

DOI: [https://doi.org/10.17353/2070-5379/41\\_2019](https://doi.org/10.17353/2070-5379/41_2019)

УДК 548.52+549.057+552.578.2

**Балицкий В.С., Пентелей С.В., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Голунова М.А.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН), Черногловка, Россия, balvlad@iem.ac.ru

## **ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СОСТОЯНИЯ ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ (ЭКСПЕРИМЕНТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ)**

*Статья посвящена изучению фазового состава и состояний водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких температурах (240–700°C) и давлениях (5–150 МПа) на основе разработанного нового подхода - проведение экспериментов по формированию водно-углеводородных флюидов путем осуществления взаимодействия гидротермальных растворов с битуминозными и высокоуглеродистыми породами, а также непосредственно с сырой нефтью. Одновременно в тех же опытах осуществляется рост кристаллов кварца и реже других минералов с захваченными водно-углеводородными включениями, которые затем детально исследуют, используя термобарогеохимические методы, особенно микротермометрию, высокотемпературную (до 400°C) Фурье-ИК спектроскопию в комплексе с микроскопией с обычным, поляризованным и ультрафиолетовым светом. Такой подход позволяет изучать *in situ* изменения фазового состава и состояний водно-углеводородных флюидов и определять конкретные температуры и объемные соотношения в них водной и углеводородных (жидких и газовых) фаз.*

*Показаны все возможные состояния водно-углеводородных флюидов и их изменений в зависимости от указанных параметров и особенностей процессов крекинга в земных недрах. Установлено, что в синтетических водно-углеводородных включениях нередко проявляется так называемая мнимая гомогенизация, связанная не с обычным исчезновением фаз, а с выравниванием их плотностей и показателей преломления во время нагревания. Выяснено влияние объемных соотношений водной и углеводородных фаз на приостановку процессов крекинга нефти при переходе флюида в гомогенное суб- и сверхкритическое состояние и возобновление этих процессов после гетерогенизации флюидов в результате падения температуры, а также влияние температуры и соответствующего ей давления на метаморфические превращения нефти. Оценены максимально возможные глубины нахождения нефти в земных недрах, которые во многом зависят от объемных соотношений нефти и ассоциирующих с ней нефтяных вод, реальных значений геотермических градиентов конкретных нефтегазовых бассейнов.*

**Ключевые слова:** *фазовый состав нефти при высоких температурах и давлениях, синтетические водно-углеводородные включения, взаимодействие нефти с гидротермальными растворами, взаимодействие битуминозных и углеродистых пород с гидротермальными растворами, критические состояния в водно-нефтяных флюидах.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Известно, что нефть в природных условиях постоянно ассоциирует с водой. И это неудивительно, поскольку эти соединения, хотя и резко отличаются по составу, но оба

представляют собой жидкости, устойчивые в широком диапазоне температур и давлений. Как жидкости, они подчиняются одним и тем же гидродинамическим законам, и это во многом предопределяет их совместную миграцию и концентрирование в определенных участках земной коры.

Прямые свидетельства совместной миграции гидротермальных растворов, нефти и углеводородных газов отмечаются во многих областях современной вулканической и термальной деятельности, зонах спрединга на дне океанов и других тектонически активных участках Земли ([Пиковский, Карпов, Оглоблина, 1987; Симонейт, 1995; Баженова, Леин, 2002; Рокосова и др., 2001] и др.). Температура подобных флюидов нередко достигает 400 °С и выше. В то же время, в нефтегазовых провинциях нередко наблюдаются признаки гидротермальной деятельности. Они выражаются в науглероживании, сульфидизации, окварцевании и аргиллизации пород, вмещающих нефтегазовые месторождения. Иногда эти изменения сопровождаются скоплениями урана, ртути, сурьмы, золота и других полезных ископаемых [Иванкин, Назарова, 2001]. Вместе с тем, газовые, жидкие и твердые углеводороды (УВ) довольно часто встречаются в магматических и метаморфических породах, контактово-метасоматических образованиях, пегматитах и гидротермальных жилах [Балицкий, 1965; Бескровный, 1967; Озерова, 1986; Флоровская, Зарайский, Зезин, 1964; Chukanov et al., 2006]. Помимо самостоятельных выделений, они присутствуют в составе флюидных включений различных жильных и рудных минералов. Все это свидетельствует о том, что гидротермальные растворы в земных недрах нередко взаимодействуют с битуминозными породами и сырой нефтью. Характер подобных взаимодействий при повышенных и высоких температурах и давлениях до сих пор недостаточно изучен. Особенно это касается фазового состава и состояний природных водно-углеводородных флюидов, практически недоступных для непосредственных наблюдений из-за больших глубин и связанных с ними высоких *TP*-параметров. Тем не менее, с той или иной достоверностью многие их характеристики могут быть воссозданы при экспериментальных исследованиях с использованием синтетических флюидных включений в кварце и других минералах, выращенных одновременно с осуществлением взаимодействия гидротермальных растворов с битуминозными породами и сырой нефтью [Balitsky et al., 2005; 2007; 2011; 2014; 2016; Teinturier, Elie, Pironon, 2003].

Подобные исследования проводились в последние 20 лет в лаборатории синтеза и модифицирования минералов Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского и привели к созданию в лаборатории одного из новых научных направлений, связанных с решением различных проблем геохимии УВ. Представленная статья выполнена также в рамках указанного научного направления. Целью ее является

демонстрация возможности использования синтетических флюидных включений в кварце для изучения и предсказания фазового состава и состояний глубинных водно-углеводородных флюидов при различных *TP*-условиях и оценка на этой основе нефтегазоносности битуминозных пород и максимальных глубин нахождения нефти в земных недрах.

## НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СОСТОЯНИЙ ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ КВАРЦА

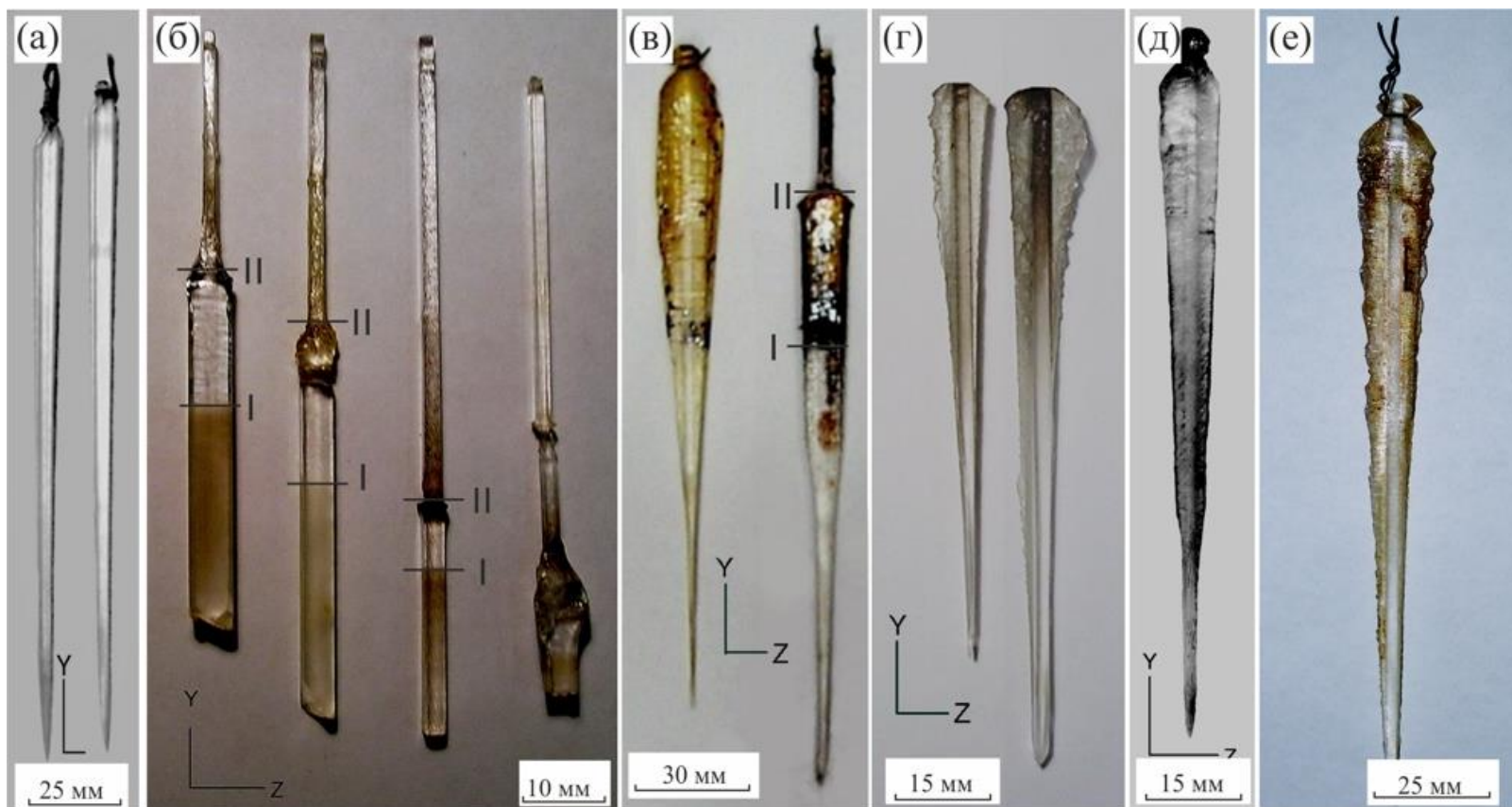
Поставленные в статье задачи решали на основе подхода, разработанного авторами статьи специально для изучения взаимодействия различных битуминозных пород и сырой нефти с гидротермальными растворами [Balitsky et al., 2005; 2007]. Суть подхода состоит в проведении опытов по формированию искусственных водно-углеводородных флюидов путем осуществления взаимодействия гидротермальных растворов с битуминозными породами и сырой нефтью при одновременном выращивании кристаллов кварца с водно-углеводородными включениями. Такие включения, по существу, являются микропробами маточных растворов, отобранных и герметично сохраненных при *TP*-условиях опытов без нарушения в системе динамического равновесия. Далее включения используют при изучении *in situ* поведения, фазового состава и состояний, входящих в них флюидов методами термобарогеохимии [Ермаков, 1986; Roedder, 1984; Мельников, Прокофьев, Шатагин, 2008], особенно микротермометрии в комплексе с обычной и высокотемпературной локальной FT-IR спектроскопией и микроскопией с использованием ультрафиолетового (УФ) освещения [Balitsky et al., 2016]. При этом допускали, что в случае присутствия во всех сингенетичных включениях одних и тех же фаз с одинаковыми объемными соотношениями, захват их происходил из гомогенных флюидов. Когда же во включениях наблюдали разные фазы или одинаковые фазы, но с разными объемными соотношениями, это свидетельствовало о нахождении маточных флюидов в гетерогенном состоянии. Для захвата включений выбран кварц, поскольку он обладает высокой механической прочностью и химической стойкостью – свойствами, которые необходимы как при формировании флюидных включений, так и последующих термометрических исследованиях. Немаловажным обстоятельством для выбора кварца в качестве носителя флюидных включений является относительная простота выращивания его на затравку в водных растворах различного состава в широком диапазоне температур (240–900°C) и давлений (от давления насыщенного пара до 150–200 МПа) [Balitsky et al., 2005].

## МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ КВАРЦА С СИНТЕТИЧЕСКИМИ ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Все опыты по выращиванию кварца с водно-углеводородными включениями проводили гидротермальным методом температурного перепада. В опытах использовали жаропрочные автоклавы объемом 30, 50, 100 и 280 мл, изготовленные из нержавеющей стали и Cr-Ni сплава. Автоклавы нагревали в шахтных электропечах с двумя независимыми нагревателями. В зависимости от конструкции и размеров печей в них одновременно размещали от 3 до 10 автоклавов. Температуру в печах и автоклавах поддерживали и контролировали набором стандартных приборов (TYP 01 T4, TYP R3 и «Thermodat-25M1»). Точность определения температур составляла  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Необходимое давление задавали заливкой раствора с коэффициентами заполнения, которые определяли по P–V–T диаграммам для растворов соответствующего состава [Самойлович, 1969], а в случае отсутствия таковых – по табличным данным P–V–T-зависимостей для чистой воды [Наумов, Рыженко, Ходаковский, 1971].

Кристаллы выращивали на затравочных стержнях в основном ZY- и ZX-ориентаций длиной 140–210 мм, шириной 5–8 мм и толщиной 2–4 мм. Отсутствие диафрагмы в автоклаве, обычно разделяющей зоны растворения и роста кварца, приводило к непрерывному конвективному перемешиванию раствора в течение всего опыта и формированию кристаллов необычной клиновидной формы, обусловленной постепенным увеличением в направлении снизу вверх скорости их роста по мере увеличения пересыщения (рис. 1). Ввод автоклавов в рабочий режим проводили со скоростью  $50\text{--}70^\circ\text{C}/\text{ч}$ . По достижении заданной температуры автоклав выдерживали в течение 12–24 ч в изотермических (безградиентных) условиях или с небольшим ( $10\text{--}15^\circ\text{C}$ ) обратным перепадом температур. Это позволяло подготовить в затравочных стержнях каналы травления, которые при восстановлении прямого температурного перепада герметично зарастали с образованием флюидных включений [Balitskaya, Valitsky, 2010].

Важной методической задачей проводимых исследований являлось нахождение условий, при которых в кварце происходило бы формирование водно-углеводородных включений. Неизбежность образования их в кварце предопределяли выбором кристаллографических ориентаций затравочных срезов, стимулирующих появление на растущих поверхностях грубого регенерационного рельефа [Balitsky et al., 2005].



**Рис. 1. Фото примеров кристаллов кварца с захваченными водно-углеводородными включениями, выращенных в щелочных и слабощелочных растворах в присутствии битуминозных пород и сырой нефти**

*a - 240/260 °C, ~7 МПа, 0, 1 об. % нефти; б - 290/310 °C, ~15 МПа, 15, 30, 70, 80 об. % нефти; в - 330/351 °C, ~40 МПа, 10, 20 об. % нефти; г - 380/450 °C, ~60-80 МПа, 10, 25 об. % нефти; д - 490/500 °C ~90-120 МПа, 15 об. % нефти; е - 500/510 °C ~90-120 МПа, 30 об. % нефти. I – граница исходных водного раствора и нефти при комнатной температуре, II – то же при температуре опытов.*

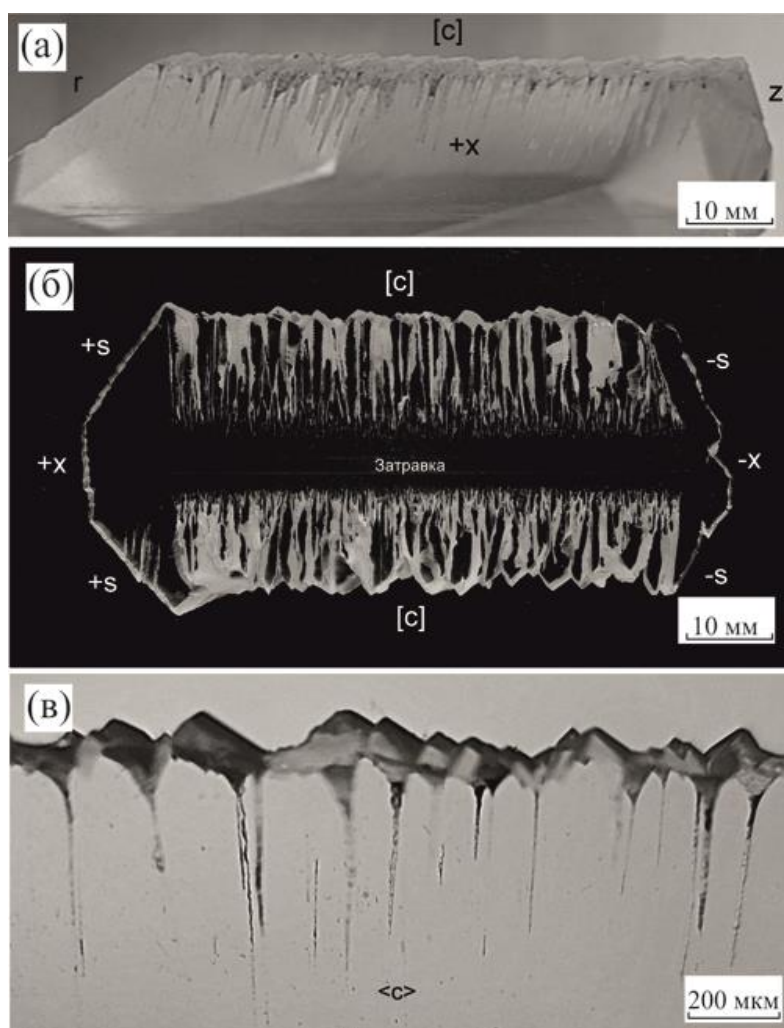
Анизотропия скоростей роста граней, слагающих пирамиды роста такого рельефа, приводила вначале к возникновению между ними микрополостей, которые при последующем заращивании превращались во флюидные включения. Наиболее активно подобные включения формируются при росте кварца на затравочных стержнях ZY- и ZX-ориентаций. Регенерационные пирамиды роста рельефа кварца сложены, как правило, гранями положительного  $\{r\}$  и отрицательного  $\{z\}$  ромбоэдров, гексагональной призмы  $\{m\}$ , тригональной положительной призмы  $\{+a\}$  (в технической литературе, обозначаемой как  $\{+x\}$ ) и тригональной отрицательной призмы  $\{-a\}$  (обозначаемой как  $\{-x\}$ ), а также тригональной положительной  $\{+s\}$  дипирамиды (рис. 2а, б, в). Кроме того, флюидные включения зарождаются на частицах измененных пород, твердых битумов и каплях нефти, выпадающих обычно на границе затравочных стержней и новообразованного кварца (рис. 3). Не менее информативными для исследований являются также флюидные включения, сформированные в каналах травления дислокаций в затравочных кварцевых стержнях.

Для получения водно-углеводородных включений, захваченных в кристаллах кварца, провели две серии опытов. В опытах первой серии жидкие и газовые УВ поступали в гидротермальный раствор из битуминозных пород. В качестве их использовали горючие сланцы Кашпирского (окрестности г. Сызрань) и Ленинградского (окрестности г. Сланцы) месторождений, высокобитуминозные породы Баженовской свиты (Западная Сибирь) и Доманиковых отложений (Волго–Уральская провинция). Кроме того, опыты по гидротермальной обработке проводили с битуминозными аргиллитами Центрального нефтегазового бассейна Франции.

В элементарном составе горючих сланцев Кашпирского и Ленинградского месторождений установлены соответственно (мас. %): углерод – 75,6 и 59,7–70; водород – 9,4 и 6,0–7,8; сера – 1,4 и 6,0–14,2; азот – 0,5 и 1,7–2,5 и кислород – 13,1 и 22,3 [Лапидус, Стрижакова, 2004]. Органическая масса, зола и общая сера, соответственно, составляют (мас. %): 35,0, 46,0, 1,6 и 32,5, 57,5 и 5,8.

В составе Баженовской свиты принимают участие кремнисто-глинисто-карбонатные породы с гидрослюдами, каолинитом, монтмориллонитом и карбонатами. Доля исходного органического углерода в них изменяется от 8 до 12 мас. %, а остаточного углерода понижается на 1–2 мас. %. Содержание хлороформного битумоида редко превышает 1,0–1,5 мас. %, хотя в целом растворимая часть пород достигает 10–14 мас. %. Доманиковые отложения по составу во многом близки Баженовской свите. В составе их также принимают участие битуминозные кремнисто-глинисто-карбонатные породы, обогащенные органическим веществом. Доля его составляет 2,5–10,0 мас. % [Зайдельсон, Вайнбаум, Копрова, 1990]. Высокобитуминозные породы обоих регионов, благодаря высоким

содержаниям микронепти и горючего газа, относят к нефте- и газопроизводящим толщам.

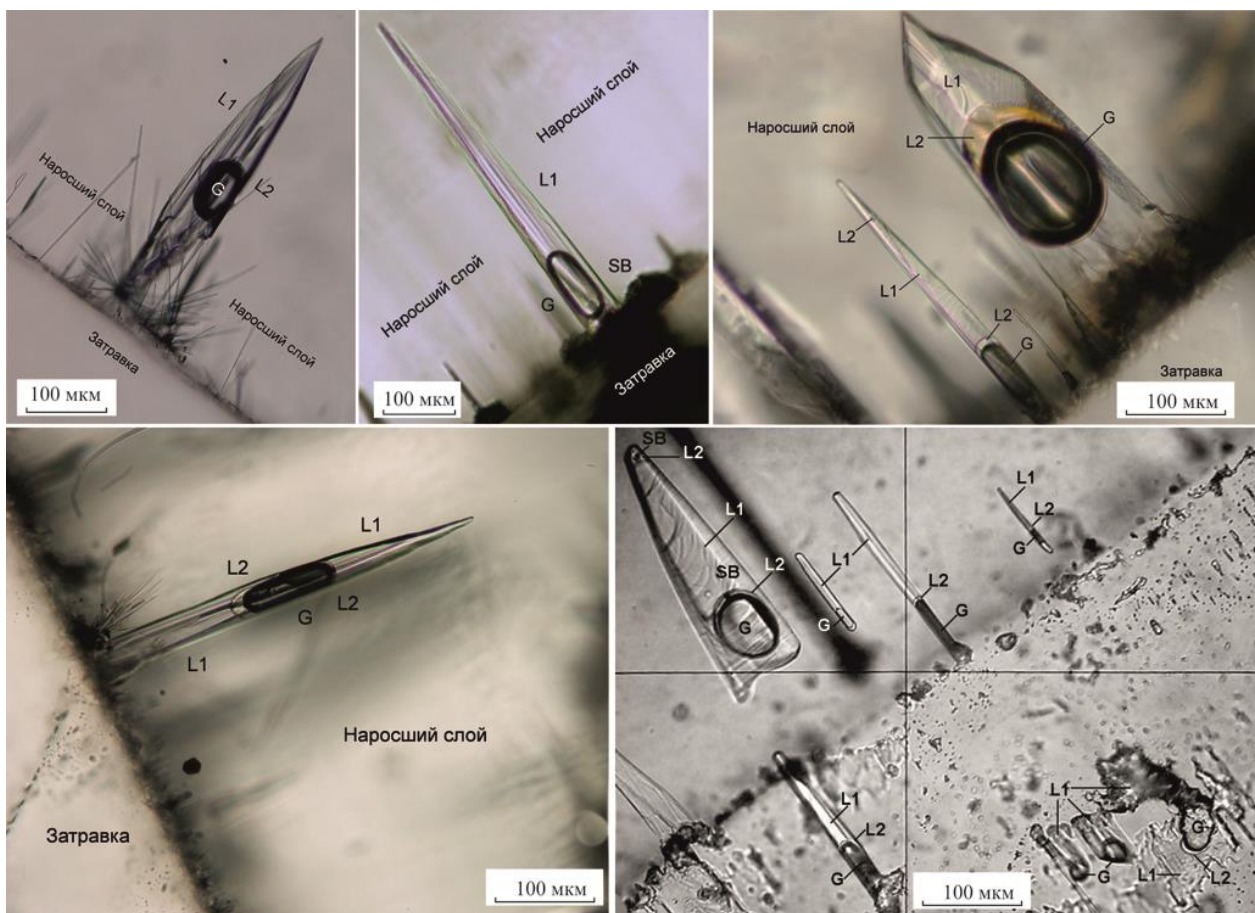


**Рис. 2. Фото регенерационных пирамид роста поверхности базисного пинакоида кристалла кварца (а) и срезы (б, в), параллельные граням гексагональной {m} и тригональной {x} призм соответственно, демонстрирующие влияние подобного рельефа на зарождение флюидных включений**

Обломки исходных пород размером 5–8 мм в поперечнике с общей массой 10–12 г размещали в нижней (более горячей) зоне автоклава. Там же по периметру внутренней стенки автоклава устанавливали шихтовые кварцевые стержни длиной 80–100 мм, шириной 4–8 мм и толщиной 2–4 мм, необходимые для подпитки раствора кремнеземом. Еще один кварцевый стержень ZY- и/или ZX-ориентации длиной до 208 мм подвешивали на металлической рамке вдоль вертикальной оси автоклава. Этот стержень являлся затравкой для наращивания новообразованного кварца с захваченными водно-углеводородными включениями.

В качестве исходных растворов в опытах этой серии использовали чистую воду, водные растворы хлорида натрия (10 и 20 мас. % NaCl), бикарбоната натрия (5 и 7 мас. %

NaHCO<sub>3</sub>) и карбоната натрия (3 и 5 мас. % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Взаимодействие их с породами осуществляли при температурах 240/280, 300/320, 330/350, 360/380 и 370/400 и 420/450°C при давлении 7, 20, 75, 90, 100 и 120 МПа соответственно. Здесь и ниже через наклонную черту указаны температуры верхнего и нижнего торцов автоклава соответственно.



