

Возможно ли восполнение нефти в отработанных месторождениях за счет взаимодействия гидротемальных растворов с вмещающими битуминозными и углеродистыми породами? (Эксперимент с участием флюидных включений)

В.С. Балицкий*, Л.В. Балицкая, Т.В. Сеткова, М.А. Голунова, Т.М. Бубликова
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

В статье на основе экспериментальных данных по взаимодействию битуминозных и углеродистых пород с гидротермальными растворами и одновременным выращиванием в них кварца с флюидными включениями рассмотрены возможности восполнения нефти и газа в ранее отработанных месторождениях. Указанные растворы могут генерировать и переносить нефть и газ в докритическом, суб- и сверхкритическом состояниях. Полученные данные подтверждают представления ряда нефтяников-геохимиков о миграции жидких углеводородов в земных недрах в виде высокотемпературных гомогенных, в том числе, сверхкритических флюидов, а также объясняют возможность глубокого метаморфизма нефти и образования наиболее глубинных месторождений сухого газа и графита. Особенно важно, что результаты проведенных экспериментальных исследований с использованием синтетических водно-углеводородных включений позволяют констатировать, что истощенные нефтяные месторождения могут восполнять утраченную нефть и газ за счет взаимодействия гидротермальных растворов с окружающими вмещающими битуминозными и углеродистыми породами.

Ключевые слова: восполнение углеводородов, водно-углеводородные флюиды, рост кристаллов, флюидные водно-углеводородные включения

Для цитирования: Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Сеткова Т.В., Голунова М.А., Бубликова Т.М. (2020). Возможно ли восполнение нефти в отработанных месторождениях за счет взаимодействия гидротермальных растворов с вмещающими битуминозными и углеродистыми породами? (Эксперимент с участием флюидных включений). *Георесурсы*, Спецвыпуск, с. 36–39. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.SI.36-39>

Введение

Обычно для оценки потенциальной нефтегазоносности пород используют методы пиролиза, аквапиролиза, газожидкостной хроматографии, различных видов экстракций и т.п. Все они дают хорошие результаты, но не позволяют непосредственно (*in-situ*) наблюдать за поведением и фазовым состоянием генерируемых углеводородов (УВ). Вместе с тем, эти характеристики являются весьма важными для установления форм миграции УВ в земных недрах и решения других вопросов генезиса нефтегазовых месторождений. Более того, с каждым годом появляются все новые и новые факты возобновления нефтедобычи на раннее отработанных месторождениях. Это является очень важным практическим достижением нефтяников-промысловиков, хотя до сих пор не ясно, каким образом и откуда поступает нефть в истощенные месторождения. Мы попытались ответить на этот вопрос путем экспериментального моделирования процессов генерирования нефти при взаимодействии битуминозных пород с гидротермальными растворами. Суть опытов состояла в осуществлении взаимодействия битуминозных

и углеродистых пород с гидротермальными растворами в диапазоне температур 240–550°C (в одиночных опытах до 700°C) и давлений 5–150 МПа при одновременном выращивании в тех же автоклавах кристаллов кварца с захваченными флюидными включениями. Изучение фазового состава и состояний водно-углеводородных флюидов, возникающих при взаимодействии гидротермальных растворов с указанными породами, может помочь ответить на поставленный в названии статьи вопрос.

Методы исследований, материалы

В качестве исходных пород были выбраны доманиковые сланцы (Приуралье), баженовские битуминозные аргиллиты (Западная Сибирь), горючие сланцы Каширского и Ленинградского месторождений, богхеды Восточной Сибири, а также битуминозные аргиллиты из Австрии и Франции. Опыты проводили гидротермальным методом температурного перепада с использованием автоклавов объемом от 30 до 280 мл (Синтез минералов, 2000). Автоклавы нагревали в шахтных электрических печах, снабженных двумя независимыми нагревателями. Температуру в печах и автоклавах поддерживали и контролировали набором стандартных термоизмерительных приборов с хромель-алюмелевыми термопарами (точность измерения $\pm 2^\circ\text{C}$). Необходимое давление задавали

* Ответственный автор: Владимир Сергеевич Балицкий
E-mail: bavlad@iem.ac.ru

заливкой автоклава раствором с коэффициентом заполнения, определяемым по P-V-T диаграммам используемых растворов (Самойлович, 1969).

