты по изучению формирования жидких и газовых углеводородов при взаимодействии битуминозных пород и сырой нефти с гидротермальными растворами позволили однозначно определить гетерогенное состояние водно-углеводородных флюидов на малых, средних и больших глубинах земных толщ. Это особенно отчетливо видно на микротермограммах, полученных при одновременной съемке флюидных включений с захваченными жидкими и газовыми углеводородами. В то же время эксперименты показывают, что при температурах порядка 380–400°C и содержании нефти до 10 и более об. % подобные включения достигают гомогенного состояния. Однако в природных условиях еще ни в одном нефтегазовом бассейне мира такие температуры и соответствующие им гомогенные состояния водно-углеводородных флюидов установлены не были. Полученные экспериментальные данные подтверждают, что при сохранении температурной устойчивости нефти (450–550°C) в природе могут быть обнаружены условия, отвечающие гомогенному и даже надкритическому состоянию флюидов. Это должно способствовать развитию теории происхождения

жидких и газовых углеводородов, а также успешному поиску и разведке глубинной нефти.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0003 и при финансовой поддержке РФФИ, грант №21-55-15010 НЦНИ\_a.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куандыков Б.М., Сынгаевский П.Е., Хафизов С.Ф. Формирование и сохранение коллекторов на больших глубинах // 2022. Т. 4, № 2. С. 11–26.
2. Исказиев К.О., Сынгаевский П.Е., Хафизов С.Ф. Нефть на больших глубинах // Вестник нефтегазовой отрасли Казахстана. 2020. Т. 3. № 4. С. 3–17.
3. Chunchun Xu, Weihong Zou, Yueming Yang, Yong Duan, Yang Shen, Bing Luo, Chao Ni, Xiao-dong Fu, Jianyong Zhang. Status and prospects of deep oil and gas resources exploration and development onshore China // Journal of Natural Gas Geoscience. 2018. V. 3. Iss. 1. P. 11–24. ISSN 2468-256X. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2018.03.004>
4. Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М., Борков Ф.П. Экспериментальное изучение механизмов образования и форм захвата водно-углеводородных включений в процессе роста кристаллов кварца, кальцита и флюорита в нефтесодержащих гидротермальных растворах // ДАН. 2005. Т. 404, № 1. С. 90–93.
5. Балицкий В.С., Прокофьев В.Ю., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М., Пентелей С.В. Экспериментальное изучение взаимодействия минералообразующих гидротермальных растворов и нефти и их совместной миграции // Петрология. 2007. Т. 15. № 3. С. 227–240.
6. Балицкий В.С., Пентелей С.В., Пиронон Ж., Баррес О., Балицкая Л.В., Сеткова Т.В. Фазовые состояния водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких температурах и давлениях в связи с выяснением форм и максимальных глубин нахождения нефти в земных недрах // ДАН. 2016. Т. 466. № 4. С. 454–458.
7. Balitsky V.S., Setkova T.V., Balitskaya L.V., Bublikova T.M., Golunova M.A. Phase composition and states of water-hydrocarbon fluids at elevated and high temperatures and pressures (experiment with the use of synthetic fluid inclusions). In Advances in Experimental and Genetic Mineralogy. (New York, 2020), V. 11 of Special Publication to 50th Anniversary of DS Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences. Litvin Yu.A., Safonov O.G (Eds). New York. 2020. P. 3–34. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-42859-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-42859-4_1)
8. Aranovich L.Y., Akinfiev N.N., Golunova M.A. Quartz solubility in sodium carbonate solutions at high pressure and temperature // Chemical Geology. 2020. V. 550. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119699>

9. Мельников Ф.П., Прокофьев В.Ю., Шатагин Н.Н. Термобарогеохимия. М.: Академический проект. 2008. 244 с.
10. Прокофьев В.Ю., Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М., Борков Ф.П. Исследование с использованием ИК-спектроскопии флюидных включений с углеводородами в искусственном кварце // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар: Геопринт. 2005. С. 194–196.

## HETERO- AND HOMOGENEOUS STATES OF HYDROCARBON FLUIDS IN THE EARTH'S INTERIOR (FROM THE DATA OF THE STUDY OF SYNTHETIC FLUID INCLUSIONS)

V. S. Balitsky<sup>a,#</sup>, T. V. Setkova<sup>a</sup>, L. V. Balitskaya<sup>a</sup>, M. A. Golunova<sup>a,c</sup>, T. M. Bublikova<sup>a</sup>,  
I. N. Plotnikova<sup>b</sup>, and Academician of the RAS L. Ya. Aranovich<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Institute of Applied Research of the Tatarstan Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation*

<sup>c</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: balvlad@iem.ac.ru*

We performed the experimental study combined with *in situ* investigations of the phase composition and states of water-hydrocarbon fluids in synthetic inclusions in quartz. Thermometric data indicating of heterogeneous state of fluids at shallow, medium and large depths of oil and gas strata were determined. It has been shown that even at depths up to 10–12 km at temperatures of 250–290°C, water-hydrocarbon fluids with an oil content of 10 or more vol. % retain a heterogeneous state. Homogenization in such fluids, as have shown experimentally, is achieved at temperatures above 380–400°C only. However, such temperatures have not yet been detected in any of the real oil and gas basins of the world. The results of performed study allow predict the future discovery of homogenous oil and other hydrocarbon deposits.

*Keywords:* oil, petroleum hydrocarbons, water-hydrocarbon inclusions, hetero- and homogeneous fluids, quartz crystals, solid bitumen, bituminous rocks, experiment, supercritical fluids