**Рис. 3. Фото зарождения и формирования флюидных водно-углеводородных включений на чужеродных частицах твердых битумов, каплях нефти, измененных битуминозных пород, слюд и других минералов**

Во второй серии опытов водно-углеводородные включения в кварце получали при взаимодействии гидротермальных растворов непосредственно с сырой нефтью. Для опытов выбрана нефть Бавлинского (Татарстан) месторождения. В ее составе присутствовали метановые (67%), нафтеновые (21%) и ароматические (12%) УВ. Содержание асфальтенов не превышало (мас. %) 7,5, серы 3,4 и смол 12,8. Удельный вес равен 0,9 г/см<sup>3</sup>. Долю нефти в исходных смесях изменяли от 0,01 до 70 об. %.

Схема загрузки автоклава несколько иная, чем в опытах с горючими сланцами и битуминозными породами. Вначале в автоклаве размещали шихтовой кварц и затравочные стержни. Затем его заливали чистой водой или водным раствором заданного состава и далее – сырой нефтью в заданных пропорциях по отношению к залитой водной фазе. Соотношения



объемов водных растворов и нефти в автоклаве контролировали после завершения опытов по границам их раздела. Эти границы отчетливо фиксировались на выращенных кристаллах, поскольку рост их происходил только на той части затравочных стержней, которые находились в водном растворе (см. рис. 1). На участках стержней, находившихся в нефти, кристаллы кварца не росли. Более того, затравочные стержни в таких условиях подвергались частичному растворению за счет проникновения в нефть водяного пара. Кроме того, окрашенные в желтый цвет различной интенсивности участки с наростом слоя кварца позволяли определять уровни водной и нефтяной фаз, возникающих непосредственно во время опытов и после охлаждения автоклава.

Опыты этой серии проводили при температурах от 280/300 до 650/670°C и заполнениях автоклавов от 83 до 50%. Это создавало в автоклавах давления от 7 до 150 МПа соответственно.

Осуществлены также специальные опыты по автоклавной термообработке первичных водно-углеводородных включений с резко отличающимися объемными соотношениями водной (L1) и нефтяной (L2) фаз, схематично показанные, как:  $L1 \geq G > L2$  и  $L2 > L1 \geq G$ . Кристаллы кварца с первичными включениями выращивали при относительно невысоких температурах (240/260 и 280/300°C) и давлениях насыщенного пара (5 и 8 МПа соответственно). Далее, после детального изучения первичных водно-углеводородных включений, их подвергали повторной автоклавной термобарической обработке в чистой воде при температурах 310, 320, 350 и 380°C и давлении 100 МПа в течение 12–15 дней. Сопоставление результатов опытов позволяло выяснить влияние *TP*-параметров и объемных соотношений водной и нефтяной фаз на процессы крекинга и метаморфические превращения нефти, которые не проявлялись во время краткосрочного (60–90 мин) нагревания и охлаждения включений в микротермометрической камере.

#### МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОПЫТОВ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И СОСТОЯНИЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ

После завершения опытов продукты взаимодействия горючих сланцев и других битуминозных пород и сырой нефти с гидротермальными растворами изучали под бинокулярным (МБС-9) и поляризационным (Amplival po-d) микроскопами. Диагностику твердых фаз проводили с широким привлечением рентгенограмм и микрозондового анализа. Исходную нефть и нефтеподобные УВ из опытов характеризовали ИК спектрами, записанными на ИК-спектрометре Avatar 320 FT-IR фирмы Nicolet, и хроматографическими анализами с использованием хроматографа Perkin Elmer Clarus 5000 с капиллярной колонкой Solgel 60 см, газ-носитель – гелий. 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 [Мельников, Прокофьев, Шатагин, 2008; Прокофьев и др., 2005]. Комплекс позволяет в режиме реального времени наблюдать за поведением и фазовыми состояниями флюидов во включениях в интервале температур от –196 до +600°C, записывать видеofilмы с непрерывным автоматическим фиксированием температуры и скорости ее повышения и понижения. Однако реально термометрические измерения прекращали при температурах 405–410°C, поскольку при более высоких температурах флюидные включения теряли герметичность за счет поражения их микроскопическими трещинами, вплоть до полного разрушения.

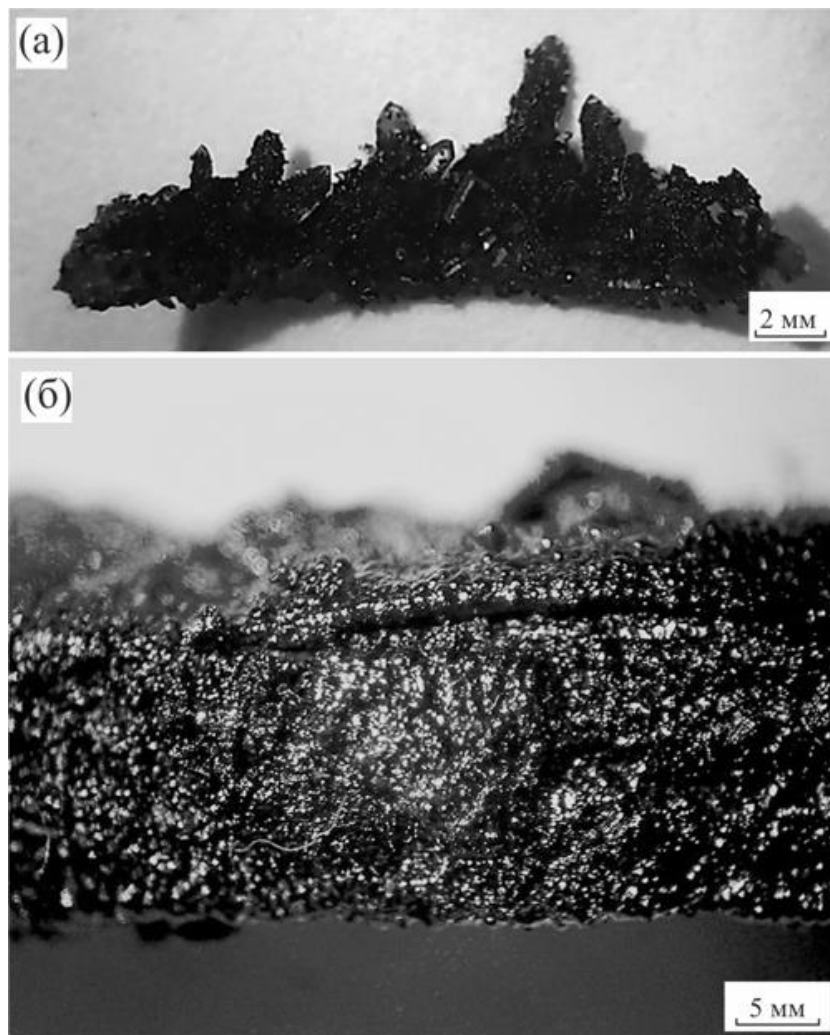
Жидкие и газовые УВ во флюидных включениях идентифицировали по фундаментальным полосам ИК-спектров в диапазоне 6000–2600 см<sup>-1</sup>, записанным с помощью ИК-микроскопа Continuum и однолучевого FT-IR спектрометра Nicolet, Nexus с минимальным размером апертуры 5 мкм (разрешение 4 см<sup>-1</sup>). Распределение УВ 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 УФ света.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### **Фазовый состав и состояния синтетических водно-углеводородных включений в кварце, выращенном при взаимодействии гидротермальных растворов с битуминозными породами**

Взаимодействие гидротермальных растворов с горючими сланцами и другими битуминозными породами изучено в 20 опытах продолжительностью от 14 до 180 сут. Обломки исходных пород после опытов, как правило, полностью или частично разрушены и превращены в глиноподобный материал. В качестве новообразований в нем присутствовали твердые и реже вязкие битумы в виде блестящих черных сферических выделений (часто полых) и сгустков неправильной формы (рис. 4а, б). Размеры выделений твердых битумов составляли от сотых долей до нескольких миллиметров в поперечнике. Они полностью растворялись в хлороформе и, согласно дифрактограммам, аморфны. Это позволило отнести их к асфальту. В автоклавах после опытов при температурах выше 320°C фиксировали остаточное газовое давление до 0,3–0,5 МПа. Вскрытие автоклавов сопровождал небольшой

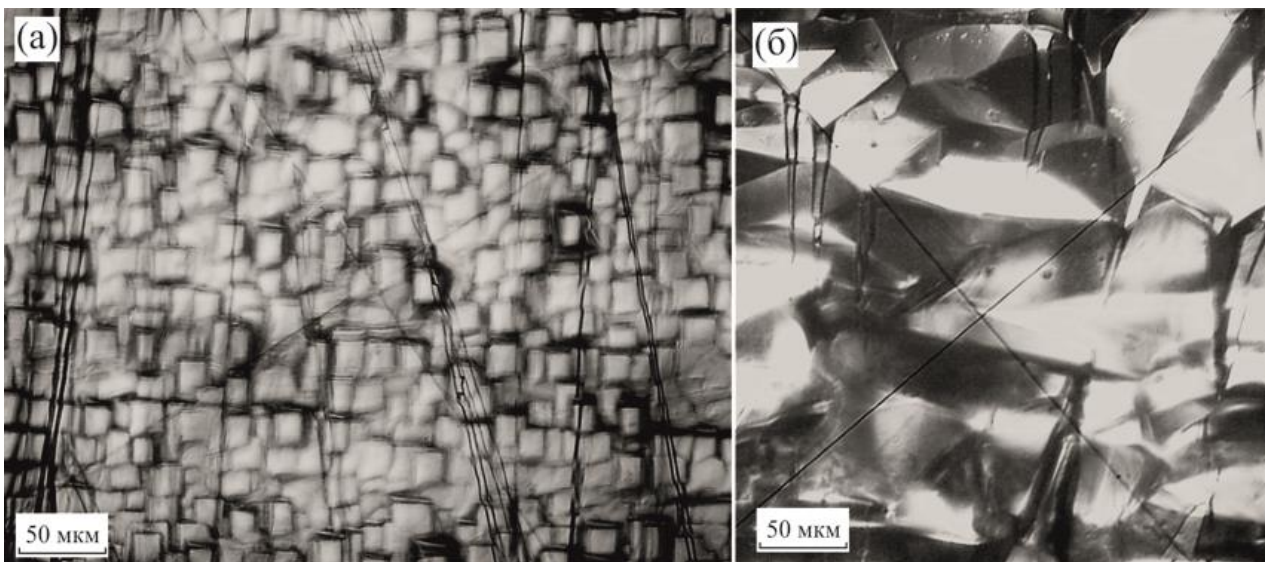
хлопок, иногда с частичным выбросом маточного раствора. В хроматограммах проб отобранного газа определены метан и в резко подчиненном количестве пропан и этан. На поверхности остаточного раствора наблюдали маслянистую пленку светло-желтого до желто-оранжевого и почти черного цвета. Такую же пленку наблюдали на поверхности выращенных кристаллов кварца (см. рис. 1). Хроматограммы и Фурье-ИР спектры пленки практически не отличаются от таковых обычной сырой нефти.



**Рис. 4. Фото твердых битумов, покрывающих поверхность кристаллов (а), а также фиксируемых во флюидных включениях в виде сферических и неправильной формы выделений (б)**

Выращенные кристаллы кварца, как отмечено выше, имеют необычную клиновидную форму, являются весьма дефектными и содержат многочисленные водно-углеводородные включения. Среди них выделены два основных типа. Включения первого типа приурочены к полостям травления ростовых дислокаций в кварцевой затравке (рис. 5а, б). Они расположены, главным образом, в секторах роста базисного пинакоида  $\{c\}$  и, в меньшей мере, в секторах роста тригональной положительной  $\{+a\}$  и отрицательной  $\{-a\}$  призм и

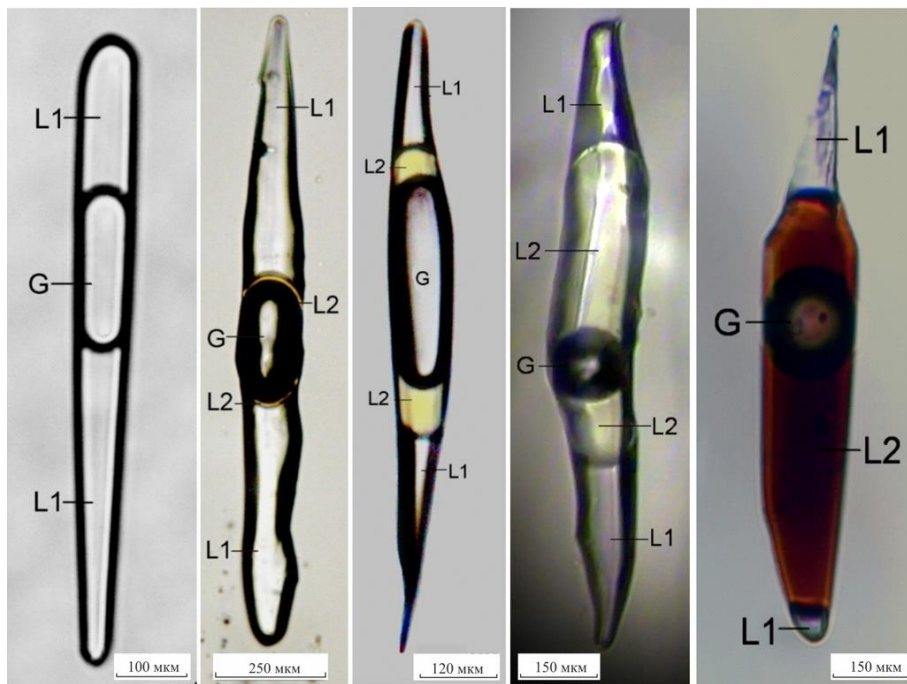
тригональной положительной дипирамиды {+s}. Включения имеют каплевидную, игольчатую, веретенообразную и трубчатую форму и вытянуты в направлении оптической оси кристаллов кварца, нередко с отклонением от нее на 5–15° (рис. 6). Диаметр включений изменяется в широких пределах: от первых до 20 мкм, а длина – от 30 до 1500 мкм. Нередко подобные включения полностью пересекают затравочный стержень (рис. 7). Состав и объемные соотношения фаз подобных включений характеризуются большим разнообразием, которое может быть представлено неравенствами:  $L1 > G$ ,  $L1 \geq G > L2$ ,  $L1 \geq G > L2 \geq SB$ ,  $L1 \geq G > SB > L2$ ,  $L2 \geq L1 \geq G$ ,  $L2 \geq L1 > G \geq SB$  и  $L2 > L1 \geq G \geq SB > L3$ , где: L1 – водный раствор, G – газ (в основном метан, пары воды и жидких УВ), L2 и L3 – жидкие УВ (нефть), SB – твердые битумы. Некоторые из подобных включений показаны на микрофотографиях (рис. 8а–в). Разнообразие фаз и их объемных соотношений во включениях связано, вероятно, с различной продолжительностью формирования полостей травления ростовых дислокаций, продолжительностью их зарастивания и, главное, гетерогенным состоянием флюида.



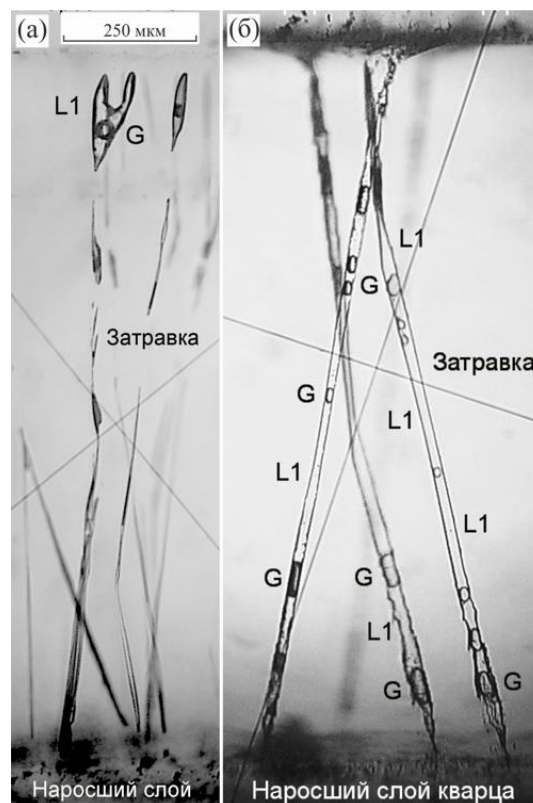
**Рис. 5. Фото многочисленных каналов травления ростовых дислокаций в кварце, возникающих во время ввода автоклавов в рабочий режим (а, б)**

*Затем в этих каналах формируются флюидные включения.*

Фазы во включениях имеют отчетливые границы раздела и определены на основе локальных FT-IR спектров. Жидкие УВ также отчетливо выделяются благодаря яркой голубой флуоресценции в УФ свете [Балицкий и др., 2005]. Очевидно, что формирование включений с таким разнообразием фаз и их объемных соотношений могло происходить только в гетерогенных флюидах.

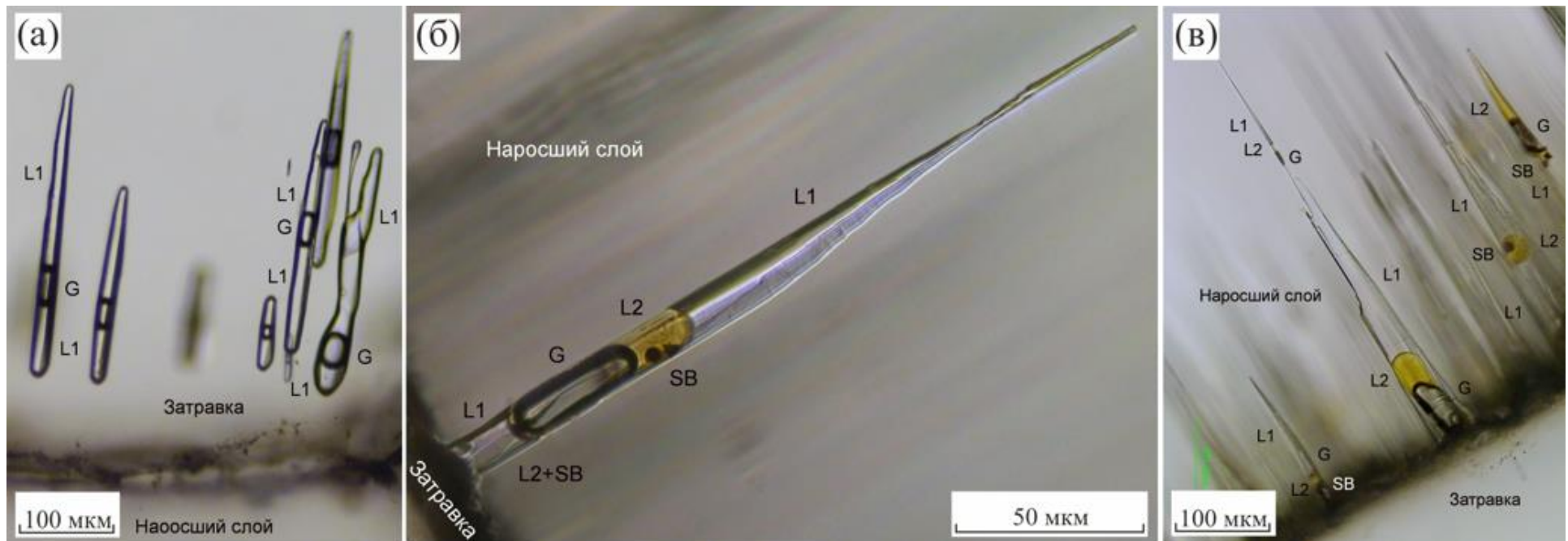


**Рис. 6. Фото морфологии и фазового состава водно-углеводородных включений в кварце, выращенного при относительно невысоких (240–310°C) температурах и давлениях (5–12 МПа) в гетерогенных слабощелочных растворах (5–10 мас. %  $\text{NaHCO}_3$ ) в присутствии нефти (2–50 об. %)**



**Рис. 7. Фото флюидных включений в каналах травления ростовых дислокаций в кварце, пересекающих целиком затравку**

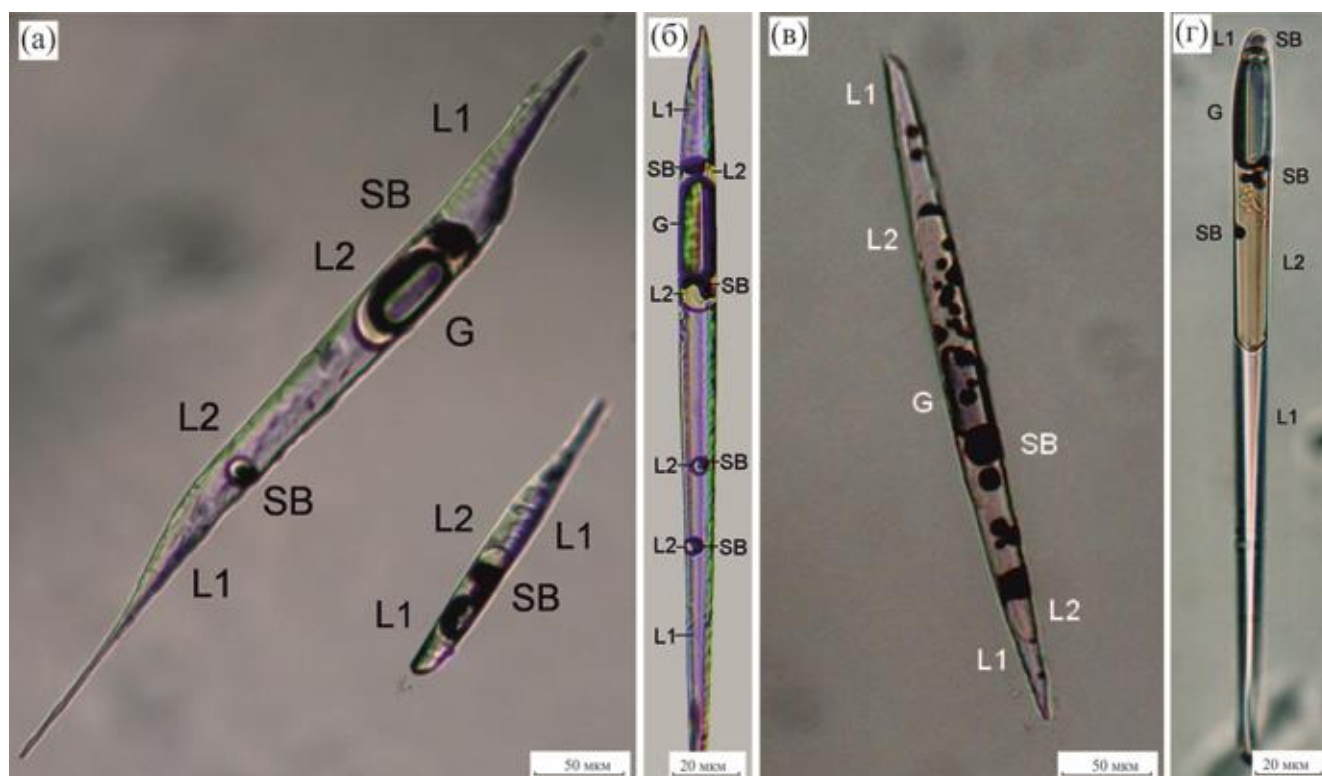
*Условия формирования включений: водный раствор – 10 мас. %  $\text{NaHCO}_3$  + 0,2 об. % нефти, температура - 320/340°C, давление - 30 МПа, продолжительность опыта - 60 дней.*



**Рис. 8. Фото флюидных включений с фазовым составом от двухфазного  $L1 > G$  до четырехфазного  $L1 > G \geq L2 > SB$ , сформированных в наросшем слое кварца вблизи его границы с затравкой или на некотором удалении от нее**

*Включения образованы при взаимодействии битуминозных пород баженовской свиты (а, б) и доманиковых отложений (в) с гидротермальными растворами. Условия образования включения: температура - 320/340°C, давление - 30 Мпа.*

Формирование включений второго типа происходило в нарощем слое новообразованного кварца, как правило, вблизи границы его с затравочным стержнем. Реже их фиксировали в более поздних зонах роста базисного пинакоида {с} и положительной тригональной призмы {+а}, и совсем редко – в секторах роста положительной дипирамиды {+s}, основных ромбоэдров {г} и {z} и гексагональной призмы {m}. Включения в основном имеют удлиненную конусовидную, трубчатую форму (рис. 9).