Обломки пород размером 5–8 мм в поперечнике размещали в перфорированной металлической корзинке в нижней (более горячей) зоне автоклава. Там же устанавливали шихтовые кварцевые стержни ZY- и ZX-ориентации толщиной 2÷4 мм, шириной 4÷15 мм и длиной 60÷80 мм, соответственно. Еще один аналогичный кварцевый стержень длиной до 200 мм, выполняющий роль затравки, подвешивали на металлической рамке вдоль вертикальной оси автоклава. Загруженные таким образом автоклавы заливали одним из выбранных водных растворов – 3,5 мас.% NaHCO_3 и 2,4 мас.% Na_2CO_3 с заданным коэффициентом заполнения для создания соответствующего давления, закрывали и устанавливали в шахтной электропечи. Продолжительность опытов составляла от 15 до 60 суток.

Диагностику новообразованных твердых фаз проводили на основе рентгенограмм, полученных порошковым методом на дифрактометре АДП2-01, тип анода Co (длина волны 1,79021 Å). Жидкие УВ характеризовались ИК-спектрами поглощения, записанными на FT-IR спектрометре Avatar 320 фирмы Nicolet, а также хроматограммами, полученными на хроматографе Perkin Elmer Clarus 5000 с использованием капиллярной колонки Solgel длиной 60 см, газ-носитель – гелий. Флюидные включения исследовали методами термобарогеохимии (Ермаков, Долгов, 1979; Реддер, 1987). Жидкие и газообразные фазы в индивидуальных включениях идентифицировали по фундаментальным полосам поглощения ИК-спектров в диапазоне 7000–2600 см^{-1} , записанным с помощью ИК-микроскопа Continuum и однолучевого FT-IR спектрометра Nicolet, Nexus. Распределение во включениях жидких УВ устанавливали благодаря их яркой флюоресценции, выявляемой под микроскоп ZEISSAXIOImager. A1m (Германия), снабженным дополнительным источником ультрафиолетового излучения. Поведение и фазовые состояния водно-углеводородных флюидов во включениях изучали микротермометрическим методом с использованием термокамеры THMSG-600 фирмы Linkam (Англия), микроскопа Amplival (Германия), видеокамеры и управляющего компьютера.

Результаты исследований

В общей сложности было проведено более 220 опытов и изучено порядка 2500 синтетических флюидных включений в кристаллах кварца, выращенных одновременно с осуществлением взаимодействия гидротермальных растворов с битуминозными и углеродистыми породами. В результате, в дополнение к полученным ранее нами данным (Балицкий и др., 2013; Balitsky et al., 2011), установлено, что после опытов во всех флюидных включениях в тех или иных количествах фиксируется присутствие нефти и газовых УВ, в основном метана. Во включениях, сформированных в самых низкотемпературных (240–310°C) кристаллах кварца с минимальными добавками в растворах нефти (сотые и десятые об. %), последняя образует тончайшие (доли мкм) оторочки, проявляющиеся под УФ светом (рис. 1).

В этих же включениях обнаруживаются с помощью ИК-спектроскопии следы метана. Объемные соотношения

фаз во включениях характеризуются неравенством $L1 > G \gg L2$, где здесь и ниже L1 – водный раствор, G – следы метана и водяного пара, L2 – нефть. Ранее другими методами в подобных включениях нефть не обнаруживалась, они считались двухфазными.

В более ощутимых количествах жидкие УВ (нефть) и метан постоянно образуются при взаимодействии битуминозных и углеродистых пород с гидротермальными растворами при температурах 330–500°C и давлениях 40–90 МПа (рис. 2). Фазовый состав и объемные соотношения фаз отвечают неравенствам $L1 > G > L2 > SB$, $L1 > L2 > G > SB$, $L2 > L1 > G$, $L2 > L1 \approx G$, $L2 > L1 \approx G \gg SB$, $SB > L2 > G > L1$, где здесь и ниже SB – твердые битумы.