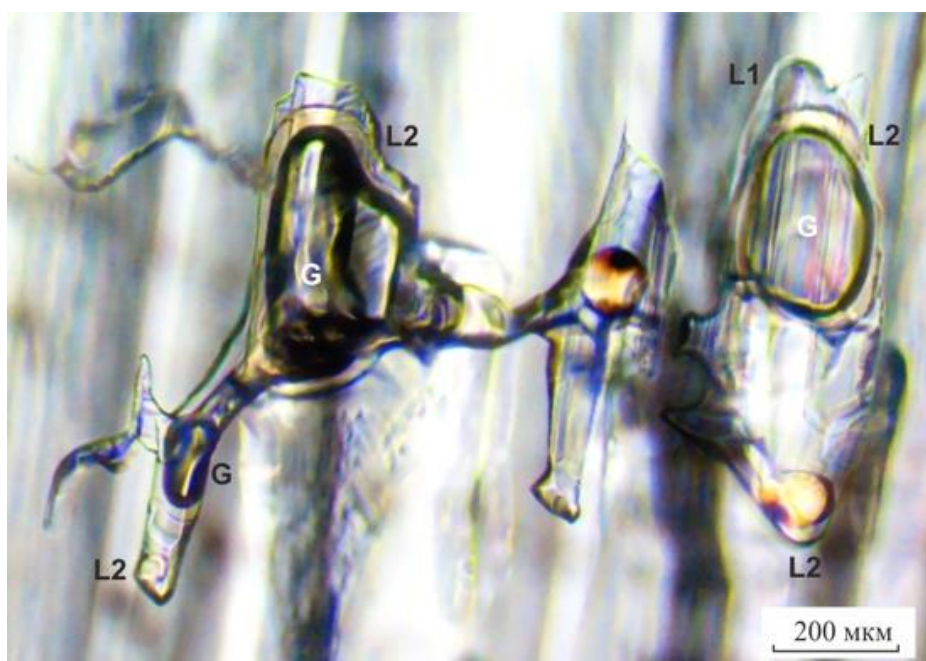


**Рис. 9. Фото водно-углеводородных включений второго типа с фазовым составом  $L1 > G \geq L2 > SB$  (а, б), и  $L2 \geq SB > G > L1$  (в),  $L1 \geq L2 > G > SB$  (г), образованных при взаимодействии гидротермальных растворов с горючими сланцами Кашпирского (а, б, в) и Ленинградского месторождений (г)**

Однако в более поздних зонах роста начинают преобладать включения неправильной, усложненной формы (рис. 10а, б). Размеры их, как правило, крупнее включений первого типа. Фазовый состав и объемные соотношения фаз включений второго типа существенно отличаются от включений первого типа.

Обычно это четырехфазные включения с отчетливо различимыми фазами водного раствора (L1), газа (G), в основном метана, жидких УВ (L2) и твердых битумов (SB) с объемными соотношениями фаз  $L1 \geq G \gg L2 > SB$ . Обращает на себя внимание тот факт, что во включениях, сформированных в суб- и сверхкритических флюидах, доля жидких УВ возрастает, а твердых битумов – падает. Однако в сингенетичных включениях реальные соотношения указанных фаз также подвержены изменениям, хотя и не таким существенным,

как в более ранних включениях в затравочных стержнях. Тем не менее, эти данные указывают на гетерогенное состояние флюидов, во всяком случае включений (то есть захваченного флюида), образованных при температурах ниже 320°C и давлении насыщенного пара. Фаза жидких УВ появляется во флюидных включениях во всех случаях, когда в исходных породах обнаруживаются битуминозное вещество. Более того, даже когда доля битумоидов в породе составляет сотые и тысячные мас. %, и во флюидных включениях в обычном свете под микроскопом наблюдаются только две фазы – водная и газовая, просмотр этих же включений в УФ свете всегда устанавливает в тех же включениях присутствие жидких УВ (рис. 11а, б).



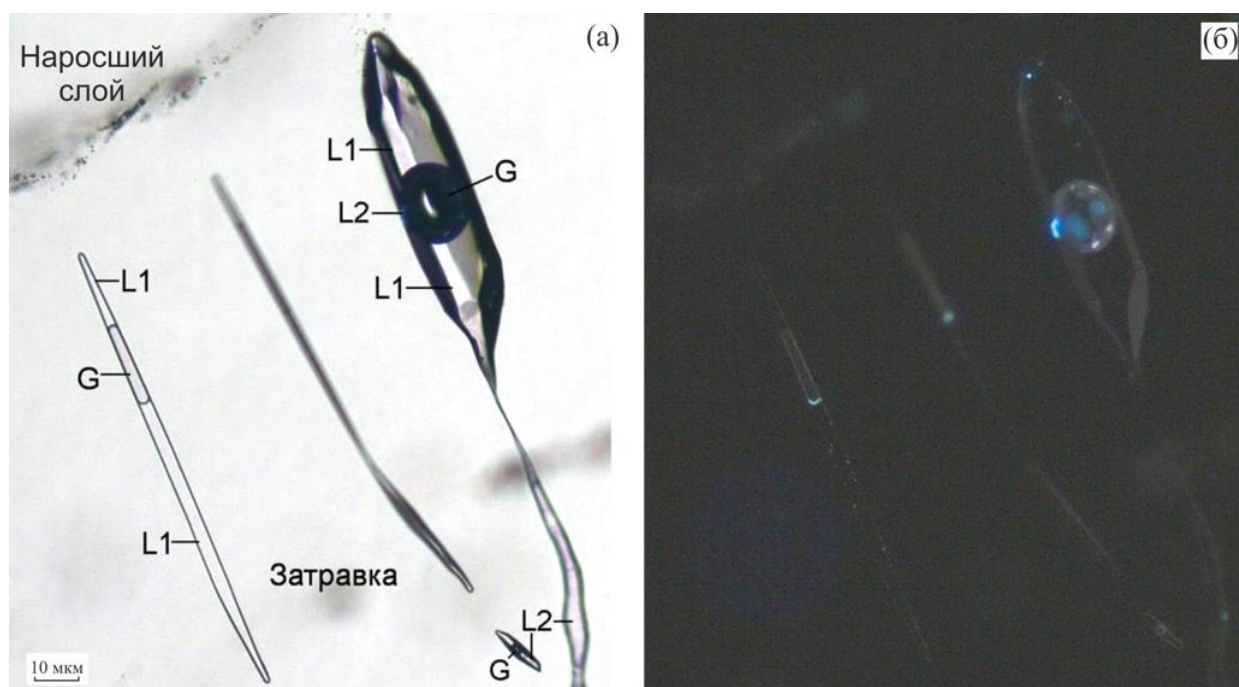
**Рис. 10. Фото многофазных водно-углеводородных включений сложной морфологии и состава от  $L1>G>L2>SB$  до  $L1>G\geq L2>L3>>SB$ , образованных при температурах 450–500°C и давлениях 100 МПа с долей нефти в водно-нефтяной смеси до 35 об. %**

*Явления мнимой гомогенизации в водно-углеводородных включениях при их нагревании и охлаждении.* Поведение, фазовый состав и состояния наиболее характерных флюидных включений обоих типов изучены микротермометрическим методом до температур 400°C при давлении до 90 МПа в комплексе с Фурье-ИК спектроскопией и микроскопией с обычным и УФ-освещением.

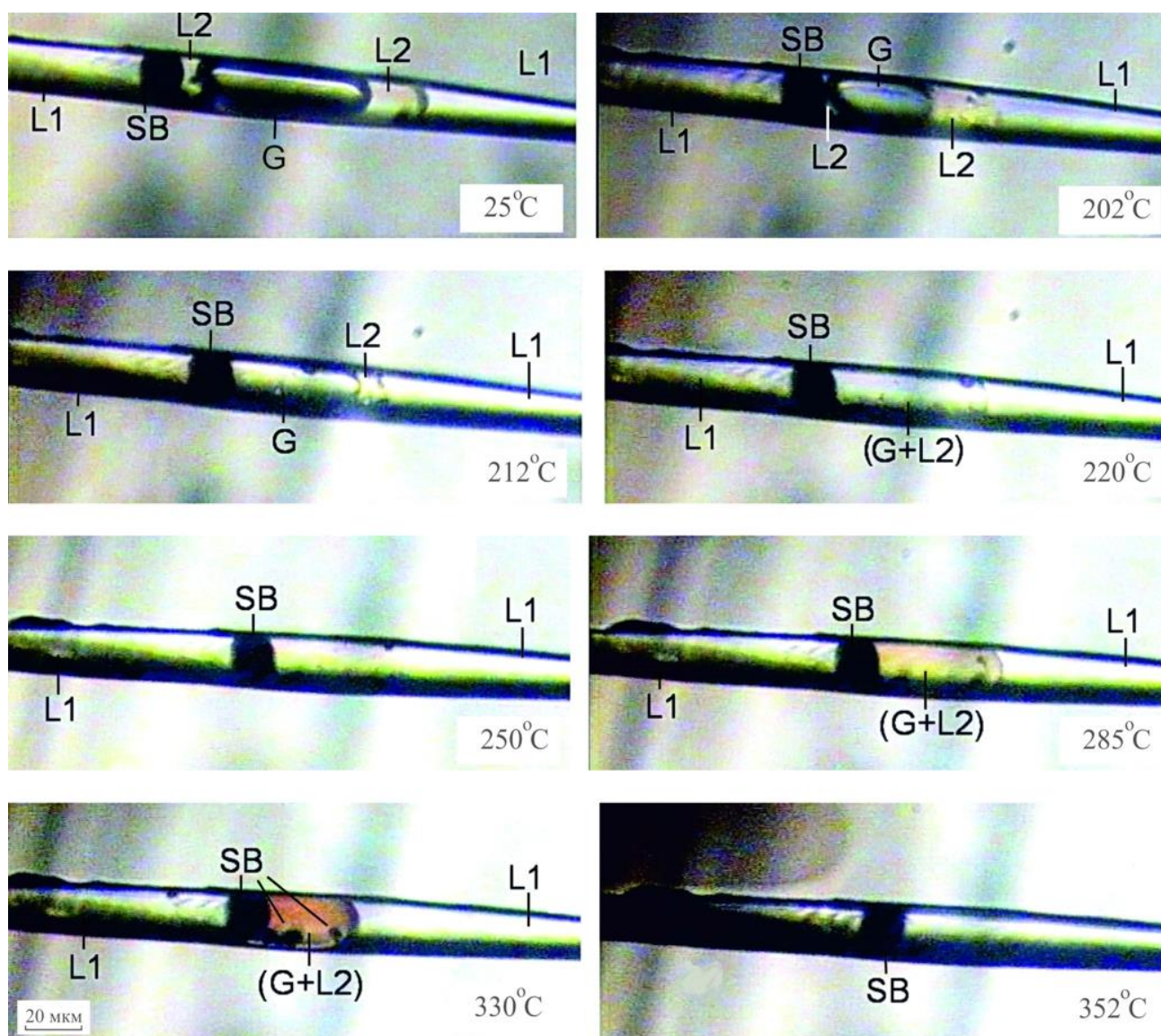
*Включения первого типа.* Такие включения, как отмечено выше, сосредоточены в затравочных стержнях. Нередко в них наблюдаются четырехфазные включения с объемными соотношениями фаз  $L1>G\geq L2>SB$ , где  $L1/G \approx 4$ ,  $L1/L2 \approx 12$  и  $L1/SB \approx 18$ . При нагревании до 100°C фазовый состав и состояния их сохраняются практически без изменений (рис. 12).



Границы раздела между всеми фазами четкие. В выбранном для микротермометрических исследований включении в диапазоне 110–200°C объем газовой фазы (G) резко понизился на 8%. При этом выше 210°C начал уменьшаться объем фазы жидких УВ (L2), а фазы G, наоборот – быстро возрастать. Полное исчезновение фазы L2 произошло при 220°C за счет растворении ее в фазе G. Этот эпизод сопровождался выделением многочисленных, быстро исчезающих газовых пузырьков. Возникшая новая фаза, обозначенная как (G+L2), окрашена в бледно-желтый цвет и имеет четкую границу с водной фазой (L1). При повышении до 250°C граница между фазами L1 и (G+L2), постепенно бледнея, полностью исчезает. Визуально это очень похоже на достижение гомогенизации раствора. Однако при дальнейшем нагреве до 270°C эта граница вновь появилась на том же участке, на котором она исчезла. В локальном Фурье-ИК спектре включения, где размещалась водная фаза L1, присутствуют только полосы поглощения молекулярной воды. Но на участке, где находилась якобы исчезнувшая фаза (G+L2), отчетливо видны полосы поглощения вблизи 2972, 2949 и 2887 см<sup>-1</sup>, характерные для сырой нефти (рис. 13а, б, в). Дальнейшее повышение температуры до 330°C привело к окрашиванию этого участка включения в желтый цвет с оранжевым оттенком. Одновременно с этим при 350°C произошло уменьшение объема фазы (G+L2) до 30% ее первоначального объема. При 352°C включение взорвалось (см. рис. 12).



**Рис. 11. Фото выявления присутствия жидких углеводородов, не видимых в двухфазных включениях (L1>G) в обычном и поляризованном свете (а), с помощью люминесцентной микроскопии по появлению в газовой фазе и на границе ее с водной фазой отчетливой флуоресценции в ультрафиолетовом свете**



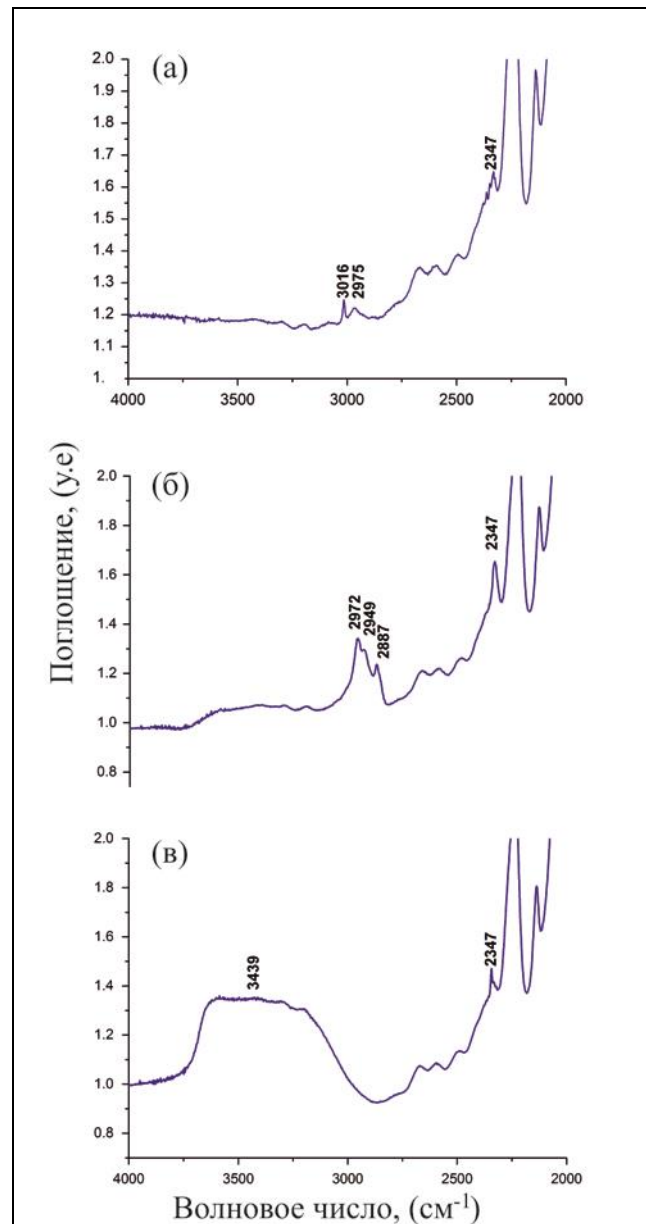
**Рис. 12. Фрагмент термограммы водно-углеводородного включения с соотношением фаз  $L1 > G > L2 > SB$**

*Во включении при нагревании проявляется мнимая гомогенизация. Включение образовано при взаимодействии горючих сланцев Каширского месторождения с гидротермальными растворами. Температура - 350/380°C, давление ~ 120 МПа, продолжительность опыта - 40 сут.*

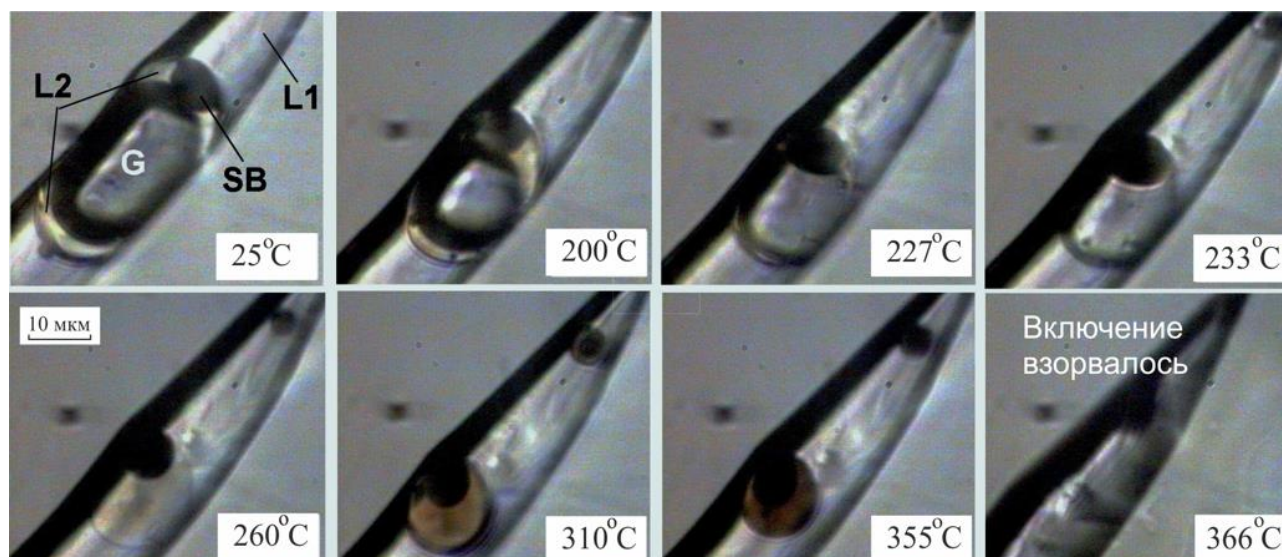
В других, аналогичных по составу включениях, на участках исчезнувшей фазы жидких УВ при просмотре их в УФ свете появилась интенсивная флуоресценция, в то время как в обычном и поляризованном свете никаких признаков присутствия жидких УВ не отмечалось. Исчезновение границы между водной (L1) и углеводородной (G+L2) фазами при 250°C, по мнению авторов, связано не с реальной гомогенизацией флюида, а является следствием выравнивания плотностей и показателей преломления указанных жидких фаз в процессе нагревания включения.

Характер поведения следующего включения с аналогичными объемными соотношениями фаз близок к рассмотренному выше (рис. 14). Однако полного исчезновения границы между газовой и водной фазами здесь не зафиксировано, хотя при температуре

260°C граница между ними стала едва различимой. При дальнейшем повышении температуры газовая фаза, уменьшаясь в объеме, вновь приобрела желтый цвет, который при увеличении температуры изменился на яркий желто-оранжевый. Затем при 366°C включение взорвалось.



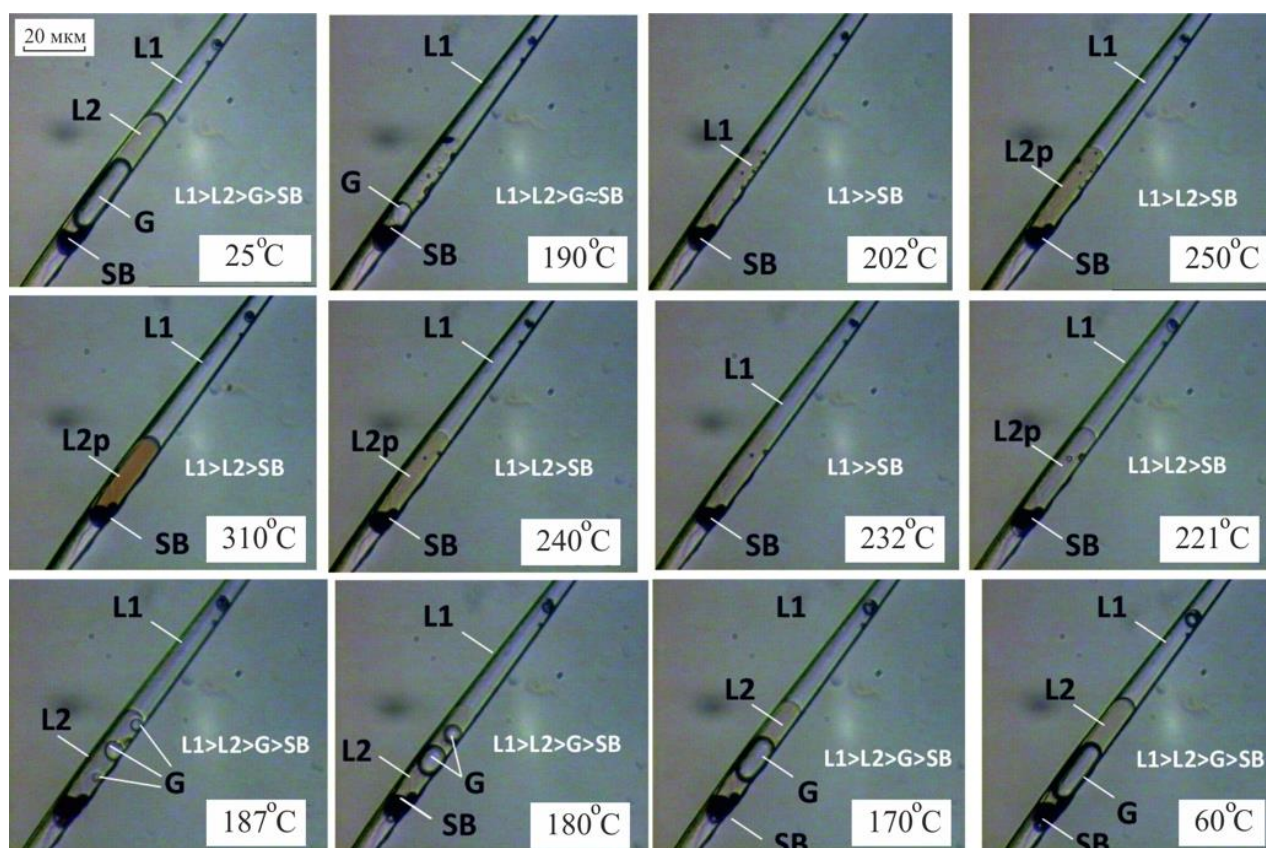
**Рис. 13. Диаграммы локальных ИК-спектров поглощения водно-углеводородного включения, показанного на рис. 12, образованного в кристалле кварца, выращенном при взаимодействии битуминозных аргиллитов с гидротермальными растворами**  
 (а) – участок, примыкающий к внутренней границе газового пузырька *G* с фазой, не отличимой в обычном свете от фазы водного раствора *L1*. Полосы поглощения вблизи 3016 и 2975  $\text{см}^{-1}$  указывают на присутствие в газовой фазе метана и растворенных в нем жидких УВ; (б) – участок жидкой фазы, которая размещается вблизи внешней границы газового пузырька (*G*) и наблюдается благодаря интенсивной флюоресценции в УФ свете. Полосы поглощения вблизи 2972, 2949 и 2887  $\text{см}^{-1}$  позволяют отнести ее к жидким УВ; (в) – участок размещения водной фазы (широкая полоса поглощения с максимумом вблизи 3439  $\text{см}^{-1}$ ). В спектрах всех фаз отмечается полоса поглощения вблизи 2347  $\text{см}^{-1}$ , обусловленная присутствием во включении  $\text{CO}_2$ .



**Рис. 14. Термограмма водо-углеводородного включения** (аналогичного показанного на рис. 12) *Однако полное исчезновение границы между газовой и водной фазами не в этом включении не достигается.*

Разрушение флюидных включений в кварце начинается, как показано ранее [Наумов, Балицкий, Хетчиков, 1966], когда давление внутри включений поднимается до 80–90 МПа. Температура при этом должна составлять 320 и 360°C при плотности раствора  $\rho$  равной 0,8 и 0,6 г/см<sup>3</sup> соответственно. Поэтому при микротермометрическом изучении других водно-углеводородных включений температуру нагрева не поднимали выше 320°C. Это сохраняло включения от разрушения и позволяло проследить за их поведением не только при повышении, но и понижении температуры. Так, нагревание одного из четырехфазных включений с объемными соотношениями фаз  $L1 > G \geq L2 > SB$  привело вначале (при температуре 190°C) к исчезновению границы между фазами жидких УВ (L2) и водного раствора (L1) (рис. 15). Далее, при 202°C полностью исчезла фаза газовых УВ (G). Это создавало иллюзию полной гомогенизации раствора. Однако при внимательном рассмотрении включения видно, что участок с исчезнувшими фазами L2 и G имеет едва уловимый желтоватый оттенок. Предполагается, что в данном случае произошло растворение фазы G в фазе L2 с возникновением новой жидкой углеводородной фазы, обозначенной как (L2+G). И действительно при дальнейшем повышении температуры до 250°C интенсивность желтой окраски фазы (L2+G) начала возрастать с одновременным появлением границы ее с фазой L1. При 310°C фаза (L2+G) приобрела оранжевый оттенок. Объем ее при этом уменьшился примерно на 30%. В связи с угрозой разгерметизации включения при более высокой температуре нагрев его прекращен и заменен на охлаждение. Это вначале привело к потере фазой (L2+G) оранжевого оттенка, затем – к ее распаду при 187°C на составляющие фазы (L2 и G). При 60°C фазовый состав и объемные соотношения фаз во включении

ПОЛНОСТЬЮ ВОССТАНОВИЛИСЬ.

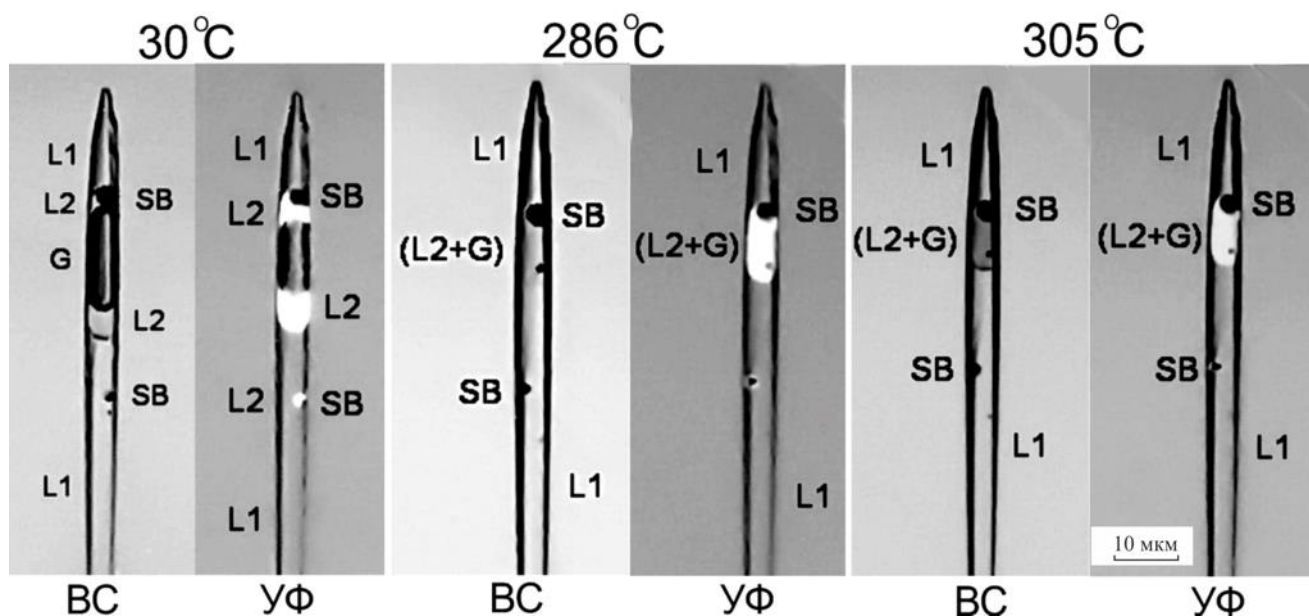


**Рис. 15. Термограмма многофазного водно-углеводородного включения в кварце, выращенном при взаимодействии горячих сланцев Кашпирского месторождения с гидротермальными растворами**

*Условия образования включения: раствор - 5 мас. %  $\text{NaHCO}_3$ , температура - 330/350°C, давление ~ 80 МПа, продолжительность опыта - 30 сут.*

Еще одно бесспорное доказательство того, что фаза жидких УВ не исчезает во включениях при достижении определенных температур (и соответствующих им давлений), а сохраняется в виде невидимой фазы, получено при одновременном наблюдении включений в термометрической камере в обычном и УФ свете. В частности, в отличие от наблюдаемого при нагревании в обычном свете исчезновения углеводородной фазы (L2+G) и наступления кажущейся гомогенизации, присутствие этой фазы во включении однозначно доказывается по яркой ее флюоресценции в УФ свете (рис. 16). На этом же участке в локальном Фурье-ИК спектре присутствуют полосы поглощения, типичные для жидких УВ.

В целом, все это свидетельствует о том, что при определенных температурах (и соответствующих им давлениях) исчезновение и появление во включениях жидких и газовых УВ может возникать не только в связи с реальной гомогенизацией флюида, но и при выравнивании плотности и показателей преломления двух и более жидких фаз за счет взаимного их растворения. Подобное явление названо авторами как *мнимая гомогенизация*.

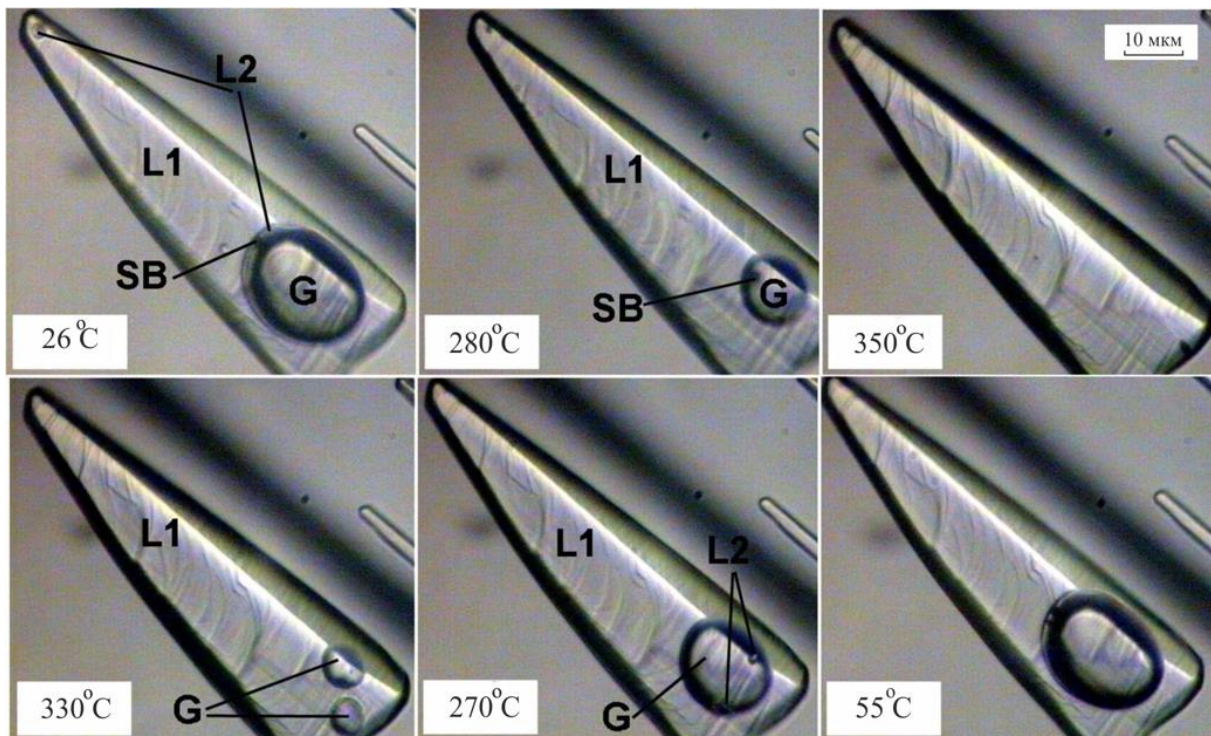


**Рис. 16. Фрагмент термограммы водно-углеводородного включения с соотношением фаз  $L1 > G > L2 > SB$ , достигающего при наблюдении в обычном (BC) свете «гомогенизации» при температуре  $286^{\circ}\text{C}$**

*Но это опровергается обнаружением присутствия во включении фазы жидких УВ ( $L2+G$ ) благодаря их яркой флюоресценции в УФ свете и дальнейшим (при  $305^{\circ}\text{C}$ ) явно гетерогенным состоянием флюида.*

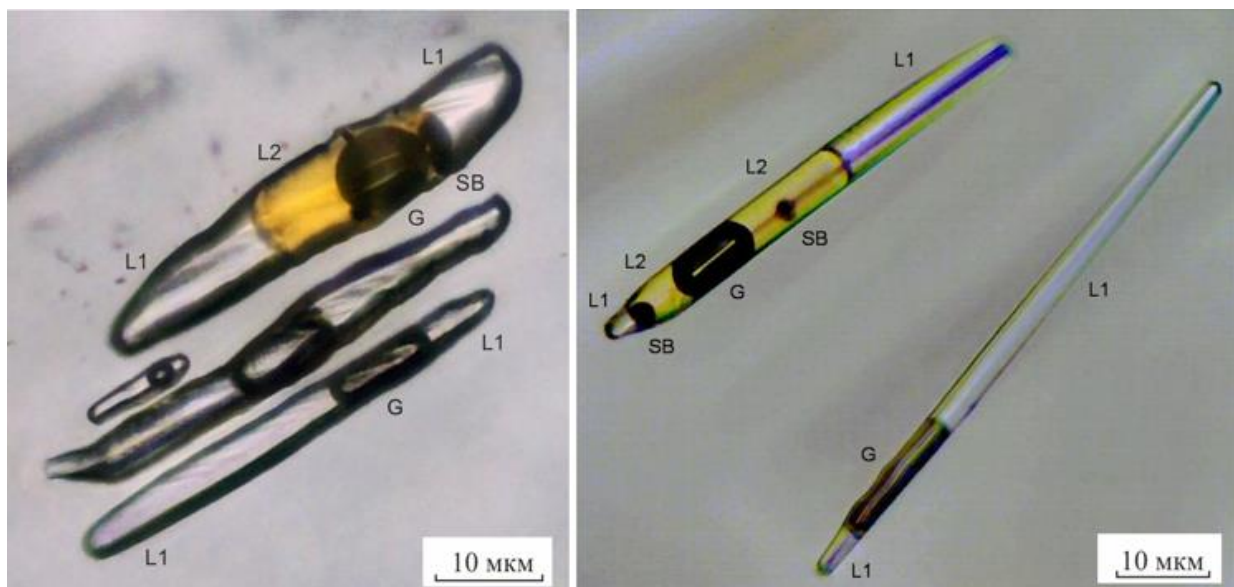
Важным и интересным с точки зрения генерирования и извлечения жидких и газовых УВ из горючих сланцев и других битуминозных пород является экспериментальное установление образования при  $180\text{--}220^{\circ}\text{C}$  и давлениях порядка  $10\text{--}20$  МПа гомогенных фаз ( $G+L2$ ) и ( $L2+G$ ). Различие их определяется преобладанием в исходном флюиде газовых, в основном метана, и жидких УВ. Гетерогенизация таких фаз с обособлением жидких и газовых УВ происходит при  $187\text{--}200^{\circ}\text{C}$ .

*Включения второго типа.* Поведение включений второго типа в процессе нагревания и охлаждения существенно проще, чем во включениях первого типа. Это демонстрируется в термограммах наиболее характерных включений в нарощем слое кристаллов кварца (рис. 17). В составе всех флюидных включений данного типа принимают участие водный раствор, газовые (в основном метан) и жидкие УВ. Объемные соотношения фаз подчиняются неравенству  $L1 > G \gg L2 \gg SB$ . Так же как во включениях первого типа, характер поведения флюидов во включениях при нагревании и охлаждении не меняется. Но абсолютные температуры появления и исчезновения газовых и жидких фаз УВ во включениях могут отличаться в десятки раз. Это указывает на гетерогенное состояние флюидов во время захвата включений (рис. 18).



**Рис. 17. Фото фазовых превращений в водно-углеводородном включении второго типа при нагревании от 26 до 350°C последующим охлаждением до 55°C**

*Условия опыта: раствор - 5 мас. %  $\text{NaHCO}_3$ , температура - 330/360°C, давление  $\approx 80$  МПа. Опыт с горючими сланцами Ленинградского месторождения. Вначале при 280°C во включении исчезает фаза L2, а затем при повышении температуры до 350°C и газовая фаза с переходом включения в гомогенное состояние. Гетерогенизация начинается с появления газовой фазы при понижении температуры до 330°C, и возникновением оторочки жидких УВ при 270°C. При 55°C фазовый состав и объемные соотношения фаз полностью восстанавливаются.*



**Рис. 18. Фото совместного нахождения двух- и четырехфазных включений состава  $L1>G$ ,  $L1>L2>G>SB$  и  $L2>L1>G>SB$  указывает на гетерогенное состояние флюида, в котором происходило формирование включений.**

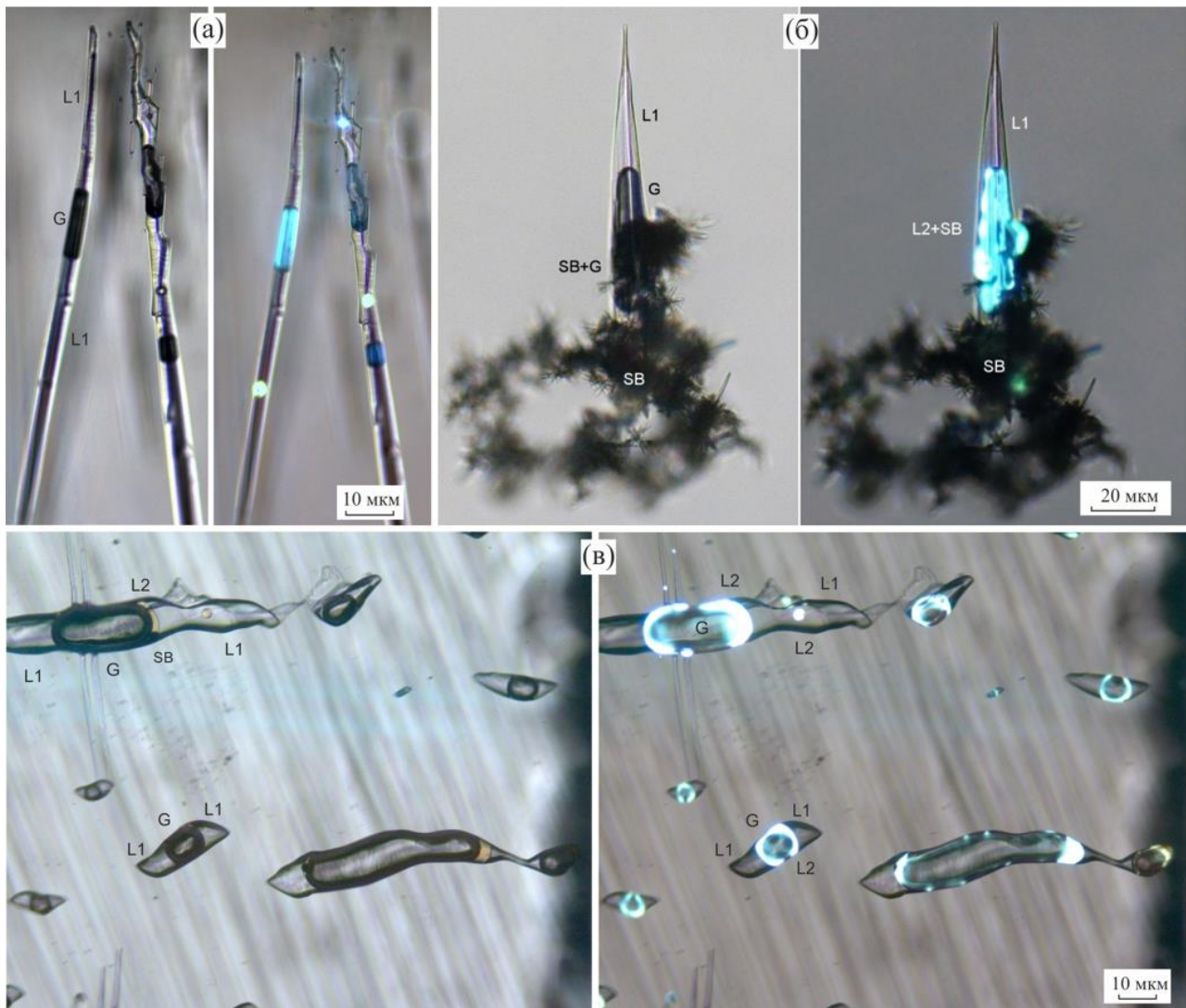
Особо следует отметить случаи скрытого нахождения во флюидных включениях жидких УВ при комнатной температуре. Такие включения наблюдали в кварце, выращенном

при взаимодействии битуминозных аргиллитов баженовской свиты и Центрального нефтегазового бассейна Франции с чистой водой и слабощелочными водными растворами при температурах от 280/310 до 420/450°C и давлениях от 10 до 120 МПа соответственно (через наклонную черточку указаны температуры верхней и нижней зон автоклава). Микроскопически присутствие жидких УВ во флюидных включениях, как правило, распознается по характерной желтой или желто-оранжевой окраске. Однако во многих включениях в кварце при их взаимодействии с битуминозными аргиллитами, жидкие УВ в обычном и поляризованном свете никак себя не обнаруживают. Но они, как показало изучение многочисленных включений, отчетливо фиксируются в УФ, комбинированном УФ и обычном свете благодаря весьма интенсивной флуоресценции на участке, либо примыкающем к границе раздела водной и газовой фаз, либо полностью охватывая газовую фазу, обычно представленную метаном (рис. 19а, б, в). Представляется вероятным, что в первом случае имеют место очень близкие значения плотности и показателей преломления нефти и водного раствора, а во втором случае имеет место присутствие во включении газоконденсатного УВ. Другим доказательством того, что наблюдаемая интенсивная флуоресценция вызвана присутствием именно жидких УВ, является появление в Фурье-ИК спектрах флуоресцирующих участков включений полос поглощения, обычных для сырой нефти. Кроме того, в Фурье-ИК спектрах газовой фазы таких включений наблюдаются полосы поглощения метана (вблизи  $3016\text{ см}^{-1}$ ) и углекислоты (вблизи  $2347\text{ см}^{-1}$ ). В остальной части включений за пределами фаз жидких и газовых УВ в Фурье-ИК наблюдается диффузная полоса в области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3400\text{ см}^{-1}$ , указывающая на водный состав остальной фазы (см. рис. 13). Массовый просмотр подобных включений в кварце, выращенном при взаимодействии суб- и сверхкритических флюидов с битуминозными аргиллитами, позволяет сделать вывод о широком развитии этого явления, которое ранее в литературе не отмечалось.

Кроме того, скрытое присутствие жидких УВ постоянно отмечается во включениях, сформированных в кварце, выращенном в суб- и сверхкритических водно-нефтяных смесях. В обычном и поляризованном свете в таких включениях часто наблюдаются водная и газовая, в основном метановая, фазы и твердые битумы. Последние, как правило, образуют мириады мельчайших (первые мкм) включений каплевидной формы в наиболее ранних зонах роста кварца (рис. 20а, б). Фазы жидких и газовых УВ в таких включениях отсутствуют. Но в поздних зонах роста этих же кристаллов в обычном и поляризованном свете наблюдаются существенно более крупные (до 50–70 мкм) двухфазные включения с водной (L1) и газовой (G) фазами (см. рис. 20а). При наблюдении в УФ свете видно, что газовая (метановая) фаза содержит конденсат жидких УВ (см. рис. 20б), обладающих ярким флуоресцентным



свечением. В Фурье-ИК спектрах тех же участков включений присутствуют полосы поглощения, типичные для сырой нефти.

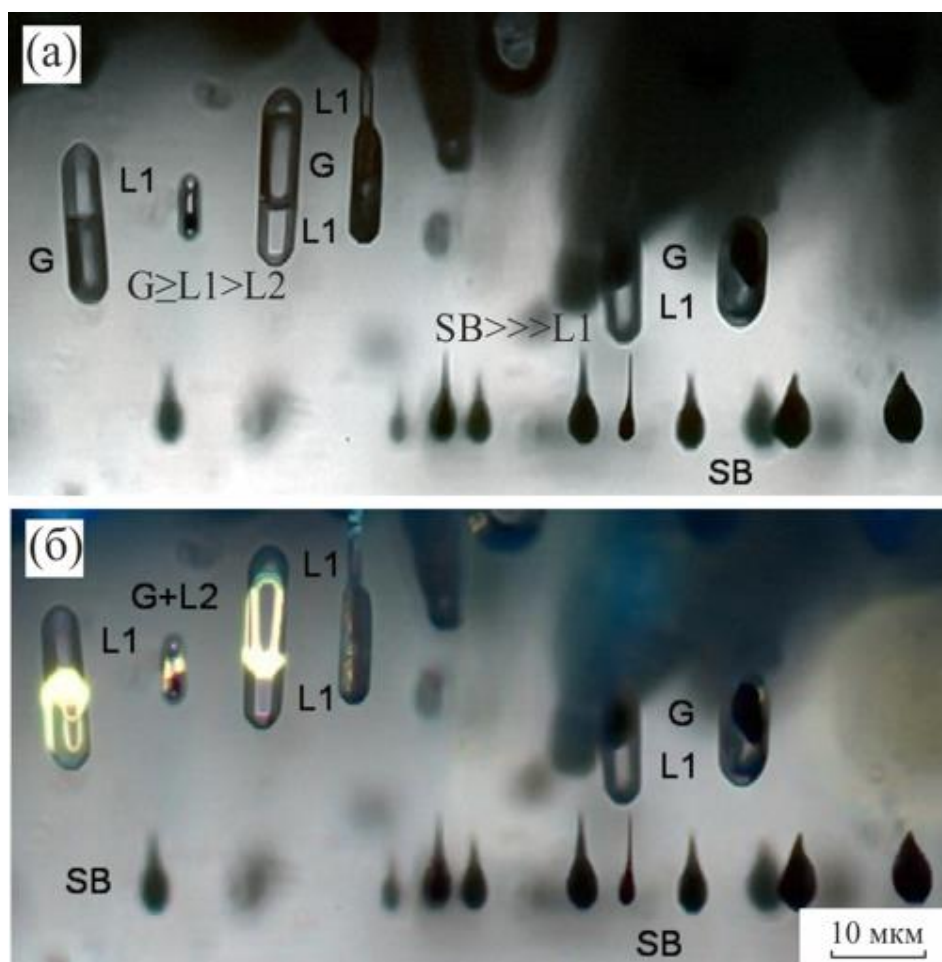


**Рис. 19. Фото водно-углеводородных включений в кварце, выращенном в растворе 3 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при температуре 360/390°C и давлении 90 МПа**

*В обычном и поляризованном свете жидкие УВ во многих флюидных включениях не фиксируются, но в УФ свете они отчетливо проявляются в виде оторочек на границе газовой (G) и водной (L1) фаз благодаря интенсивной флуоресценции.*

Также следует рассмотреть поведение включений с объемными соотношениями фаз  $L2 > L1 \geq G > L3 \gg SB$  (рис. 21а, б). Такие включения с преобладающей в 3–5 раз нефтеподобной жидкостью над всеми другими фазами часто обнаруживаются в кварце, образованном при взаимодействии гидротермальных растворов с горючими сланцами. Включения находятся в наросшем слое кварца на некотором удалении от затравки и являются более поздними по отношению к указанным выше трехфазным включениям. При нагревании включений в них вначале (до температур 200–220°C) растворяются жидкие капли фазы L3 в основной нефтеподобной фазе L2 (рис. 22). Затем при 260–280°C в этой же фазе растворяется газовый

пузырек (в основном метан). Включение переходит в двухфазное состояние с двумя жидкостями – нефтеподобной L2 и водной L1 с соотношением  $L2 > L1$ . Дальнейшее повышение температуры до 353–360°C приводит к полному растворению фазы L1 в нефтеподобной жидкости L2 с образованием гомогенного существенно углеводородного флюида. Доля растворенной в нем водной фазы достигает 15–20 об. %. При охлаждении включений в них в обратной последовательности полностью восстанавливаются первичный фазовый состав и объемные соотношения исходных фаз. Это указывает на быстрое установление во включениях равновесия и устойчивость их фазового состава.