Повышение температуры до 550–600°C приводит к затуханию и далее практически к полному прекращению генерирования нефти и газовых УВ в связи с углеводородным истощением находящихся в автоклаве пород. Наибольшим нефтегазовым потенциалом среди изученных образцов обладают некоторые разновидности

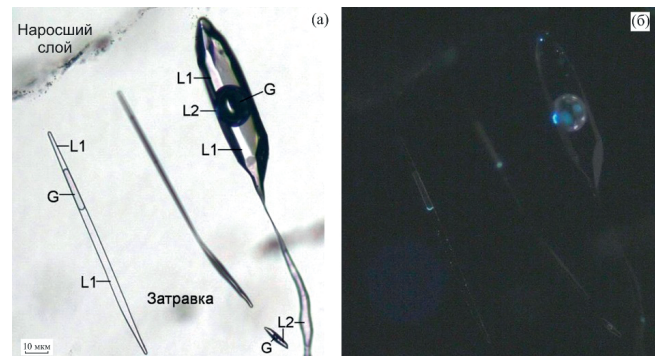


Рис. 1. Выявление жидких УВ, присутствующих в водных растворах включений, с помощью люминесцентной микроскопии. Условия образования включений: раствор 5 масс.% Na_2CO_3 , температура 240/280 °C, давление 8 МПа, доля нефти в растворе 0,1–0,3 об.%.

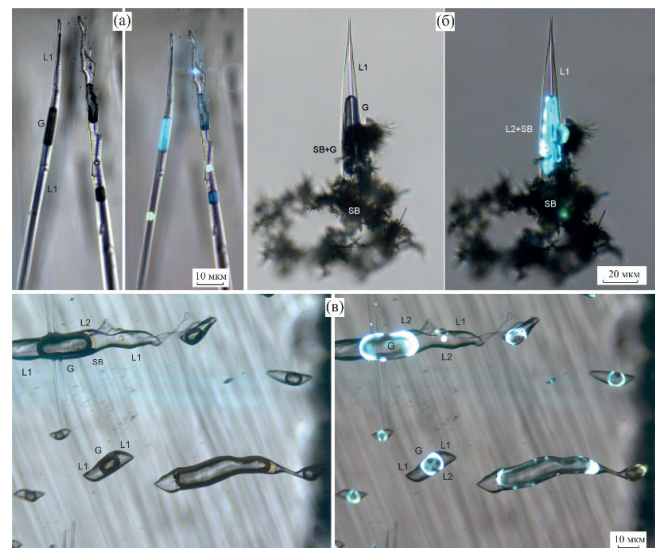


Рис. 2. Водно-углеводородные включения в кварце, выращенном в растворе 3 масс. % Na_2CO_3 при температуре 360/390°C и давлении 90 МПа. В поляризованном свете жидкие углеводороды во флюидных включениях не фиксируются; а в ультрафиолетовом свете – отчетливо проявляются во включениях в виде оторочек на границе газовой (G) и водной (L1) фаз благодаря интенсивной флюоресценции.

битуминозных аргиллитов баженовской свиты, в которых количество генерируемой нефти по предварительным данным достигает порядка 500–700 л на одну тонну породы. Во флюидных включениях, находящихся в одних и тех же зонах роста, наблюдаются весьма различные объемные соотношения водной L1, нефтяной L2 и газовой G фаз (рис. 3).

Наиболее резкими отличиями характеризуются водно-углеводородные включения в кварце, выращенном при взаимодействии гидротермальных растворов с горючими сланцами. Причем твердые битумы SB нередко превалируют над остальными фазами включений (рис. 4).

Все это однозначно указывает на частое гетерогенное состояние водно-углеводородных флюидов, из которых захватывались водно-углеводородные включения. Наряду с этим, нередко существенно нефтяные водно-углеводородные включения достигают гомогенного состояния как при докритических, так и суб- и сверхкритических температурах и давлениях (рис. 5).

В целом, полученные данные подтверждают представления целого ряда нефтяников-геохимиков о миграции жидких углеводородов в земных недрах в виде

высокотемпературных гомогенных, в том числе сверхкритических флюидов, а также объясняют возможность глубокого метаморфизма нефти и образования в связи с этим наиболее глубинных месторождений сухого газа и графита. Вместе с этим, результаты проведенных экспериментальных исследований с использованием синтетических водно-углеводородных включений позволяют констатировать, что истощенные нефтяные месторождения могут восполнять утраченную нефть за счет взаимодействия гидротермальных растворов с окружающими вмещающими битуминозными и углеродистыми породами.

Финансирование

Работа выполнена в ИЭМ РАН, тема НИР АААА-А18-118020590150-6.

Литература

Балицкий В.С., Бондаренко Г.В., Пиронон Ж., Пентелей С.В., Балицкая Л.В., Голунова М.А., Бубликова Т.М. (2013). О причинах вертикальной зональности распределения углеводородов в недрах земли: экспериментальные доказательства крекинга сырой нефти в высокотемпературных водно-углеродных флюидах. *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*, 8(2), с. 39–60.