**Рис. 20. Фото двух типов водно-углеводородных включений в кварце, выращенном в слабо щелочном растворе бикарбоната натрия при температуре 430/470°C и давлении  $\approx 120$  МПа. Более ранние зоны роста кварца содержат включения безводных твердых битумом – нижний ряд, более поздние двухфазные включения с водной и газовой фазой – верхний ряд. а – фото в обычном освещении, б – фото в УФ свете.**

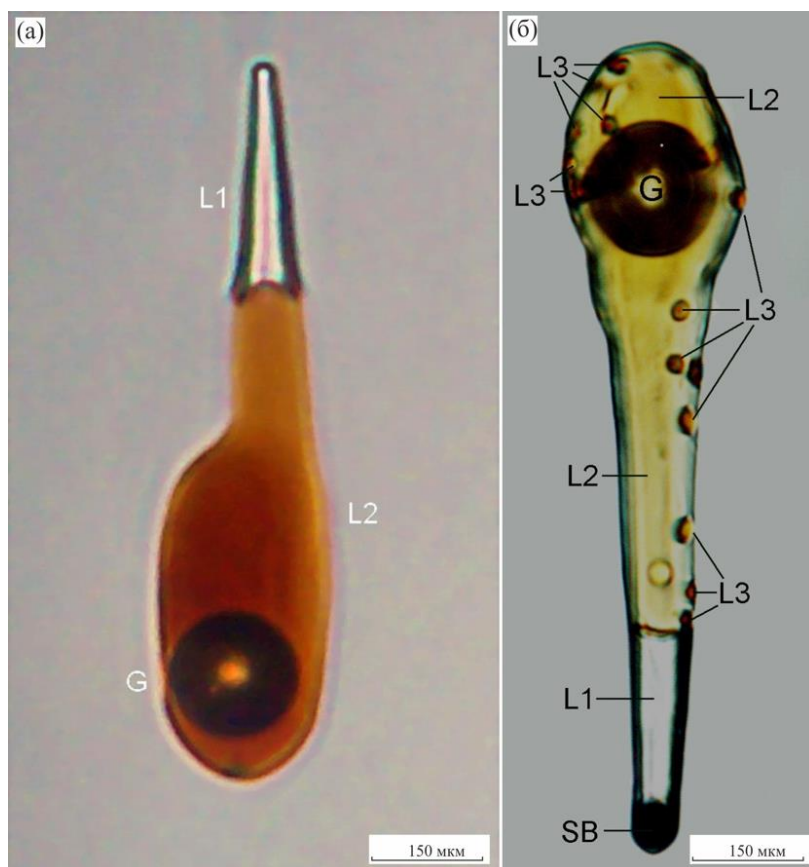


Рис. 21. Фото существенно нефтяных включений с фазовым составом  $L2 > G \geq L1$  (а) и  $L2 > G > L1 > L3 \gg SB$  (б) в кварце, выращенном при взаимодействии гидротермальных растворов с сырой нефтью (Татарстан) при температурах 280–310°C и давлении насыщенного пара

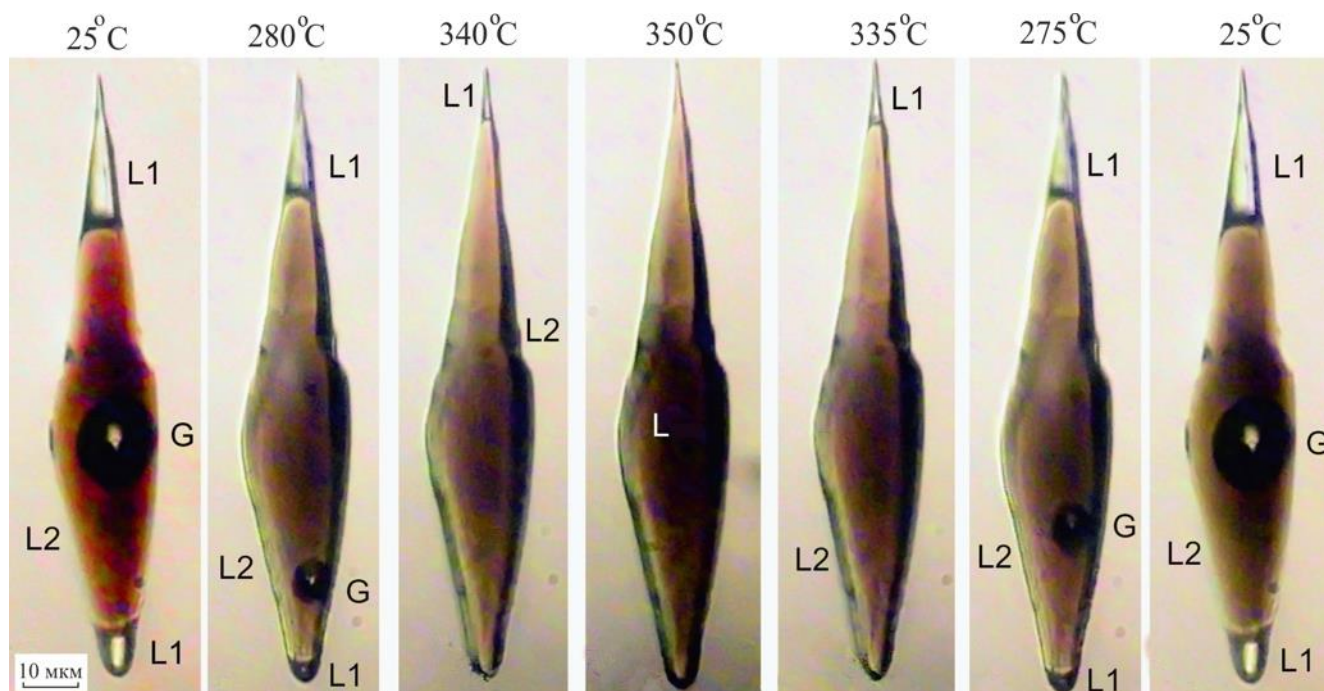


Рис. 22. Фото изменения фазового состояния первичного существенно нефтяного включения с объемным соотношением фаз  $L2 \gg L1 \geq G$  в процессе его кратковременного (1–1,5 ч) нагревания и охлаждения

Условия образования включения: водный раствор - 7,5 мас. %  $Na_2CO_3$  + 10 об. % нефти, температура - 280/310°C, давление  $\approx 12$  МПа.

**Фазовый состав и состояния синтетических водно-углеводородных включений в кварце, выращенном при взаимодействии сырой нефти с гидротермальными растворами**

*Включения в кварце, выращенном в относительно низкотемпературных условиях*

Подобные включения были сформированы в кварце, выращенном от слабо- до сильнощелочных растворов при температурах 240, 280 и 310°C и давлениях 5, 7 и 20 МПа соответственно. Доля нефти в исходных водно-нефтяных смесях - от 0,01 до 35 об. %. Скорости роста кристаллов составляли не более первых сотых долей миллиметров в день. Толщина выросшего слоя таких кристаллов, несмотря на продолжительное время роста (от 30 до 60 дней), не превышала 2–3 мм на одну сторону от затравки. В выросшем слое кристаллов в секторе роста грани базисного пинакоида с наблюдались весьма мелкие (первые микрометры) флюидные включения спонтанного зарождения. В затравочных стержнях тех же кристаллов отмечались многочисленные трубчатые и игольчатые включения, образованные в каналах травления ростовых дислокаций (см. рис. 5). При доле нефти в исходных водно-нефтяных смесях 0,01 и 0,1 об. % включения при комнатной температуре преимущественно двухфазными и состояли из бесцветной жидкой фазы (L1) и газового пузырька (G). Изредка среди них наблюдались трехфазные включения за счет появления в фазе L1 очень мелких (первые мкм) капель жёлто-оранжевого цвета (L2). С увеличением в исходных смесях доли нефти до первых и более об. % количество и размеры капель фазы L2 во включениях возрастали, нередко занимая до 40% их объема (рис. 23). Локальные ИК-спектры отдельных фаз во включениях позволили идентифицировать жидкую бесцветную фазу L1 как водный раствор. Фаза желтого цвета L2 представлена жидкими УВ, близкими по ИК-спектрам и флуоресцентному свечению к исходной нефти. В газовом пузырьке G пары воды и жидких УВ в локальных ИК-спектрах не проявляются из-за чрезвычайно низкого парциального давления: при раздавливании включения в глицерине газовый пузырек не изменялся в объеме. В обобщенном виде соотношения различных фаз во флюидных включениях в кварце, выращенных при указанных ТР-условиях, могут быть выражены в виде неравенств:  $L1 > G$ ,  $L1 > G \gg L2$ ,  $L1 \geq L2 > G$  и  $L2 \geq L1 > G$ . Включения с различными объемными соотношениями фаз часто наблюдаются в одних и тех же зонах роста кристаллов (см. рис. 23). Это однозначно указывает на гетерогенное состояние водно-углеводородных включений во время их захвата. При нагревании в микротермокамере двухфазных газовой-жидких включений с соотношением фаз  $L1 > G$ , гомогенизация достигалась при температурах, близких к температурам роста кварца. В трехфазных включениях с суммарной долей капель жидких УВ в водной фазе не более первых десятых об. %, капли исчезали (растворялись) при 230–245°C, а температуры полной гомогенизации

практически не отличались от температур гомогенизации включений, не содержащих нефть. Включения с долей жидких УВ в водной фазе более 3–4 об. % характеризуются при нагревании иным поведением. Вначале в них исчезал газовый пузырек, и они переходили в жидкое двухфазное состояние с соотношением фаз  $L1 > L2$  (рис. 24). При кратковременном (60–90 мин) нагревании такое состояние включений прослеживалось до 354–405°C. Дальнейшее повышение температуры приводило, как правило, к потере герметичности включений в результате растрескивания. Тем не менее, даже во включениях, содержащих до 80–90 об. % жидких УВ, гомогенное состояние удавалось достичь в очень мелких включениях при 355–360°C без нарушения их герметичности.

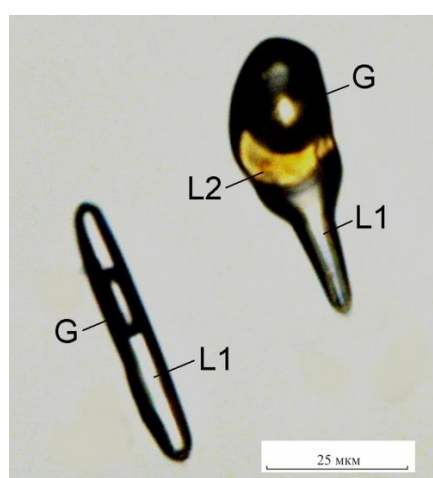


Рис. 23. Фото включений в кварце с фазовыми составами  $L1 > G$  и  $L1 \geq L2 > G$ , образованные в одной и той же зоне роста при температуре 280/310°C и давлении  $\approx 12$  МПа

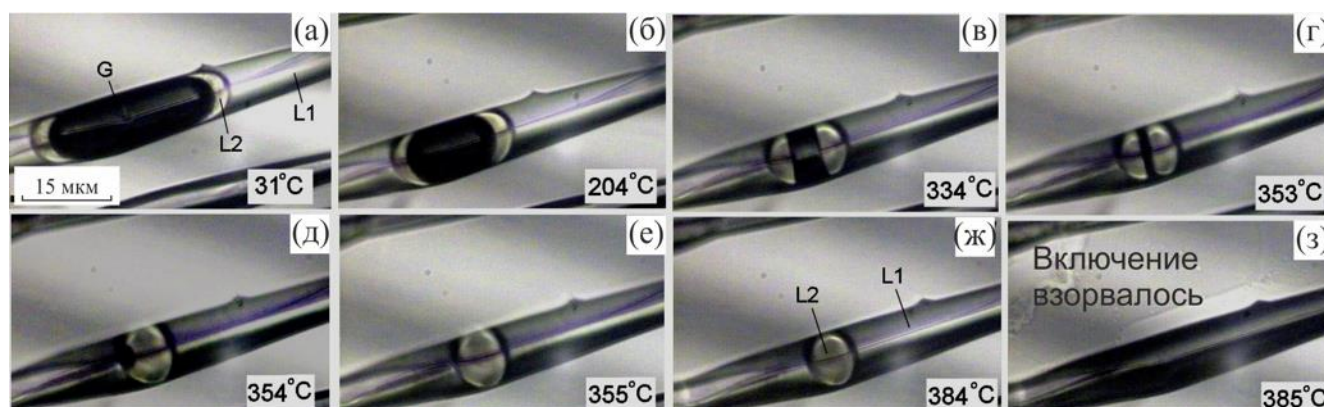


Рис. 24. Термограмма водно-углеводородного включения в кварце, демонстрирующая отсутствие крекинга нефти при ее кратковременном (1,5–2,5 ч) нагревании, вплоть до разрушения (декрепитации) при достижении давления 80–90 МПа, при котором начинается активное разрушение стенок включений в кварце [Наумов, Балицкий, Хетчиков, 1966]

Сопоставление хроматограмм нефти до и после опытов, проведенных при температурах ниже 300°C, никаких различий в составе и соотношении исходной и остаточной нефти не выявило. Присутствия метана и твердых битумов во включениях также

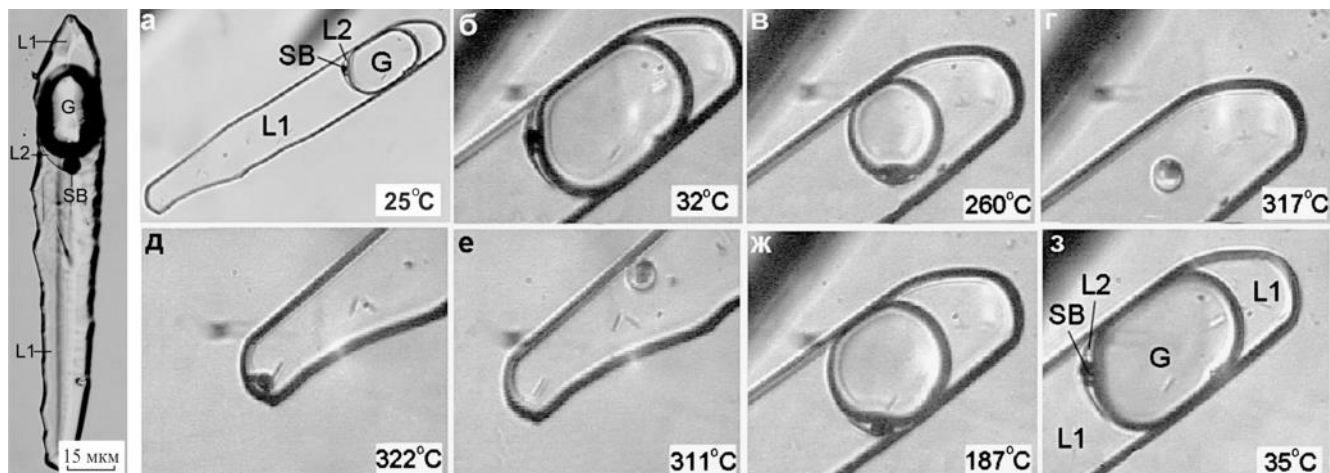
не отмечалось. Все это подтвердило известные экспериментальные данные других исследователей о том, что сырая нефть до 300°C и давлений насыщенного пара сохраняет устойчивость и не подвергается процессам крекинга ([Петров, 1984; Андреев и др., 1958; Самвелов, 1995] и др.).

**Включения в кварце, выращенном в среднетемпературных условиях.** В эту группу входят водно-углеводородные включения в кварце, выращенном при температурах 320 и 350°C и давлениях около 20 и 50 МПа соответственно. Доля нефти в исходных водно-нефтяных смесях составляла от 5 до 27 об. %

В отличие от кварца, выращенного в относительно низкотемпературных условиях, на поверхности кристаллов постоянно обнаруживаются выделения твердых битумов (рис. 25). В кристаллах присутствуют многочисленные водно-углеводородные включения, сосредоточенные в наиболее дефектном секторе роста базисного пинакоида *c* и в каналах травления ростовых дислокаций в затравочных кварцевых стержнях. При обычной температуре во включениях наблюдались трех- и четырехфазные включения с объемными соотношениями фаз  $L1 \geq G \gg L2$  и  $L1 \geq G \gg L2 > SB$ . Так же как во включениях в низкотемпературном кварце фазы *L1* и *L2* диагностированы как водный раствор и жидкие УВ соответственно. В газовом пузырьке, в отличие от включений в низкотемпературном кварце, постоянно присутствуют газообразные УВ, в основном метан, и в значительно меньшем количестве пропан. В четырехфазных включениях добавляются твердые битумы *SB* черного цвета, образующие сферические выделения в оторочке и каплях жидких УВ. Эти выделения аморфны и полностью растворяются в хлороформе и сероуглероде, позволяя отнести их к асфальтам.

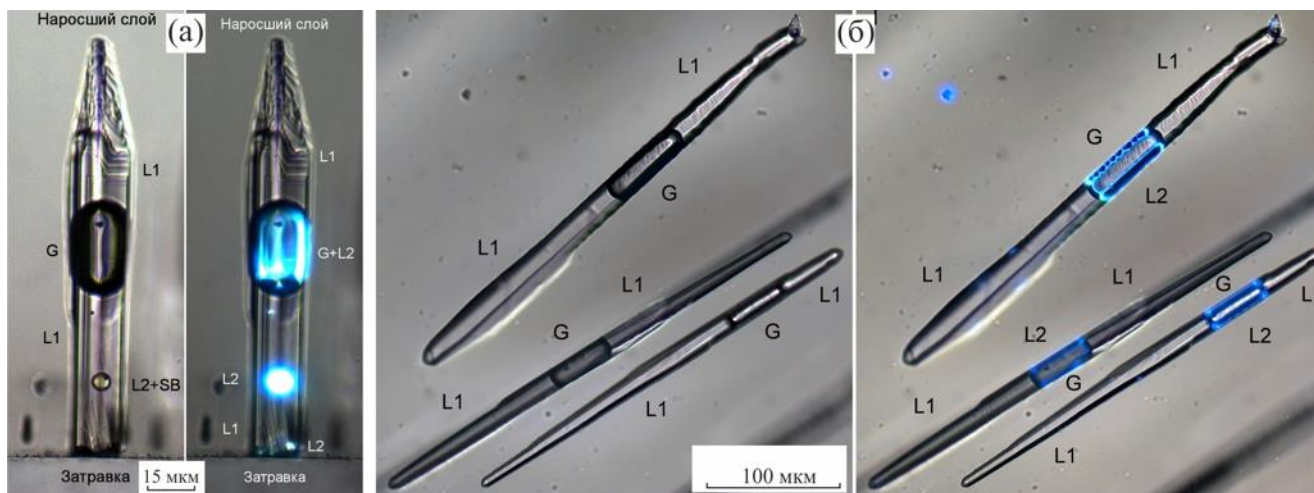
Ранее среди флюидных включений в кварце, выращенном в среднетемпературных условиях, наблюдались типичные двухфазные включения с водной и газовой фазами типа  $L1 > G$ . Однако все они после наблюдений под УФ светом переведены в категорию трехфазных включений. Оказалось, что в этих включениях на границе водного раствора и газовой фазы постоянно присутствует оторочка жидких УВ, не видимая под обычным и поляризованным светом, но проявляющаяся по характерному флуоресцентному свечению под УФ светом как фаза жидких УВ (рис. 26а, б).

В кварце, выращенном в водно-нефтяных смесях с долей нефти менее 5 об. %, все включения характеризуются одинаковыми объемными соотношениями фаз, указывающими на захват включений из гомогенного раствора. Это хорошо согласуется с данными по растворимости нефти в воде и водных растворах, составляющей при близких *TP*-условиях порядка 4 об. % [Price 1976; 1981].



**Рис. 25. Фото многофазного водно-углеводородного включения в кристалле кварца, выращенном при температурах 330/350°C и давлении 30 МПа в водных растворах 5 мас. % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с добавлением 4 об. % нефти (слева)**

*Изменение фазового состава и состояний водно-углеводородного включения показано в термограмме (справа). Объемные соотношения фаз при комнатной температуре L1>G>>L2>SB.*



**Рис. 26. Фото выявления жидких углеводородов (нефти), скрытых (растворенных) в газовой, в основном метановой, фазе (а, б, слева) при использовании ультрафиолетового освещения (а, б, справа)**

*Условия образования включений: раствор - 5 мас. % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 4 об. % нефти, температура - 330/350°C, давление - 30 МПа.*

Поведение, фазовый состав и состояния водно-углеводородных включений в кварце, выращенном в среднетемпературных условиях, существенно отличаются от включений в низкотемпературном кварце. Так, при нагревании четырехфазного включения с соотношением фаз  $L1 \geq G \gg L2 > SB$ , образованном в кварце, выращенном при  $350^\circ\text{C}$  и давлении около 20 МПа, вначале при  $120\text{--}200^\circ\text{C}$  наблюдали уменьшение толщины оторочки фазы жидких УВ на границе водной  $L1$  и газовой  $G$  фаз, сопровождаемое бурным кипением. При  $265^\circ\text{C}$  исчезла (растворилась) оторочка жидких УВ  $L2$  (см. рис. 25а-з). Дальнейшее повышение температуры до  $322^\circ\text{C}$  привело к исчезновению газового пузырька ( $G$ ) и переходу флюида в гомогенное состояние. Сферическое выделение твердых битумов  $SB$ , находившееся в оторочке  $L2$ , при этом никаких изменений не претерпело. Последующее понижение температуры до  $316^\circ\text{C}$  привело к гетерогенизации включения с появлением газового пузырька, а затем при  $233^\circ\text{C}$  появилась оторочка жидких УВ на границе водной и газовой фаз. При достижении комнатной температуры соотношения фаз и их расположение во включении полностью восстанавливались. Повторные нагревания и охлаждения включения полностью повторяли в нем поведение и изменение фазовых состояний.

Водно-углеводородные включения в других кристаллах кварца, выращенных в опытах этой серии, при нагревании и охлаждении ведут себя в аналогично. Однако температуры исчезновения и появления фаз  $L2$  и  $G$  при гомогенизации и гетерогенизации флюидов отличаются, как правило, в пределах от 10 до  $50^\circ\text{C}$ . Это связано с различным заполнением автоклавов и неодинаковой долей нефти в исходных растворах.

Хроматограммы остаточных после опытов жидких УВ свидетельствуют об увеличении в них на 5–10 об. % доли легких бензинокеросиновых фракций (рис. 27а, б). Это, с учетом метанизации нефти и сопутствующим образованием остаточных твердых битумов, указывает на то, что нефть в этих опытах подвержена процессам крекинга.

**Включения в кварце, выращенном в высокотемпературных условиях.** В этом подразделе приведена характеристика водно-углеводородных включений в кварце, выращенном при температурах 378, 386, 490 и  $670^\circ\text{C}$  и давлениях 40, 86, 100 и 150 МПа соответственно в слабо- и сильнощелочных растворах с долей нефти от 5 до 40 об. %. Кристаллы имеют наиболее дефектное строение. Поверхность их на многих участках покрыта тонким слоем твердых битумов. При комнатной температуре во включениях наблюдается от четырех до шести фаз. Среди них идентифицированы водный раствор ( $L1$ ), жидкие УВ ( $L2$ ,  $L3$  и  $L4$ ) и газовые УВ ( $G$ ), в основном метан, реже пропан и  $\text{CO}_2$ . Две новые углеводородные фазы  $L3$  и  $L4$  образуют тонкие оторочки по периферии выделений фазы  $L2$  с четкими границами раздела, отличаясь друг от друга интенсивностью и оттенками желтой окраски (рис. 28).