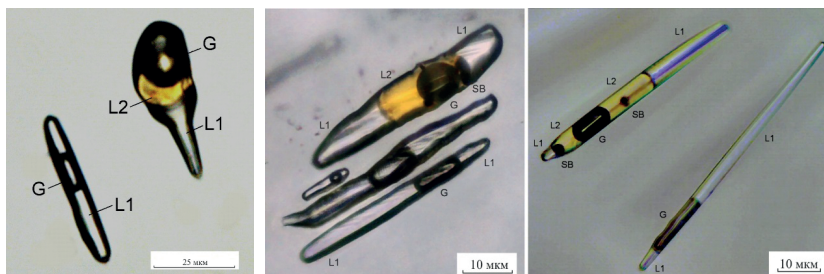


Рис. 3. Совместное нахождение двух- и четырехфазных включений состава: L1>G, L1>L2>G>SB и L2>L1>G>SB указывает на гетерогенное состояние флюида, в котором происходило формирование включений.

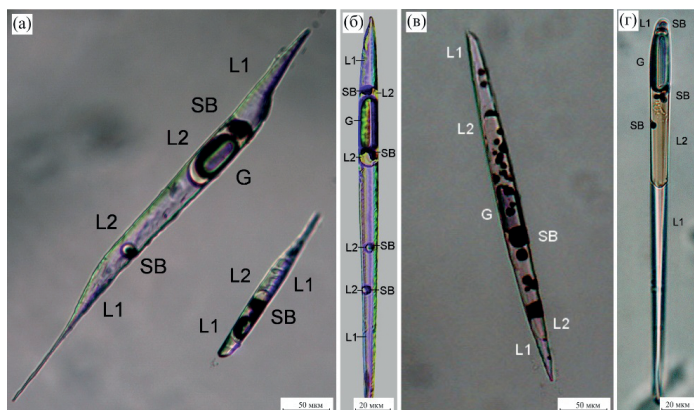


Рис. 4. Водно-углеводородные включения с фазовым составом L1>G>L2>SB (а, б), и L2>SB>G>L1 (в), L1>L2>G>SB (г), образованные при взаимодействии гидротермальных растворов с горючими сланцами Каширского (а, б, в) и Ленинградского месторождений (г)

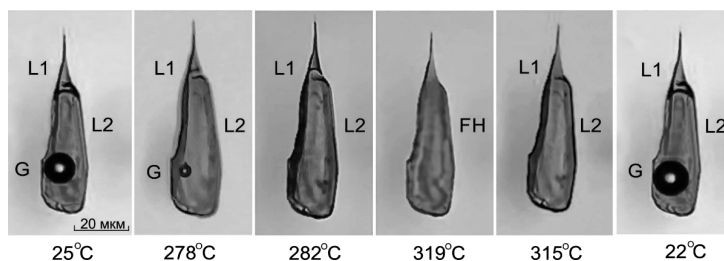


Рис. 5. Термограмма существенно нефтяного включения. При температуре 278–282°C исчезает газовая (в основном метановая фаза), и флюид становится двухфазным, главным образом, нефтяным со свободной водной фазой. Дальнейшее повышение температуры до 319°C приводит к полному растворению водной фазы в нефти с возникновением гомогенного флюида.

Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. (1979). Термобарогеохимия. М.: Недра, 271 с.
 Реддер Э. (1987). Флюидные включения. Природа включений и методы их исследования. Том 1. М.: МИР, 560 с.
 Самойлович Л.А. (1969). Зависимость между давлением, температурой и плотностью в одно-солевых растворах. М.: Недра, 48 с.
 Синтез минералов. (2000). Издание второе. Том 1. Александров: ВНИИСИМС, 662 с.
 Balitsky V.S., Penteley S.V., Balitskaya L.V., Novikova M.A., Bublikova T.M. (2011). Visual In-Situ Monitoring of the Behavior and Phase States of Water-Hydrocarbon Inclusions at High Temperatures and Pressures. *Petrology*, 19(7), pp. 653–674.