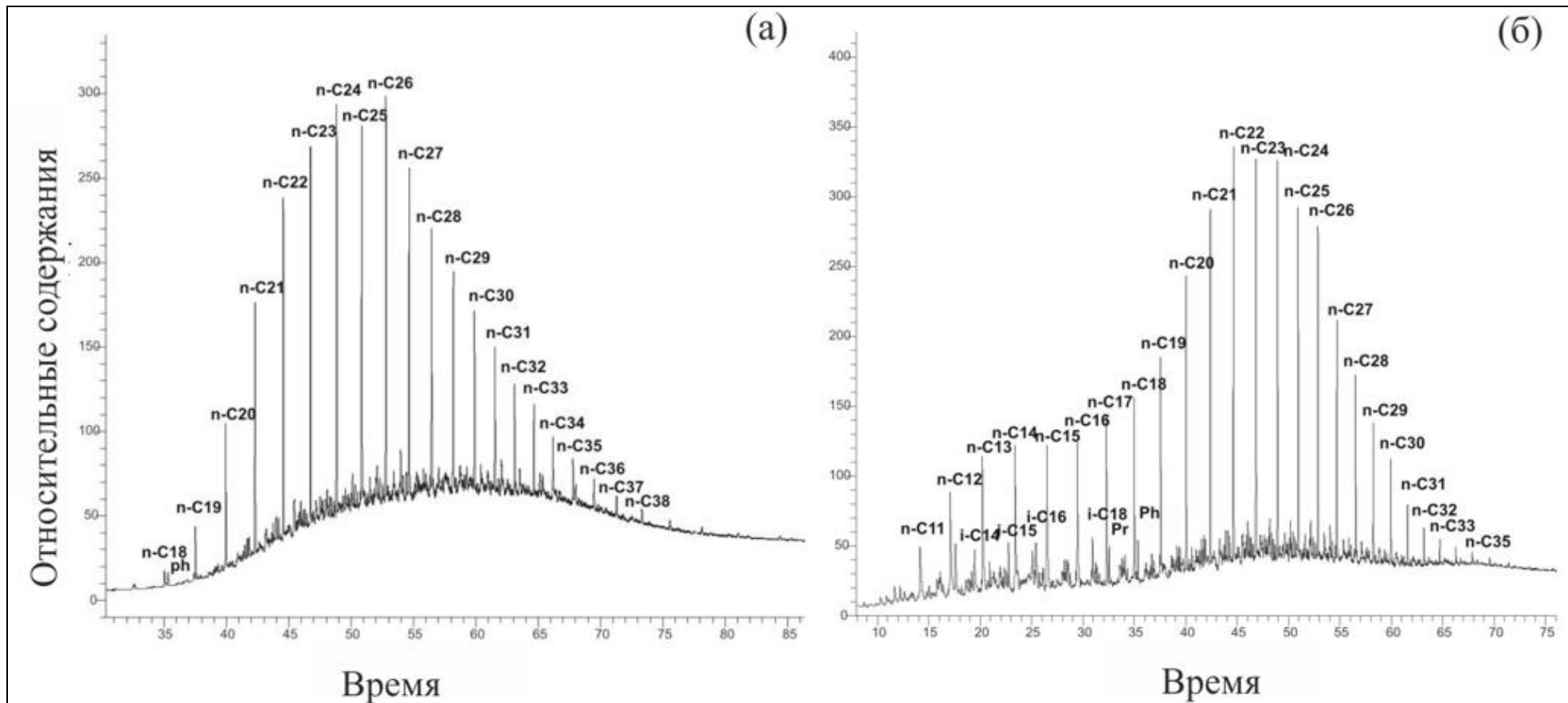
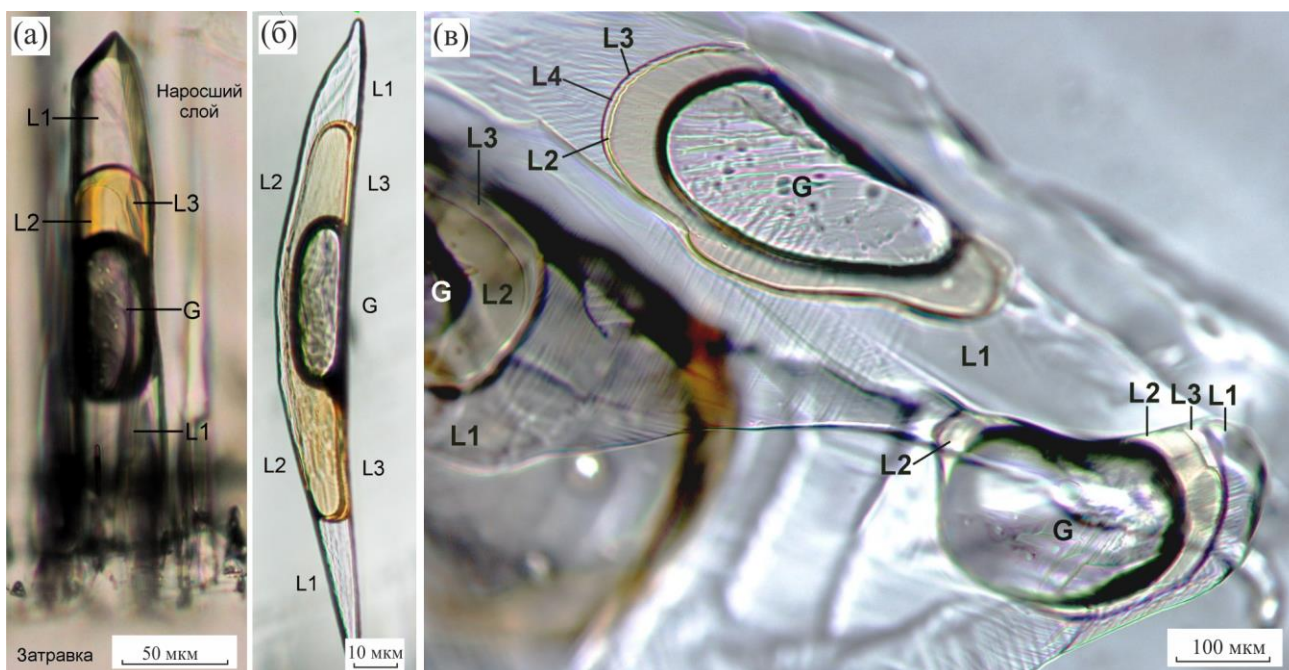


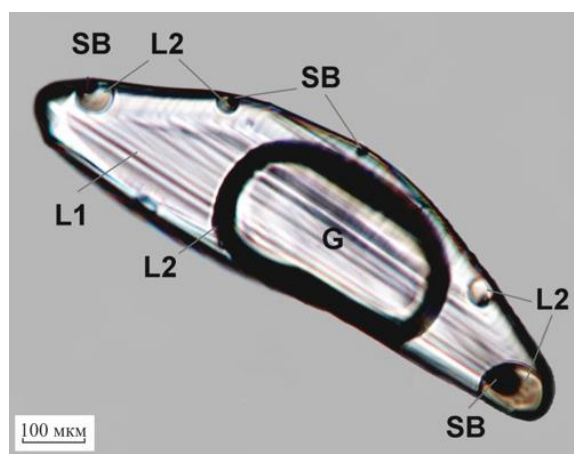
Рис. 27. Хроматограммы газойля, полученного при крекинге сырой нефти (а), и его изменение в процессе последующей гидротермальной обработки при температуре 350/380°C и давлении 90 МПа (б)



**Рис. 28. Фото многофазных высокотемпературных водно-углеводородных включений с расслоенной фазой жидких углеводородов (L2, L3, L4)**

*Твердые битумы присутствуют во включении в весьма малых количествах или вообще отсутствуют. Условия образования включений: состав раствора - 10 мас. %  $\text{NaHCO}_3$ , 370/400°C, 15 об. % нефти (а); 400/430°C, 25 об. % нефти (б); 500/520°C, 35 об. % нефти (в), давление – 120 МПа.*

В отдельных опытах при температурах 380/400°C, давлении 100 МПа и доли нефти в исходных растворах 15 об. % в оторочках и каплях жидких УВ включений наблюдаются выделения твердых битумов (SB) сферической и реже неправильной формы (рис. 29).



**Рис. 29. Фото водно-углеводородного включения, содержащее выделения твердых битумов (SB) сферической формы**

*Условия образования включения: состав раствора - 10 мас. %  $\text{NaHCO}_3$  + 15 об. % нефти, температура - 380/400°C, давление - 100 МПа.*

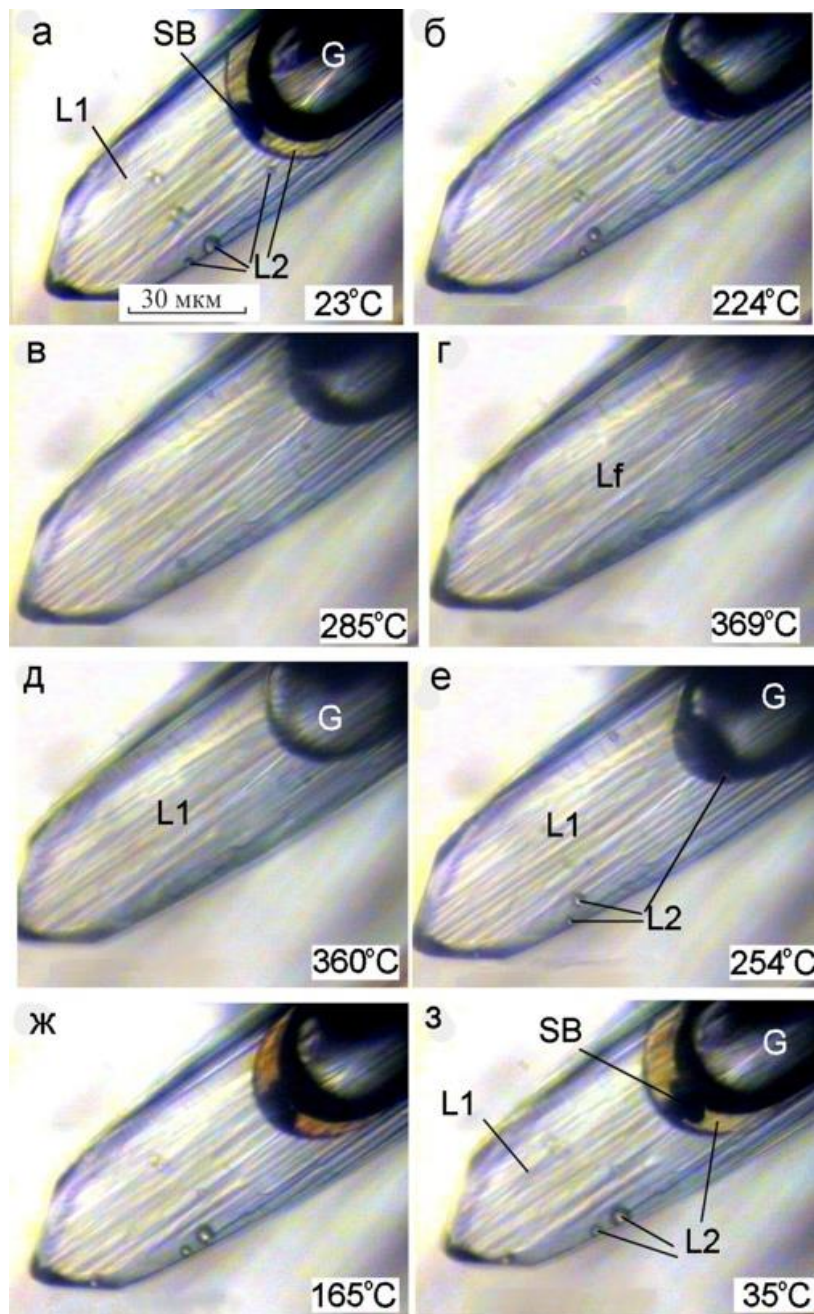
Замечено, что объемная доля жидких УВ во включениях вначале повышается с ростом *TP*-условий их формирования и увеличением доли нефти в исходных водно-углеводородных смесях. При температуре роста кварца 378°C она достигала 10–12 об. %; при 386°C

возрастала до 20 об. % и более, а при 490°C вновь уменьшилась до 8–12 об. %. В опытах при 670°C вся исходная нефть преобразуется в метан и графит. Все указанные фазы при комнатной температуре характеризуются объемными соотношениями:  $L1 \geq G > L2 \gg SB$ ,  $L1 \geq G > L2 \gg L3 > SB$  и  $L1 \geq G > L2 \gg L3 \gg L4 > SB$ .

Согласно хроматограммам, в составе жидких УВ, извлеченных после опытов из автоклавов, заметно (до 50–60 об. %) возрастает доля легких бензинокеросиновых фракций. Особенно наглядно это видно при сопоставлении хроматограмм исходных и остаточных (после опытов) тяжелых фракций нефти, например, газойля.

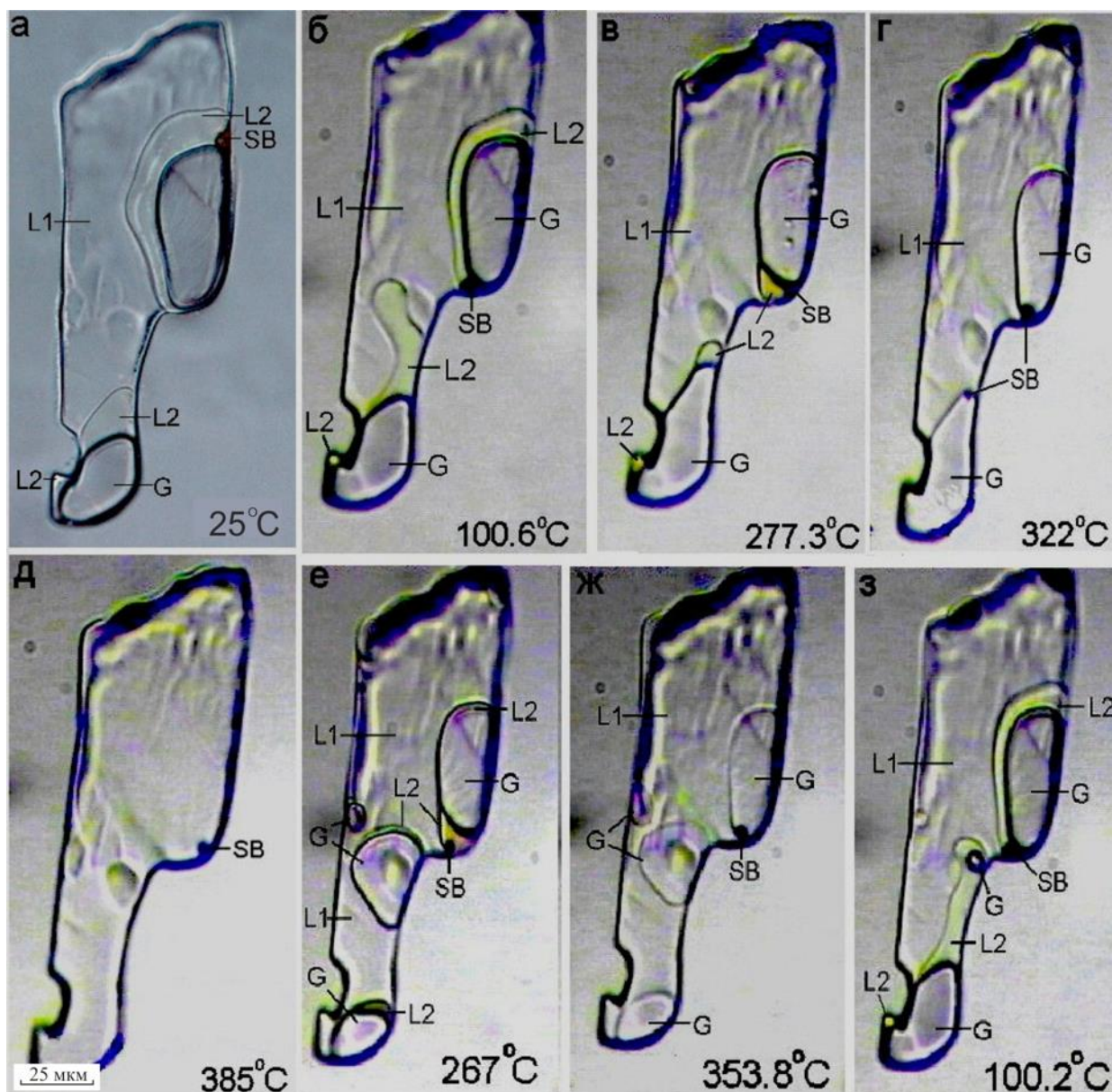
Поведение и фазовые состояния УВ во флюидных включениях в высокотемпературном кварце также изучены микротермометрическим методом. Выяснилось, что они довольно однообразны. При нагревании включений вначале при 280°C (в случае отсутствия фаз L3 и L4) исчезла оторочка жидких УВ (L2) на границе водной (L1) и газовой (G) фаз, а также отдельные капли фазы L2 в водном растворе. Это отчетливо видно на микротермограммах (рис. 30-32). В различных опытах во включениях исчезновение жидких УВ нередко сопровождалось их бурным кипением. После их исчезновения включения становились двухфазными газовой-жидкими. Газовые УВ, согласно данным локальной ИК-спектроскопии, представлены, так же как в среднетемпературных включениях, метаном и в меньшей мере пропаном. При дальнейшем повышении температуры до 369–385°C флюид переходил в гомогенное сверхкритическое состояние. Охлаждение включений до 363–382°C приводило к их гетерогенизации, вначале с обособлением водной и газовой фаз. Затем при 230–330°C на границе водного раствора и газовой фазы возникала оторочка жидких УВ, размеры которой увеличивались по мере дальнейшего охлаждения включения. Одновременно в водном растворе появлялись отдельные капли жидких УВ, практически на тех же участках, на которых они находились до исчезновения. Сферические выделения твердых битумов визуально не претерпели никаких изменений. Повторные нагревания и охлаждения включений неоднократно воспроизводили их поведение, фазовый состав и состояния.

В целом, приводимые в этом разделе данные однозначно свидетельствуют о том, что исходная нефть в ходе взаимодействия с гидротермальными растворами до 300°C и давлении до 20 МПа и выше не претерпевает никаких изменений, но при более высоких температурах начинает подвергаться процессам крекинга с образованием метана, легких нефтяных фракций и остаточных твердых битумов.



**Рис. 30. Термограмма водно-углеводородного включения в кварце**

Объемные соотношения фаз во включении:  $L1 > G > L2 > SB$ . В ходе многократного нагревания включения до  $380^{\circ}\text{C}$  в течение 1–1,5 ч до исчезновения (растворения) жидких и газовых УВ с переходом флюида в гомогенное состояние и обратимого их появления при охлаждении никаких изменений в температурах гомогенизации и гетерогенизации флюида, составе и объемных соотношениях фаз практически не обнаружено. Условия образования включений: состав раствора - 5 мас. %  $\text{NaHCO}_3$  + 10 об. % нефти, температура -  $490/500^{\circ}\text{C}$ , давление - 120 МПа.



**Рис. 31. Термограммы водно-углеводородного включения в кварце, подверженном повторной автоклавной обработке в чистой воде при температуре 380°C и давлении 150 МПа**

*Включение выдерживалось при указанных ТР-параметрах в течение 40 сут в гомогенном сверхкритическом состоянии. На термограмме видно, что в ходе охлаждения состав и объемные соотношения фаз во включении практически полностью восстановились. Это свидетельствует о прекращении крекинга при выдерживании гомогенного флюида в сверхкритическом состоянии. Условие образования включения: состав раствора - 5 мас. %  $\text{NaHCO}_3$  + 10 об. % нефти; температура - 490/500°C; давление - 120 МПа.*

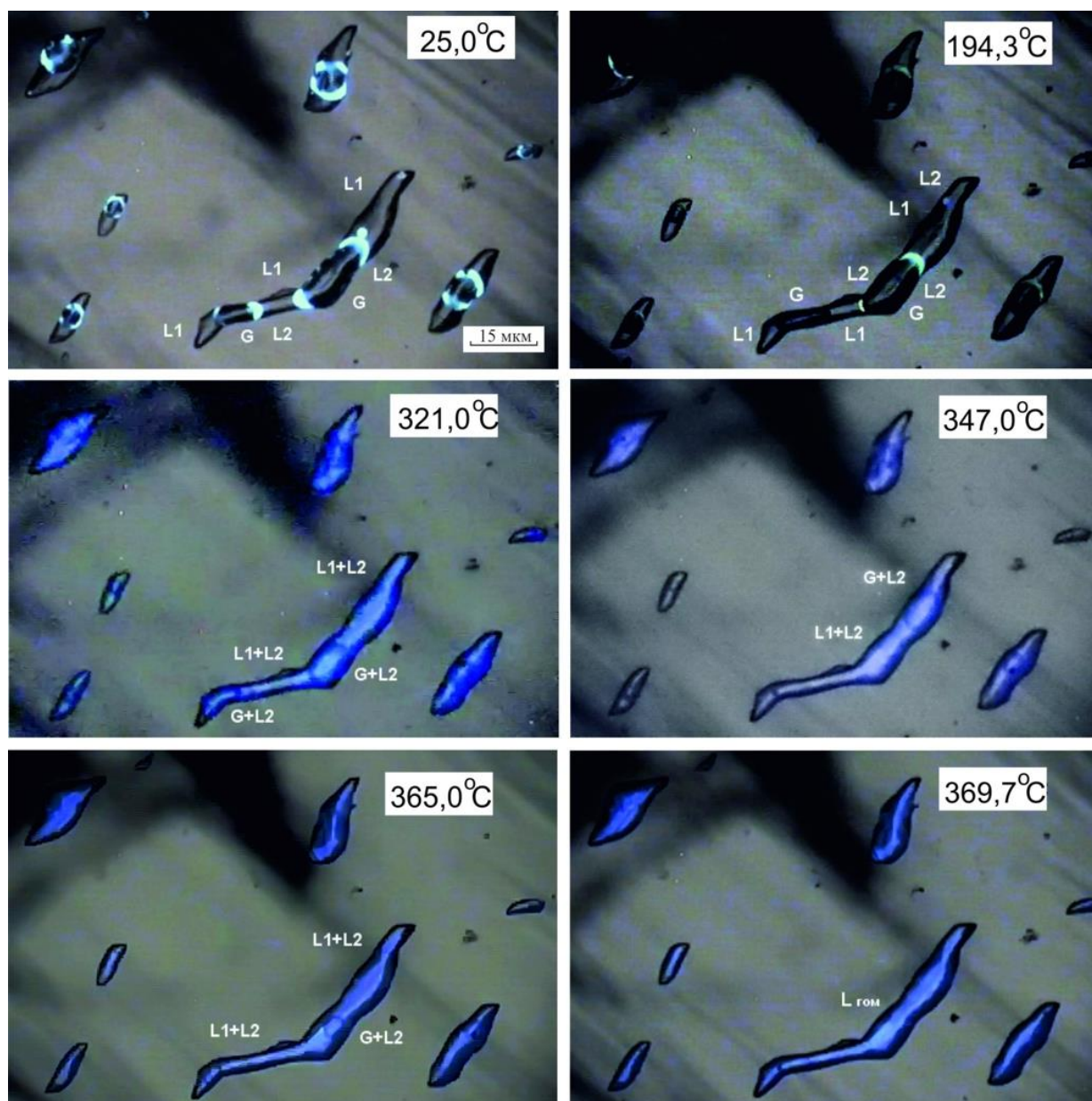


Рис. 32. Термограммы высокотемпературного водно-углеводородного включения в кварце, выращенного в растворах 5 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 10 об. % нефти, при температуре 390/400°C и давлении ~ 120 МПа

### Отражение крекинга нефти в синтетических водно-углеводородных включениях в кварце и оценка возможных максимальных глубин ее нахождения в земных недрах

Крекинг сырой нефти и ее тяжелых фракций является основным промышленным процессом получения бензина и других видов углеводородного топлива, а также сырья для нефтехимической и строительной индустрии. Вместе с тем, установлено, что в той или иной мере крекинг нефти проявляется в природных условиях, особенно в том случае, когда она непосредственно контактирует с гидротермальными растворами и силикатными (слюдистыми) и карбонатными породами, обладающими каталитическими свойствами [Рокосова и др., 2001; Симонейт, 1995; Huang, Otten, 2001; Ping et al., 2010; Xiao et al., 2010;

Zhao, Wang, Zhang, 2008]. Если крекинг нефти действительно имеет место в природных условиях, то именно им можно объяснить наблюдаемую во многих нефтегазоносных бассейнах вертикальную зональность в распределении различных типов УВ ([Петров, 1984; Андреев и др., 1958; Самвелов, 1995; Еременко, Ботнева, 1998] и др.).

Среди физико-химических факторов наиболее существенные изменения в вертикальном геологическом разрезе земных толщ претерпевают термобарические параметры. Представляется вероятным, что их увеличение по мере возрастания глубины залегания нефтегазовых месторождений должно неизбежно привести к крекингу нефти и повышению в ней доли легких и средних фракций, а также газовых УВ, в основном метана, и остаточных твердых битумов. Это предположение проверено авторами путем проведения экспериментов с использованием синтетических водно-углеводородных включений.

С этой целью из кристаллов кварца, выращенных в водно-нефтяных растворах при температурах 240, 280 и 310°C и давлениях 5, 7 и 20 МПа, готовили полированные пластинки ZX- и ZY-ориентации толщиной 0,5–2,0 мм с захваченными водно-углеводородными включениями (рис. 33а). Используя методы термобарогеохимии, во включениях определяли фазовый состав, состояние и поведение при температурах до 400°C. Затем пластинки с изученными включениями, помещали в автоклавы объемом 30 мл, заливали чистой водой и выдерживали при температурах 300, 320, 350 и 380°C и давлении 100 МПа в течение 7–14 дней.