Статья поступила в редакцию 29.07.2020;

Принята к публикации 10.08.2020; Опубликована 31.08.2020

Сведения об авторах

Владимир Сергеевич Балицкий – доктор геол.-мин. наук, профессор, главный научный сотрудник, Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
 Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д. 4

Людмила Васильевна Балицкая – инженер-исследователь, Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН

Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д. 4

Татьяна Викторовна Сеткова – канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН

Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д. 4

Мария Алексеевна Голунова – канд. геол.-мин. наук, научный сотрудник, Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН

Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д. 4

Татьяна Михайловна Бубликова – канд. хим. наук, научный сотрудник, Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН

Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д. 4

IN ENGLISH

Conference proceedings

Is it possible to replenish oil in abandoned fields due to the interaction of hydrothermal solutions with enclosing bituminous and carbonous rocks? (Experiment with the participation of fluid inclusions)

V.S. Balitsky, L.V. Balitskaya, T.V. Setkova, M.A. Golunova, T.M. Bublikova*

Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

*Corresponding author: Vladimir S. Balitsky, e-mail: balvlad@iem.ac.ru

Abstract. The article considers the possibilities of oil and gas replenishment in previously worked out fields on the basis of experimental data on the interaction of bituminous and carbonaceous rocks with hydrothermal solutions and the simultaneous growth of quartz with fluid inclusions in them. These solutions can generate and transport oil and gas in pre-critical, sub- and supercritical states. The data obtained confirm the ideas of a number of petroleum geochemists about the migration of liquid hydrocarbons in the Earth's interior in the form of high-temperature homogeneous, including supercritical fluids, and also explains the possibility of deep metamorphism of oil and the formation of the deepest fields of dry gas and graphite. It is especially important that the results of experimental studies using synthetic water-hydrocarbon inclusions make it possible to state that depleted oil fields can replenish lost oil and gas due to the interaction of hydrothermal solutions with the surrounding host bituminous and carbonaceous rocks.

Keywords: hydrocarbon replenishment, water-hydrocarbon fluids, crystal growth, fluid water-hydrocarbon inclusions

Recommended citation: Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Setkova T.V., Golunova M.A., Bublikova T.M. (2020). Is it possible to replenish oil in abandoned fields due to the interaction of hydrothermal solutions with enclosing bituminous and carbonous rocks? (Experiment with the participation of fluid inclusions). *Georesursy = Georesources*, Special issue, pp. 36–39. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.SI.36-39>

Acknowledgments: *The work was performed at the IEM RAS, research topic AAAA-A18-118020590150-6.*

References

Balitsky V.S., Bondarenko G.V., Pironon Zh., Penteley S.V., Balitskaya L.V., Golunova M.A., Bublikova T.M. (2013). On the causes of vertical zoning in hydrocarbon distribution in earth interior: experimental evidences of crude oil cracking in high-temperature aqueous-hydrocarbon fluids. *Supercritical fluids. Theory and practice*, 8(2), pp. 39–60. (In Russ.)
 Balitsky V.S., Penteley S.V., Balitskaya L.V., Novikova M.A., Bublikova T.M. (2011). Visual In-Situ Monitoring of the Behavior and Phase States

of Water-Hydrocarbon Inclusions at High Temperatures and Pressures. *Petrology*, 19(7), pp. 653–674.

Ermakov N.P., Dolgov Yu.A. (1979). Thermobarogeochemistry. Moscow: Nedra, 271 p. (In Russ.)

Roedder, E., 1984, Fluid Inclusions, Reviews in Mineralogy. V. 12. Mineralogical Society of America, Chelsea, Michigan, 644 p.

Samoilovich L.A. (1969). The relationship between pressure, temperature and density in single-salt solutions. Moscow: Nedra, 48 p. (In Russ.)

Synthesis of minerals. (2000). II ed. V.1. Aleksandrov: VNIISIMS, 662 p. (In Russ.)

About the Authors

Vladimir S. Balitsky – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Senior Researcher, Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences

4 Ac. Osypyan st., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russian Federation

Lyudmila V. Balitskaya – Research Engineer, Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences

4 Ac. Osypyan st., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russian Federation

Tatyana V. Setkova – Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences

4 Ac. Osypyan st., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russian Federation

Mariya A. Golunova – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Researcher, Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences

4 Ac. Osypyan st., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russian Federation

Tatyana M. Bublikova – Cand. Sci. (Chemistry), Researcher, Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences

4 Ac. Osypyan st., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russian Federation

Manuscript received 29 July 2020;

Accepted 10 August 2020; Published 31 August 2020