В общей сложности повторно термообработано и изучено около 30 кристаллов кварца. Во всех выращенных кристаллах присутствовали двухфазные (L1+G) и трехфазные (L1+L2+G) включения. При комнатных условиях доли водной (L1) и газовой (G) фаз в двухфазных включениях находились в объемных соотношениях, соответствующих коэффициентам заполнения автоклавов с учетом уменьшения их свободного объема на величину добавки в водный раствор сырой нефти. В трехфазных включениях объемные соотношения фаз L1/G/L2 изменялись в широких пределах: от  $L1 > G \gg L2$  до  $L2 \geq L1 > G$ , независимо от доли жидких УВ в исходных водно-нефтяных смесях. Это указывало на гетерогенное состояние маточных флюидов во время захвата включений кристаллами кварца. В газовом пузырьке включений углеводородные газы не зафиксированы. При нагревании включений они исчезают первыми. Двухфазные включения при этом становятся гомогенными, а трехфазные переходят в жидкое двухфазное состояние с практически теми же объемными соотношениями фаз L1/L2, которые присутствовали до исчезновения газовой фазы. В процессе дальнейшего нагревания жидкие двухфазные включения сохраняются до 365–405°C (в зависимости от плотности раствора) с незначительным (1,5–2,0 об. %) уменьшением доли фазы L2. При более высоких температурах большинство подобных

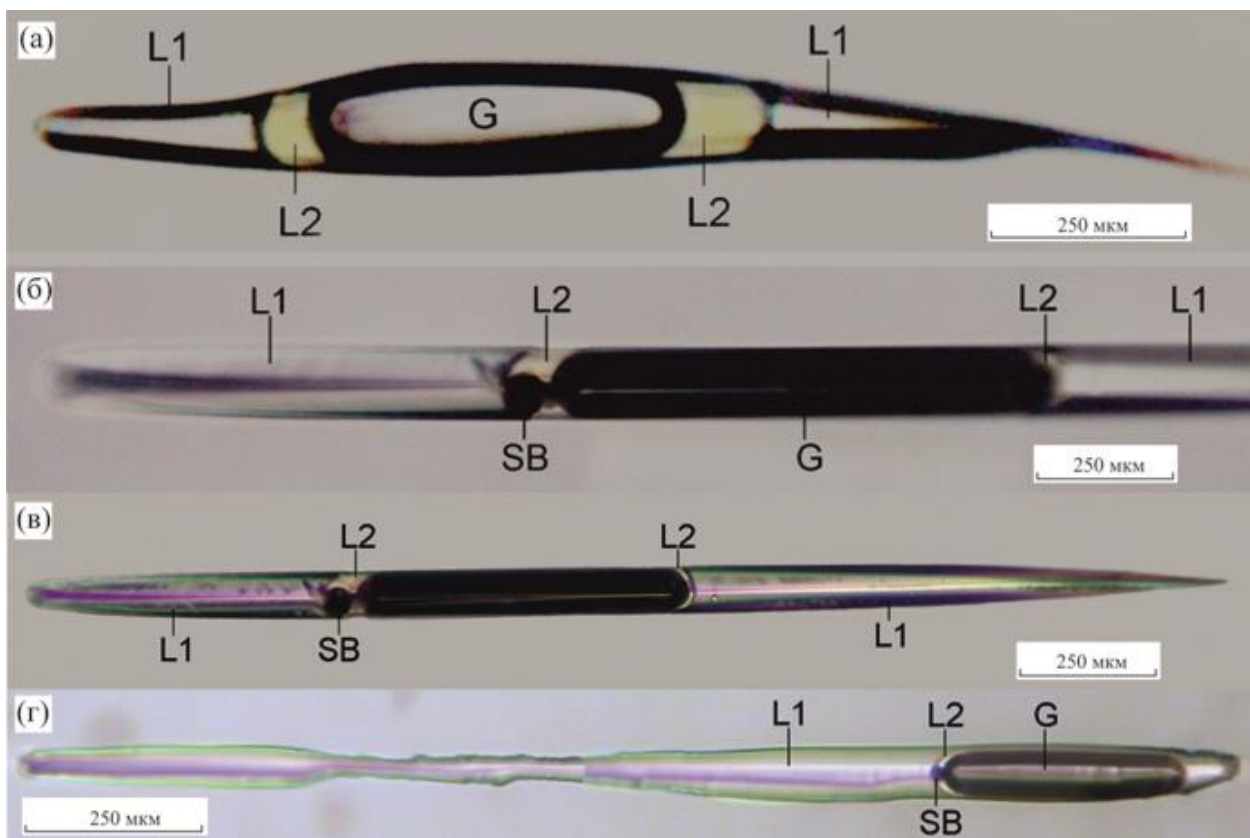
включений теряют герметичность, часто со взрывом.

После автоклавной термообработки при 350°C и давлении 100 МПа, двухфазные (L1+G) включения сохраняют полную идентичность с исходными включениями. В то же время, фазовый состав и объемные соотношения фаз в трехфазных включениях состава (L1>L2>G) претерпевают при температурах выше 300°C существенные изменения, в то время как термообработанные при более низких температурах включения не несут никаких изменений.

В газовой фазе трехфазных включений, согласно данным локальной Фурье-ИК, при 320°C появляется метан с незначительной примесью пропана и этана, содержания которых увеличиваются по мере повышения температуры и доли во включениях жидких УВ. В каплях и оторочке жидких УВ на границе водной и газовой фаз *всегда возникают* сферические выделения твердых битумов SB, а в фазе жидких УВ, по данным хроматограмм увеличивается доля бензиновой фракции (рис. 33б-г). Это также подтверждается началом кипения фазы жидких УВ при 90°C. Кипение продолжается до 280°C, вплоть до исчезновения (растворения) фазы L2 и перехода включения в двухфазное состояние (L1+G). Дальнейшее нагревание включения приводит к постепенному уменьшению газового пузырька и его исчезновению при 350°C с переходом включения в гомогенное состояние. Выделения твердых битумов SB сохраняются практически без изменений. При охлаждении до 335°C во включении появляется газовый пузырек, указывающий на начало гетерогенизации. При дальнейшем охлаждении фазовый состав и объемные соотношения водной фазы, жидких УВ и газовой фазы полностью восстановились. Полученные данные показывают, что флюидные включения в низкотемпературном кварце, подверженные термообработке при 300, 320, 350 и 380°C, становятся идентичными по фазовому составу, состояниям и поведению при нагревании и охлаждению первичным включениям в кварце, выращенном при аналогичных и близких температурах (см. рис. 25). Это обусловлено, по мнению авторов, одной и той же причиной – крекингом сырой нефти, который в присутствии гидротермальных растворов становится заметен уже при 320°C и достигает максимальной активности в интервале температур 350–380°C. Вместе с тем, термометрия отдельных включений с различными объемными соотношениями фаз позволила выяснить, при каких температурах (и соответствующих им давлениях) такие включения могут находиться в гетеро- и гомогенном состояниях. Оказалось, что во время кратковременного (60–90 мин) нагревания включений с долей фазы L2 от 3 до 40 об. % при 266–308°C исчезает фаза G с переходом включения в жидкое двухфазное состояние с соотношением фаз L1>L2. При дальнейшем повышении температуры во включениях с долей фазы L2 менее 4–5 об. % наступает гомогенизация при 350–357°C, в то время как включения с более высокой долей



фазы L2 взрываются при 355–385°C.



**Рис. 33.** Фото водно-нефтяных включений с объемными соотношениями фаз  $L1 > G > L2$  в кварце. Исходное включение в кварце, выращенном при температуре 260/300°C и давлении 12 МПа (а), подобные включения после автоклавной обработки при 350°C (б, в), 380°C (г) и давлении 100 МПа в течение 15 сут.

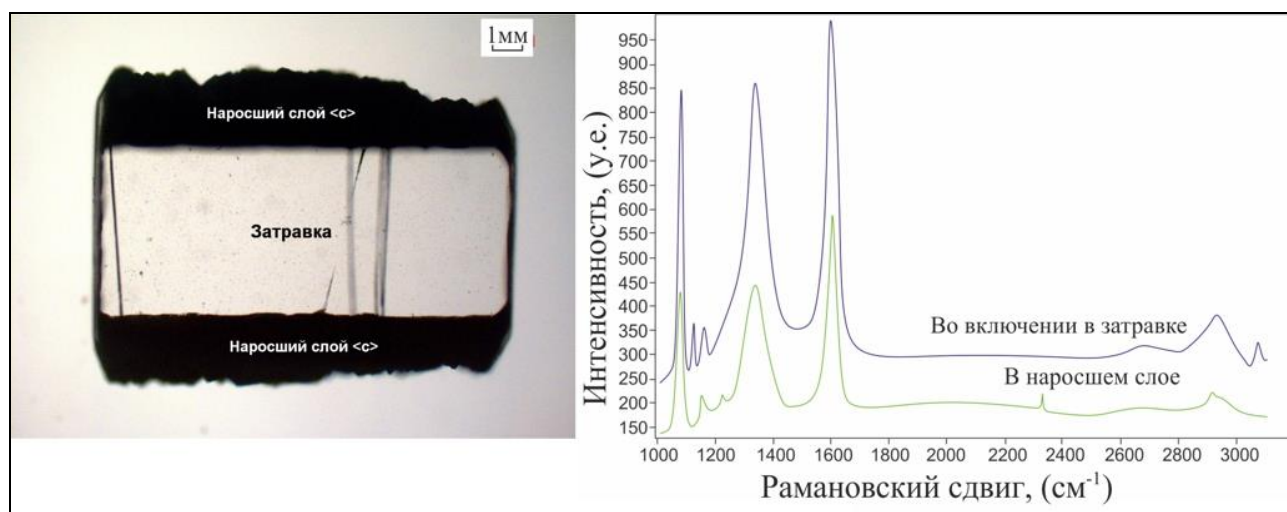
Иным поведением при кратковременном нагревании характеризуются существенно нефтяные включения с объемными соотношениями фаз  $L2 \gg L1 \approx G$  (см. рис. 21а, б). Вначале в них исчезает фаза G при 270–285°C, и включение становится двухфазным с соотношением фаз  $L2 \gg L1$ . Такое состояние сохраняется до температур 345–355°C, выше которых водная фаза (L1) полностью растворяется в фазе жидких УВ (L2) с переходом включения в гомогенное состояние. Понижение температуры приводит к гетерогенизации включения с появлением при 335–350°C фазы L1 и далее при 265–270°C – газовой, в основном метановой, фазы G.

Во включениях, сформированных при температурах от 335 до 495°C, появляются твердые битумы, метан и реже пропан, этан и CO<sub>2</sub>, а фаза L2 существенно (до 70%) обогащается легкими бензинокеросиновыми фракциями. В наиболее высокотемпературных включениях по периферии выделений фазы L2 фиксируется появление одной или двух фаз жидких УВ – L3 и L4. Они исчезают (растворяются) в фазе L2 при 95 и 126°C соответственно.

Включения, захваченные кварцем при 335–355°C, характеризуются соотношением фаз  $L1 \geq G > L2 > SB$ . Доля фазы L2 в различных включениях меняется от сотых долей до 30 об.%. При нагревании включений с долей фазы L2 до 4 об. % она исчезает при 160–180°C с переходом флюида в двухфазное состояние (L1+G). Гомогенизация таких включений наступает при 287–322°C. При более высоких долях фазы L2 возрастание температуры до 308–315°C приводит к исчезновению фазы G, а затем при 340–360°C включения взрываются, не достигнув гомогенизации.

В водно-углеводородных включениях, образованных при 420–490°C, доля фазы L2 во включениях соответствует ее объему в исходных растворах, изменяясь от 5 до 35 об. %. Кратковременное нагревание включений с соотношением фаз  $L1 \geq G > L2 > SB$  позволило установить, что при доле фазы L2 10–12 об. % она исчезает (растворяется) при 250–285°C с переходом включения в двухфазное состояние с соотношением фаз  $L1 \geq G$ ; при дальнейшем нагревании до 370°C исчезает фаза G с переходом включения в гомогенное состояние. Твердые битумы при этом сохраняются без изменений. Охлаждение включений приводит к появлению всех указанных фаз в обратном порядке при температурах, которые на 12–15°C ниже температур их исчезновения. Увеличение доли фазы L2 до 25 и 36 об. % повышает температуры ее исчезновения до 315 и 335°C соответственно. Полная гомогенизация таких включений наступает при 380–395°C.

В опытах при 650/670°C находящаяся в автоклаве и захваченная во включениях нефть полностью превращается в графит и метан (рис. 34).

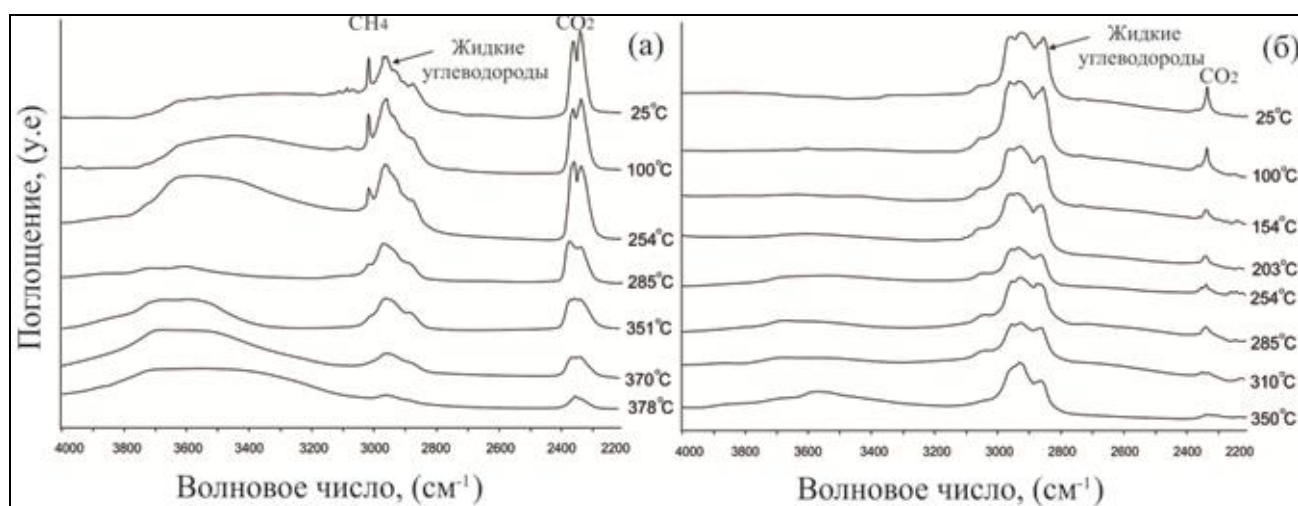


**Рис. 34. Фото кварцевой пластинки ZX-среза с наросшим слоем черного цвета и аналогичным черным веществом в твердых включениях в затравке (слева)**

*Спектры комбинационного рассеяния, однозначно идентифицирующие черное вещество в нарощенном слое и во включениях как графит (справа). Условия роста кварца: раствор – чистая вода + 25 об. % жидких УВ, температура - 650/700°C; давление - 150 МПа.*

Как уже отмечалось выше, характер превращений нефти при высоких температурах во

многим зависит от объемных соотношений во флюиде нефтяной, водной и газовой фаз. В случае, когда объемные соотношения фаз в высокотемпературных включениях подчиняются неравенству  $L1 \geq L2 > G$ , и флюиды находятся в гомогенном состоянии, нефть сохраняется в них, по крайней мере, до 500°C. На это указывает само присутствие нефти в первичных флюидных включениях, захваченных кварцем при 335–500°C (см. рис. 30), и сохранение ее во вторичных включениях после повторной обработки в гомогенных растворах сверхкритических флюидов в течение 30–40 дней. По мнению авторов, это обусловлено тем, что нефтяные УВ при растворении в водном растворе перестают существовать как индивидуальные соединения с присущими им свойствами. На это указывает исчезновение в высокотемпературных (> 400°C) Фурье-ИК спектрах типичных для нефти полос поглощения вблизи 2972, 2949 и 2287  $\text{см}^{-1}$  (рис. 35а), а также характерного зеленовато-голубого флуоресцентного свечения в УФ свете. При охлаждении и гетерогенизации включений все исчезнувшие фазы, их объемные соотношения, типичные полосы поглощения в Фурье-ИК спектрах и характерное флуоресцентное свечение полностью восстанавливаются.



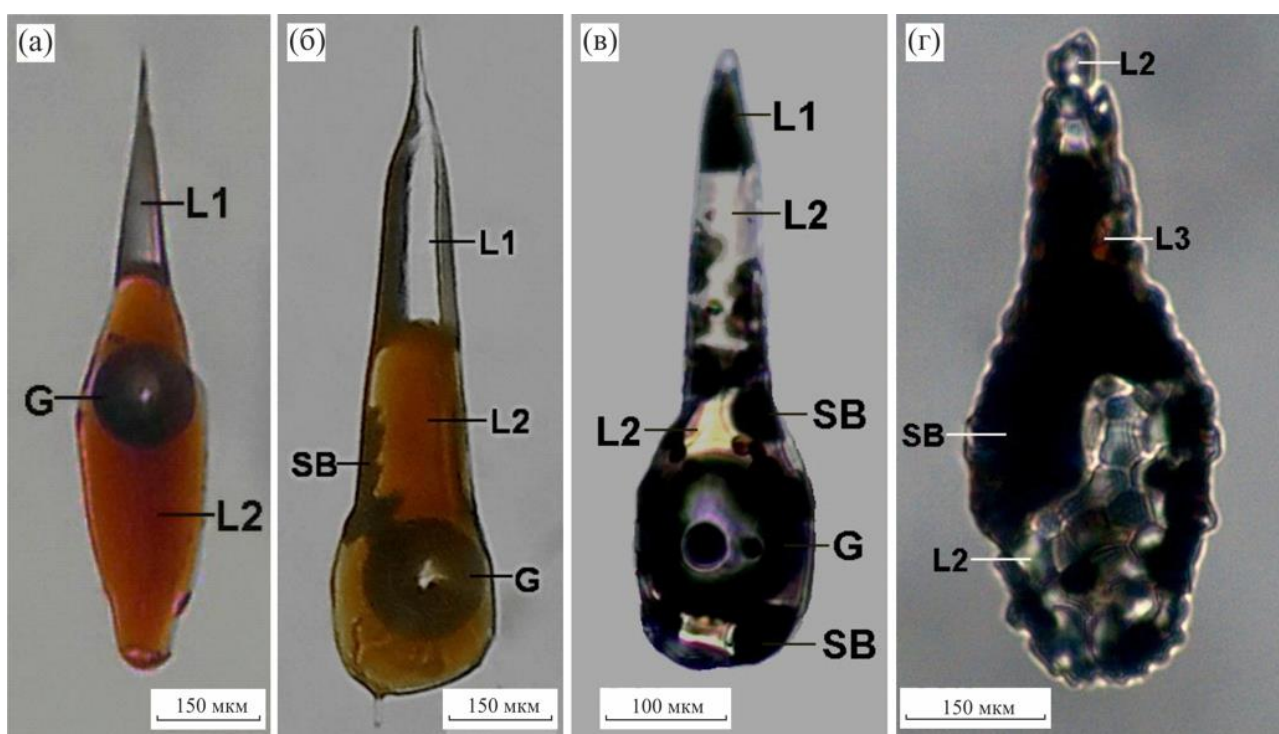
**Рис. 35. Фурье-ИК спектры**

*а* - изменение спектров поглощения нефти, образующей оторочку на границе газового пузырька и водного раствора. В интервале температур 25–285°C в спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для жидких УВ (область 2800–3000  $\text{см}^{-1}$ ), метана (полоса вблизи 3016  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{CO}_2$  (полоса вблизи 2430  $\text{см}^{-1}$ ). При 310°C полосы поглощения в жидкой фазе включения, связанные с нефтью и метаном, полностью исчезают, а интенсивность полосы, обусловленной присутствием  $\text{CO}_2$ , значительно уменьшается.

*б* - изменение спектров поглощения газовой, в основном метановой, фазы, при нагревании водно-углеводородного включения в интервале температур 25–378°C. Нефть исчезла (растворилась) во флюиде при 249°C, а газовая фаза - при 370°C с переходом флюида в гомогенное состояние.

По-другому ведут себя при термообработке существенно нефтяные включения с соотношением фаз  $L2 \gg L1 \approx G$ . В локальных высокотемпературных Фурье-ИК спектрах при достижении гомогенизации включений с растворением газовой  $G$  (270–285°C) и водной  $L1$

(350–357°C) фаз указанные полосы поглощения, типичные для нефти (рис. 35б), так же как ее характерное флуоресцентное свечение полностью сохраняются. При охлаждении включений состав и объемные соотношения фаз полностью восстанавливаются. После термообработки в течение 14 сут при 300°C состав и объемные соотношения фаз во включениях, как уже отмечалось выше, остаются без изменений. Однако уже при 320°C в них появляются остаточные твердые битумы и увеличивается на 10–15 об. % доля легких нефтяных фракций. Повышение температуры до 350, особенно до 380°C, приводит к полному превращению нефти в твердые битумы, метан и, в меньшей мере, углекислоту (рис. 36).



**Рис. 36. Фото изменения фазового состава и объемных соотношений фаз в существенно нефтяных включениях, подверженных автоклавной изотермической обработке при 300 (а), 320 (б), 350 (в) и 380°C (г)**

*Условия образования включений: водный раствор - 7,5 мас. %  $Na_2CO_3$  + 10 об. % нефть, температура - 280/310°C, давление - 12 МПа.*

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о преимущественно гетерогенном (трех- и двухфазном) состоянии водно-нефтяных систем при относительно невысоких температурах (до 240–310°C) и давлениях (до 30–50 МПа). Даже в самых продолжительных (до 120 сут) опытах при указанных *TP*-параметрах нефть сохраняет устойчивость, не подвергаясь видимым изменениям. Но уже при 320°C, и особенно в диапазоне температур 350–380°C, она претерпевает существенные изменения. При этом характер этих изменений во многом зависит от объемных соотношений нефтяной, водной и

газовой фаз. В условиях преобладания водного раствора над нефтью, растворенные в гомогенных, в том числе сверхкритических флюидах, нефтяные УВ утрачивают способность к расщеплению в связи с образованием с водой истинных растворов. По крайней мере, в таких условиях нефть, присутствующая в газовом конденсате флюидных включений, устойчива до 490°C. В тех случаях, когда нефть преобладает над водным раствором, входящие в ее состав УВ при достижении гомогенного состояния сохраняются как таковые и продолжают подвергаться крекингу вплоть до необратимого превращения в метан и остаточные твердые битумы, вплоть до графита. Все это позволяет считать, что те нефтяные залежи, в которых нефть преобладает над водной фазой, могут распространяться с учетом реальных термоградиентов нефтегазоносных толщ 2–30°C/км до глубин 12–14 км. Но если водная составляющая превышает долю нефти в залежах, то такие водно-нефтяные флюиды могут достигать глубин 18–22 км. Причем сохранность нефти в этом случае обеспечивается нахождением ее совместно с ассоциирующими водными растворами, находящимися в суб- и сверхкритическом состояниях.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

I. Осуществлено изучение глубинных водно-нефтяных систем с привлечением синтетических водно-углеводородных включений в кварце. Это позволило на новой основе изучить *in situ* фазовый состав и состояния водно-углеводородных флюидов в диапазоне температур 240–700°C и давлений 5–150 МПа и оценить возможные максимальные глубины нахождения нефти в земных недрах. В частности, показано, что в зависимости от термобарических параметров и объемных соотношений водного раствора, жидких и газообразных УВ в земных недрах могут существовать следующие типы водно-углеводородных флюидов:

1) гетерогенные трехфазные флюиды (L1+L2+G) с частично растворенными жидкими и газовыми УВ;

2) гетерогенные двухфазные жидкие водно-углеводородные флюиды с полностью растворенными углеводородными газами (L1+L2) или полностью и частично растворенными жидкими УВ (L1+G, L1+L2+G);

3) гомогенные жидкие водные флюиды с полностью растворенными жидкими и газовыми УВ (L1<sub>гом</sub>);

4) гомогенные жидкие углеводородные флюиды с полностью растворенными водной фазой и газовыми УВ (L2<sub>гом</sub>);

5) гомогенные газовые флюиды с полностью растворенными водной фазой и жидкими УВ (G<sub>гом</sub>);

II. Экспериментально доказано, что жидкие, полужидкие и твердые УВ при взаимодействии с гидротермальными растворами при температурах выше 320°C (особенно в интервале 350–500°C) подвержены процессам крекинга с образованием в конечных продуктах двух наиболее устойчивых соединений – метана и твердых битумов (вплоть до графита), между которыми находится вся совокупность газовых, жидких и твердых УВ. Температура начала этих процессов, проявляющихся в метанизации жидких УВ, повышении в них доли легких фракций, появлении твердых битумов и т.д., зависит от продолжительности процесса. В то время, как при 400–500°C процессы крекинга начинают проявляться сразу же после достижения указанных температур, при менее высоких температурах (320–330°C) они начинают фиксироваться на 7–10 сут, а при 290–300°C становятся заметными только через 150 дней. Это указывает на существование кинетической зависимости между продолжительностью термовоздействия на жидкие УВ и началом их крекирования. Вероятно, что в природных условиях при несопоставимо более длительных процессах термовоздействия на органическое вещество, крекинг УВ должен начать проходить при существенно меньших температурах, чем это достигалось в данной работе.

III. Генерирование углеводородных газов, в основном метана, и жидких УВ (нефти) при взаимодействии горючих сланцев и битуминозных аргиллитов с гидротермальными растворами становится заметным уже при 240°C. В диапазоне 330–380°C интенсивность генерирования УВ достигает максимума, а при более высоких температурах указанные процессы начинают затухать и практически полностью прекращаются при 500–550°C в связи с углеводородным истощением пород или полной трансформацией битумоидов в твердые битумы. Наибольшим нефтегазовым потенциалом среди изученных пород обладают некоторые разновидности битуминозных пород баженовской свиты и доманиковых отложений. Количество генерируемых жидких УВ («сланцевой нефти»), согласно полученным экспериментальным данным, достигает порядка 500–700 л на 1 т породы.

IV. Сформированные при взаимодействии гидротермальных растворов с битуминозными породами водно-углеводородные флюиды при температурах ниже 260–320°C являются, как правило, гетерогенными (двух-, трех- и многофазными), но при более высоких температурах и соответствующих объемных соотношениях жидких и газообразных фаз переходят в гомогенное, в том числе, сверхкритическое состояние.

V. Эксперименты с использованием синтетических водно-углеводородных включений, сформированных в кварце, выращенном в водных растворах в присутствии нефти в диапазоне температур 240–500° С и давлениях 5–90 МПа, позволили установить, что сырая нефть при температурах 240–310°C и давлениях, близких к давлениям насыщенного пара, не обнаруживает никаких изменений в опытах продолжительностью от 3 до 150 дней. Но уже

при температурах выше 320°C нефть начинает подвергаться необратимым изменениям с появлением твердых битумов, газовых УВ и увеличением в остаточных жидких УВ легких и средних нефтяных фракций. При этом в случае превышения объема над объемом сопутствующего водного раствора сырая нефть при температурах 320–330°C начинает подвергаться необратимым изменениям с выделением твердых битумов и газовых УВ, в основном метана, обогащаясь легкими и средними нефтяными фракциями. В интервале температур 350–380°C она практически полностью трансформируется в твердые битумы и углеводородные газы, главным образом, метан. Глубины нахождения залежей нефти в таких условиях, учитывая реальные геотермические градиенты нефтегазоносных провинций, не превышают 12–14 км.

Когда же объем нефти уступает объему водного раствора, повышение температуры приводит вначале к полному растворению в нем нефти, а затем - углеводородных газов с образованием гомогенных, в том числе сверхкритических водно-углеводородных флюидов. Нефть в таких условиях полностью утрачивает способность к расщеплению УВ в связи с образованием с водой истинных растворов. Это, как показали эксперименты, способствует сохранению жидких УВ, растворенных в воде, от дальнейшей деструкции с превращением в твердые битумы и газовые УВ вплоть до температур 500°C. В природных условиях подобные явления могут происходить, учитывая реальные геотермические градиенты в осадочных толщах, до глубин порядка 22–24 км. При более высоких температурах (и, следовательно, глубинах) нефть неизбежно должна трансформироваться в твердые пиробитумы и газовые УВ, в основном метан.

VI. На основе микротермометрии и высокотемпературной ИК-спектроскопии синтетических водно-углеводородных включений, установлены главные причины различий процессов крекинга нефти, находящейся в водном окружении. Показано, что в условиях преобладания во флюиде водного раствора, нефть, растворенная в гомогенных, в том числе сверхкритических флюидах, полностью утрачивает способность к расщеплению УВ в связи с образованием с водой истинных растворов. Понижение температуры приводит к гетерогенизации флюида с обратимым появлением тех же УВ, которые находились во флюиде до его гомогенизации. Когда же нефть преобладает над водным раствором, последний, наоборот, растворяется в нефти. Входящие в ее состав УВ при достижении гомогенного состояния сохраняются как таковые и продолжают подвергаться крекингу до необратимого превращения в метан и остаточные твердые битумы, вплоть до графита. В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что, на характер метаморфических превращений нефти влияют не только термобарические параметры, но и ее объемные соотношения с водной частью флюидов.

VII. Комплексное изучение водно-углеводородных включений позволило установить широко распространенное в них явление, названное нами как мнимая гомогенизация. Суть его состоит в том, что, наряду с обычной гомогенизацией, при нагревании многих водно-углеводородных включений исчезновение жидких и газовых фаз во включениях связано не с их растворением, а с выравниванием при определенных температурах и давлениях плотностей и показателей преломления жидкостей и газов вследствие их взаимного растворения или образования новых фаз, имеющих близкие или равные указанные характеристики с существующими во включениях жидкими и газовыми фазами.

VIII. Установлено, что практически все изученные водно-углеводородные включения содержат в своем составе так называемую скрытую нефть, не видимую при изучении включений под микроскопом в обычном и поляризованном свете. Тем не менее, обнаружение такой нефти в синтетических водно-углеводородных включениях в кварце оказалось возможным под УФ, комбинированным УФ и обычным светом. Массовый просмотр подобных включений с использованием микроскопа и микротермокамеры с указанным типом освещения позволил не только изучить фазовый состав и состояния водно-углеводородных флюидов, но и определить нефтегазовый потенциал изученных пород.

*Авторы благодарны Ж. Пиронону, О. Баррес, О. Ранди (Университет Лотарингии, Нанси, Франция) и сотрудникам Института экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Г.В. Бондаренко и Н.А. Некрасову за плодотворное научное сотрудничество. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 12-05-00937 и 12-05-00937-НЦНИ).*

### Литература

*Андреев П.Ф., Богомолов А.И., Добрянский А.Ф., Карцев А.А.* Превращение нефти в природе. – Л.: Гостоптехиздат, 1958. – 416 с.

*Баженова О.К., Леин А.Ю.* Геохимия углеродистых образований современных гидротермальных систем // Органическая минералогия: материалы Российского совещания по органической минералогии. – СПб: СПбГУ, 2002. – С. 95–96.

*Балицкий В.С.* О нахождении битумов в ртутных и ртутно-сурьмяных месторождениях Северо-западного Кавказа // Советская геология. – 1965. – № 3. – С. 144–150.

*Бескровный Н.С.* Нефтяные битумы и углеводородные газы как спутники гидротермальной деятельности. – Л.: ВНИГНИ, 1967. – Вып. 258. – 208 с.

*Еременко Н.А., Ботнева Т.А.* Залежи углеводородов на большой глубине // Геология нефти и газа. – 1998. – № 1. – С. 6–11.

*Ермаков Н.П.* Геохимические системы включений в минералах. – М.: Недра, 1972. – 376 с.

*Зайдельсон М.И., Вайнбаум С.Я., Копрова Н.А.* Формирование и нефтегазоносность



доманикоидных формаций. – М.: Наука, 1990. – 79 с.

*Иванкин П.Ф., Назарова Н.И.* Глубинная флюидизация земной коры и ее роль в петрорудогенезе, соле- и нефтеобразовании. – М.: ЦНИГРИ, 2001. – 206 с.

*Ланидус А.Л., Стрижакова Ю.А.* Горючие сланцы – альтернативное сырье для химии // Вестник Российской Академии наук. – 2004. – Т. 74. – № 9. – С. 823–829.

*Мельников Ф.П., Прокофьев В.Ю., Шатагин Н.Н.* Термобарогеохимия. – М.: Академический проект, 2008. – 244 с.

*Наумов В.Б., Балицкий В.С., Хетчиков Л.Н.* Соотношения между температурами захвата, гомогенизации и декрепитации газовой-жидких включений // Докл. АН СССР. – 1966. – Т. 171. – № 1. – С. 146–148.

*Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.

*Озерова Н.А.* Ртуть и эндогенное рудообразование. – М.: Наука, 1986. – 232 с.

*Петров А.А.* Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.

*Пиковский Ю.И., Карнов Г.А., Оглоблина А.И.* Полициклические ароматические углеводороды в продуктах Узонской нефти на Камчатке // Геохимия. – 1987. – № 6. – С. 869–876.

*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.

*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.

*Самвелов Р.Г.* Залежи углеводородов на больших глубинах: особенности формирования и размещения // Геология нефти и газа. – 1995. – № 9. – С. 5–15.

*Самойлович Л.А.* Зависимость между давлением, температурой и плотностью водных солевых растворов. – М.: ВНИИСИМС, 1969. – 48 с.

*Симонейт Б.Р.Т.* Органическая геохимия водных систем при высоких температурах и повышенных давлениях: гидротермальная нефть // Основные направления геохимии. – М.: Наука, 1995. – С. 236–259.

*Флоровская В.Н., Зарайский Г.П., Зезин Р.Б.* Кериты и другие соединения углерода Комсомольского месторождения колчеданных руд на Южном Урале // Докл. АН СССР. – 1964. – Т.157. – № 5. – С. 1131–1134.

*Balitskaya O.V., Balitsky V.S.* Mechanisms of the formation and morphogenetic types of fluid inclusions // Dokl. Earth Sci. – 2010. – V. 435. – No 1. – P. 1442–1445. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1028334x10110073>

*Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Bublikova T.M., Borkov F.P.* Water-hydrocarbon inclusions in synthetic quartz, calcite, and fluorite crystals grown from oil-bearing hydrothermal solutions (experimental data) // Dokl. Earth Sci. – 2005. – V. 404. – No 1. – P. 1050–1053.

*Balitsky V.S., Bondarenko G.V., Pironon J., Penteley S.V., Balitskaya L.V., Golunova M.A., Bublikova T.M.* The causes of vertical zonation in the distribution of hydrocarbons over the Earth's interior: Experimental evidence of the cracking of crude oil in high-temperature water-hydrocarbon fluids // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – V. 8. – No 7. – P. 901–918. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1990793114070045>

*Balitsky V.S., Penteley S.V., Balitskaya L.V., Novikova M.A., Bublikova T.M.* Visual in-situ

monitoring of the behavior and phase states of water-hydrocarbon inclusions at high temperatures and pressures // *Petrology*. – 2011. V. – 19. – No 7. – P. 653–674. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0869591111070022>

*Balitsky V.S., Penteley S.V., Pironon J., Barres O., Balitskaya L.V., Setkova T.V.* Phase states of hydrous–hydrocarbon fluids at elevated and high temperatures and pressures: Study of the forms and maximal depths of oil occurrence in the earth’s interior // *Dokl. Earth Sci.* – 2016. – V. 466. – No 2. – P. 130–134. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1028334x16020021>

*Balitsky V.S., Prokof'ev V.Yu., Balitskaya L.V., Bublikova T.M., Pentelei S.V.* Experimental study of the interaction of mineral-forming hydrothermal solutions with oil and their coupled migration // *Petrology*. – 2007. – V. 15. – No 3. – P. 211–223. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0869591107030010>

*Chukanov N.V., Pekov I.V., Sokolov S.V., Nekrasov A.N., Ermolaeva V.N., Naumova I.S.* On the problem of the formation and geochemical role of bituminous matter in pegmatites of the Khibiny and Lovozero alkaline massifs, Kola Peninsula, Russia // *Geochemistry International*. – 2006. – V. 44. – No 7. – P. 715–728. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0016702906070081>

*Huang W.L., Otten G.A.* Cracking kinetics of crude oil and alkanes determined by diamond anvil cell-fluorescence spectroscopy pyrolysis: technique development and preliminary results // *Org. Geochem.* – 2001. – No 32. – P. 817–830. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(01\)00038-9](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(01)00038-9)

*Ping H., Chen H., Song G., Liu H.* Oil cracking of deep petroleum in Minfeng sag in north Dongying depression, Bohai Bay basin, China: Evidence from natural fluid inclusions // *J. Earth Sci.* – 2010. – V. 21. – No 4. – P. 455–470. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12583-010-0107-z>

*Price L.C.* Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* – 1976. – V. 60. – Iss. 2. – P. 213–244.

*Price L.C.* Aqueous solubility of crude oil to 400°C and 2000 bars pressure in presence of gas // *J. Petrol. Geol.* – 1981. – No 4. – P. 195–223. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1981.tb00535.x>

*Roedder E.* Fluid Inclusions // *Rev. Mineral. Mineralogical Society of America*. – 1984. – V. 12. – 644 p.

*Teinturier S., Elie M., Pironon J.* Oil-cracking processes evidence from synthetic petroleum inclusions // *J. Geochem. Explor.* – 2003. – V. 78–79. – P. 421–425. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0375-6742\(03\)00135-3](https://doi.org/10.1016/s0375-6742(03)00135-3)

*Xiao QiLin, Sun YongGe, Zhang Yong Dong.* The role of reservoir mediums in natural oil cracking: Preliminary experimental results in a confined system // *Chin. Sci. Bull.* – 2010. – V. 55. – No 33. – P. 3787–3793. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11434-010-4178-0>

*Zhao W.Z., Wang Z.Y., Zhang S.C.* Cracking conditions of crude oil under different geological environments // *Sci China, Ser D. Earth Sci.* – 2008. – No 51. – P. 77–83. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11430-008-5002-4>

**Balitsky V.S., Penteley S.V., Balitskaya L.V., Bublikova T.M., Setkova T.V., Golunova M.A.**  
D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences (IEM RAS)  
Chernogolovka, Russia, balvlad@iem.ac.ru

### **PHASE COMPOSITION AND CONDITIONS OF AQUEOUS-HYDROCARBON FLUIDS AT ELEVATED AND HIGH TEMPERATURES AND PRESSURES (EXPERIMENT USING SYNTHETIC FLUID INCLUSIONS)**

*The paper analyses the behavior of the phase composition and conditions of water-hydrocarbon fluids at elevated and high temperatures (240–700°C) and pressures (5–150 MPa) based on our new approach. The essence of approach is realization of experiments on the formation of water-hydrocarbon fluids through the interaction of hydrothermal solutions with bituminous, high-carbon rocks and directly with crude oil. In some experiments simultaneously the crystals of quartz with trapped water-hydrocarbon inclusions are grown. The inclusions are then studied using pressure-temperature geochemical methods, especially microthermometry including high-temperature in combination with Fourier-IR spectroscopy, and microscopy with natural, polarized and ultraviolet light. This approach also it possible to trace changes in situ in the phase composition and conditions of water-hydrocarbon fluids and to determine accurate temperatures and volume ratios of the water and hydrocarbon (liquid and gas) phases in fluids.*

*In synthetic water-hydrocarbon inclusions, the so-called imaginary homogenization associated not with the usual disappearance of phases, but with the alignment of their densities and refractive indices during heating was established. It also seems important to clarify the effect of volumetric ratios of the aqueous and hydrocarbon phases on the stopping of oil cracking processes during the transition of a fluid to a homogeneous sub- and supercritical state, and the resumption of these processes after fluid heterogenization at temperature decrease. The effect of temperature and its corresponding pressure on the metamorphic transformations of oil was elucidated. All this made it possible to assess the maximum possible depths of oil in the earth's inside. It turned out that these depths largely depend on the volumetric ratios of oil and its associated oil waters, as well as the actual values of geothermal gradients of specific oil and gas basins.*

**Keywords:** *phase composition of oil at elevated temperatures and pressures, synthetic water-hydrocarbon inclusions, interaction of oil with hydrothermal solutions, interaction of bituminous and carbonaceous rocks with hydrothermal solutions, critical states in water-oil fluids.*

#### **References**

Andreev P.F., Bogomolov A.I., Dobryanskiy A.F., Kartsev A.A. *Prevrashchenie nefi v prirode* [Oil conversion in nature]. Leningrad: Gostoptekhizdat, 1958, 416 p.

Balitskaya O.V., Balitsky V.S. Mechanisms of the formation and morphogenetic types of fluid inclusions. *Dokl. Earth Sci*, 2010, vol. 435, no 1, pp. 1442–1445. DOI: <https://doi.org/10.1134/s10283334x10110073>

Balitskiy V.S. *O nakhozhdenni bitumov v rtutnykh i rtutno-sur'myanykh mestorozhdeniyakh Severo-zapadnogo Kavkaza* [About the presence of bitumen in mercury and mercury-antimony deposits of the northwestern Caucasus]. *Sovetskaya geologiya*, 1965, no. 3, pp. 144–150.

Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Bublikova T.M., Borkov F.P. Water-hydrocarbon inclusions in synthetic quartz, calcite, and fluorite crystals grown from oil-bearing hydrothermal solutions (experimental data). *Dokl. Earth Sci*, 2005, vol. 404, no. 1, pp. 1050–1053.

Balitsky V.S., Bondarenko G.V., Pironon J., Penteley S.V., Balitskaya L.V., Golunova M.A., Bublikova T.M. The causes of vertical zonation in the distribution of hydrocarbons over the Earth's interior: Experimental evidence of the cracking of crude oil in high-temperature water-hydrocarbon fluids. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2014, vol. 8, no. 7, pp. 901–918. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1990793114070045>

Balitsky V.S., Penteley S.V., Balitskaya L.V., Novikova M.A., Bublikova T.M. Visual in-situ monitoring of the behavior and phase states of water-hydrocarbon inclusions at high temperatures

and pressures. *Petrology*, 2011, vol. 19, no. 7, pp. 653–674. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0869591111070022>

Balitsky V.S., Penteley S.V., Pironon J., Barres O., Balitskaya L.V., Setkova T.V. Phase states of hydrous–hydrocarbon fluids at elevated and high temperatures and pressures: Study of the forms and maximal depths of oil occurrence in the earth's interior. *Dokl. Earth Sci*, 2016, vol. 466, no. 2, pp. 130–134. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1028334x16020021>

Balitsky V.S., Prokof'ev V.Yu., Balitskaya L.V., Bublikova T.M., Pentelei S.V. Experimental study of the interaction of mineral-forming hydrothermal solutions with oil and their coupled migration. *Petrology*, 2007, vol. 15, no. 3, pp. 211–223. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0869591107030010>

Bazhenova O.K., Lein A.Yu. *Geokhimiya uglerodistykh obrazovaniy sovremennykh gidrotermal'nykh sistem* [Geochemistry of carbon formations of modern hydrothermal systems]. *Organicheskaya mineralogiya: materialy Rossiyskogo soveshchaniya po organicheskoy mineralogii*. St. Petersburg: SPbGU, 2002, pp. 95–96.

Beskrovnyy N.S. *Neftyanye bitумы i uglevodorodnye gazy kak sputniki gidrotermal'noy deyatel'nosti* [Petroleum bitumen and associated gases as satellites hydrothermal activity]. Leningrad: VNIGNI, 1967, issue 258, 208 p.

Chukanov N.V., Pekov I.V., Sokolov S.V., Nekrasov A.N., Ermolaeva V.N., Naumova I.S. On the problem of the formation and geochemical role of bituminous matter in pegmatites of the Khibiny and Lovozero alkaline massifs, Kola Peninsula, Russia. *Geochemistry International*, 2006, vol. 44, no. 7, pp. 715–728. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0016702906070081>

Eremenko N.A., Botneva T.A. *Zalezhi uglevodorodov na bol'shoy glubine* [Deep hydrocarbon accumulations]. *Geologiya nefi i gaza*, 1998, no. 1, pp. 6–11.

Ermakov N.P. *Geokhimicheskie sistemy vklyucheniya v mineralakh* [Geochemical systems of inclusions in minerals]. Moscow: Nedra, 1972, 376 p.

Florovskaya V.N., Zarayskiy G.P., Zezin R.B. *Kerity i drugie soedineniya ugleroda Komsomol'skogo mestorozhdeniya kolchedannykh rud na Yuzhnom Urale* [Kerites and other carbon compounds of the Komsomolsk pyrite ore in the Southern Urals]. *Dokl. AN SSSR*, 1964, vol. 157, no. 5, pp. 1131–1134.

Huang W.L., Otten G.A. Cracking kinetics of crude oil and alkanes determined by diamond anvil cell-fluorescence spectroscopy pyrolysis: technique development and preliminary results. *Org. Geochem*, 2001, no. 32, pp. 817–830. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(01\)00038-9](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(01)00038-9)

Ivankin P.F., Nazarova N.I. *Glubinnaya flyuidizatsiya zemnoy kory i ee rol' v petrorudogeneze, sole- i nefteobrazovanii* [Deep fluidization of the earth's crust and its role in petrorudogenesis, salt and oil formation]. Moscow: TsNIGRI, 2001, 206 p.

Lapidus A.L., Strizhakova Yu.A. *Goryuchie slantsy – al'ternativnoe syr'e dlya khimii* [Oil shale - an alternative raw material for chemistry]. *Vestnik Rossiyskoy Akademii nauk*, 2004, vol. 74, no. 9, pp. 823–829.

Mel'nikov F.P., Prokof'ev V.Yu., Shatagin N.N. *Termobarogeokhimiya* [Thermobarogeochimistry]. Moscow: Akademicheskii proekt, 2008, 244 p.

Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovskiy I.L. *Spravochnik termodinamicheskikh velichin* [Reference book of thermodynamic values]. Moscow: Atomizdat, 1971, 240 p.

Naumov V.B., Balitskiy V.S., Khetchikov L.N. *Sootnosheniya mezhduraznitsami zakhvata, gomogenizatsii i dekrepitatsii gazovo-zhidkikh vklyucheniya* [Relationships between the temperatures of capture, homogenization and decrepitation of gas-liquid inclusions]. *Dokl. AN SSSR*, 1966, vol. 171, no. 1, pp. 146–148.

Ozerova N.A. *Rtut' i endogennoe rudoobrazovanie* [Mercury and endogenous ore formation]. Moscow: Nauka, 1986, 232 p.

Petrov A.A. *Uglevodorody nefi* [Hydrocarbon oil]. Moscow: Nauka, 1984, 264 p.

Pikovskiy Yu.I., Karpov G.A., Ogloblina A.I. *Politsiklicheskie aromatische uglevodorody v produktakh Uzonskoy nefi na Kamchatke* [Polycyclic aromatic hydrocarbons in Kamchatka Uzon oil products]. *Geokhimiya*, 1987, no. 6, pp. 869–876.

Ping H., Chen H., Song G., Liu H. Oil cracking of deep petroleum in Minfeng sag in north Dongying depression, Bohai Bay basin, China: Evidence from natural fluid inclusions. *J. Earth Sci.*, 2010, vol. 21, no. 4, pp. 455–470. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12583-010-0107-z>

Price L.C. Aqueous solubility of crude oil to 400 °C and 2000 bars pressure in presence of gas. *J. Petrol. Geol.*, 1981, no. 4, pp. 195–223. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1981.tb00535.x>

Price L.C. Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1976, vol. 60, issue 2, pp. 213–244.

Prokof'ev V.Yu., Balitskiy V.S., Balitskaya L.V., Bublikova T.M., Borkov F.P. *Issledovanie s ispol'zovaniem IK-spektroskopii flyuidnykh vklyucheny s uglevodorodami v iskusstvennom kvartse* [IR spectroscopy study of fluid inclusions with hydrocarbons in artificial quartz]. *Materialy XV Rossiyskogo soveshchaniya po eksperimental'noy mineralogii*, Syktyvkar: Geoprint, 2005, pp. 194–196.

Roedder E. Fluid Inclusions. *Rev. Mineral. Mineralogical Society of America*, 1984, vol. 12, 644 p.

Rokosova N.N., Rokosov Yu.V., Uskov S.I., Bodoev N.V. *Sostav i obrazovanie gidrotermal'noy nefti (obzor)* [Composition and formation of hydrothermal oil (review)]. *Neftekhimiya*, 2001, vol. 41, no 1, pp. 3–16.

Samoylovich L.A. *Zavisimost' mezhdudavleniem, temperaturoy i plotnost'yu vodnykh solevykh rastvorov* [The relationship between pressure, temperature and density of aqueous saline solutions]. Moscow: VNIISIMS, 1969, 48 p.

Samvelov R.G. *Zalezhi uglevodorodov na bol'shikh glubinakh: osobennosti formirovaniya i razmeshcheniya* [Hydrocarbon accumulations at great depths: features of formation and habitat]. *Geologiya nefti i gaza*, 1995, no. 9, pp. 5–15.

Simoneyt B.R.T. *Organicheskaya geokhimiya vodnykh sistem pri vysokikh temperaturakh i povyshennykh davleniyakh: gidrotermal'naya neft'* [Organic geochemistry of water systems at high temperatures and high pressures: hydrothermal oil]. *Osnovnye napravleniya geokhimii*, Moscow: Nauka, 1995, pp. 236–259.

Teinturier S., Elie M., Pironon J. Oil-cracking processes evidence from synthetic petroleum inclusions. *J. Geochem. Explor.*, 2003, vol. 78-79, pp. 421–425. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0375-6742\(03\)00135-3](https://doi.org/10.1016/s0375-6742(03)00135-3)

Xiao QiLin, Sun YongGe, Zhang Yong Dong. The role of reservoir mediums in natural oil cracking: Preliminary experimental results in a confined system. *Chin. Sci. Bull.*, 2010, vol. 55, no. 33, pp. 3787–3793. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11434-010-4178-0>

Zaydel'son M.I., Vaynbaum S.Ya., Koprova N.A. *Formirovanie i neftegazonosnost' domanikoidnykh formatsiy* [Genesis and petroleum potential of Domanikoid Formation]. Moscow: Nauka, 1990, 79 p.

Zhao W.Z., Wang Z.Y., Zhang S.C. Cracking conditions of crude oil under different geological environments. *Sci China, Ser D. Earth Sci.*, 2008, no. 51, pp. 77–83. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11430-008-5002-4>

© Балицкий В.С., Пентелей С.В., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Голунова М.А., 2019