

DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/4_2021

УДК 552.578.2.061.3

Абрамов В.Ю.ЗАО «ГИДЭК», Москва, Россия, abramov@hydec.ru**Пятаев А.А.**ООО «Геосистемы», Саратов, Россия, geosistems@mail.ru

ВОЗМОЖНОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ ТЕРМОМЕТАМОРФИЧЕСКОГО ГЕНЕЗИСА И РОЛЬ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

На примере сверхкритических флюидов углекислого газа и воды с позиций сверхкритической флюидной экстракции органических веществ из осадочных горных пород и сверхкритического крекинга углеводородов, обосновывается возможность формирования залежей углеводородных систем магматического и термометаморфического генезиса.

Ключевые слова: *сверхкритические флюиды углекислого газа и воды, формирование залежей углеводородов, сверхкритический крекинг углеводородов.*

Введение

Споры между школами: нефть осадочного генезиса (сапропелевая) или островодужная, рифтовая, магматическая - делятся достаточно долго, а истина находится посередине, процессы нафтидогенеза взаимосвязаны высокими температурами и давлениями, то есть можно говорить о возможности глобального круговорота углерода в природе с позиций дрейфа литосферных плит и спрединга океанического дна [Абрамов, Пятаев, 2020].

Общие положения

Необходимым условием для формирования залежей углеводородных (УВ) систем являются температура и давления, наличие в горных породах углерода в степени окисления (0) и зон современной или древней магматической деятельности, генерирующих сверхкритические газы – сверхкритические флюиды (СКФ) термометаморфического генезиса, включая углекислый газ, сероводород, хлороводород, воду и жирные газы – гомологи метана и др., как продукты термометаморфизма осадочных горных пород. Они обладают высокой проникающей способностью и как следствие – СКФ экстрагируют рассеянные органические вещества из больших объемов горных пород, переносят их к областям разгрузки с меньшим пластовым давлением и рекстрагируют в виде нефти в литологических ловушках-коллекторах, тектонических разломах в следствие их декомпрессии и адиабатического охлаждения при расширении. От давления декомпрессии СКФ - экстрагентов УВ зависит фракционный состав нефти, так как в первую очередь в

самостоятельную фазу выделяются УВ с большим углеродным числом, происходит природный сверхкритический крекинг или хроматография – разделение на отдельные фракции с меньшей молекулярной массой. В глубоких горизонтах осадочного чехла из СКФ - экстрагентов УВ накапливаются тяжелые фракции нефти, а в приповерхностных коллекторах - легкие нефти в соответствии с критическими точками индивидуальных СКФ – экстрагентов УВ (табл. 1).

Таблица 1

Критические параметры некоторых газов [Handbook of Chemistry..., 1959]

Газ	Критическая температура, °С	Критическое давление, атм.	Критическая плотность, г/см ³
CO ₂	31,1	73,0	0,460
HBr	90	84	—
HCl	51,4	81,6	9,42
HI	151	82	—
H ₂ Se	138	88	—
H ₂ S	100,4	88,9	—
CH ₄	-82,5	45,8	0,162
C ₂ H ₆	32,25	50,04	0,210
C ₃ H ₈	95,75	44,9	0,226
C ₄ H ₁₀	134,15	37	0,234
SO ₂	157,2	77,7	0,52
H ₂ O	374,0	217,7	0,4

Статистика размещения месторождений нефти и газа по глубине в осадочных бассейнах мира однозначно свидетельствует о наличии оптимального глобального уровня в 1-3 км, на который приходится до 85% разведанных запасов нефти и газа. Для бассейнов бывшего СССР на глубинах до 3,5 км сосредоточено 92% разведанных запасов нефти и 88% запасов газа. Вместе с тем, не менее 50% прогнозных ресурсов УВ-сырья приурочены к интервалу глубин от 3,5 до 7 км. Что касается глубинного положения очагов генерации нефти, которым отвечают зоны с температурой 100-160°С и более, то для них характерен большой разброс в интервале – от 2 до 10 км, причем если первая статистическая особенность имеет более универсальный характер для любого типа бассейнов, то вторая индивидуальна для каждого бассейна.

В пользу возможного абиогенного синтеза УВ свидетельствуют и некоторые УВ алмазоподобного строения – мостиковый УВ адамантан, или трициклодекан. Адамантан, открытый впервые в нефтях С. Ландой в начале 30-х гг. прошлого столетия, стал в последние годы важным цикланом. Температура плавления адамантана, равная +269°С, необычно высока для такого сравнительно низкомолекулярного насыщенного УВ, а также повышена плотность 1,07 г/см³. Она обусловлена высокой симметрией жесткой алмазоподобной молекулы адамантана. Вместе с тем относительно слабое межмолекулярное взаимодействие в ее кристаллической решетке обуславливает легкую возгонку этого УВ.

Если раньше считалось, что эти УВ находятся в нефтях, генерированных в глинистых толщах фанерозоя, то в настоящее время установлено, что адамантаны присутствуют и в более древних нефтях морского и континентального генезиса, в зрелых и в незрелых нефтях, аккумулярованных как в терригенных, так и в карбонатных толщах, не обладающих каталитической активностью [Востриков и др., 2012]. Эти УВ присутствуют и в кристаллическом фундаменте Татарского свода [Востриков и др., 2012]. Как правило, в нефтях и конденсатах встречаются УВ ряда адамантанов с небольшим заместителем – этильным и имеют хотя бы один заместитель в голове моста. В результате термического крекинга и кислотно-каталитических превращений высокомолекулярных насыщенных УВ (Т кипения выше 350°C), а также полярных компонентов (смола и асфальтенов) нефтей различного генетического типа образуются все теоретически возможные адамантаны C₁₀-C₁₄ с боковой цепью, аналогично нефтям, не больше этильной. Это указывает на наличие как адамантановых фрагментов в составе высокомолекулярных нефтяных соединений, так и высокомолекулярных протоадамантановых УВ, которые получены и путем высокотемпературного крекинга индивидуальных *n*-алканов (*n*-C₁₆, *n*-C₁₉, *n*-C₂₂, *n*-C₃₄, *n*-C₃₆), абиогенный синтез которых из углерода и водорода возможен.

Детальное химическое изучение нефтей и органического вещества вмещающих нефтегазоматеринских пород позволило В.И. Вернадскому допустить возможность происхождения жидких УВ, из ювенильных УВ. Он предполагал возможность ювенильного происхождения УВ-систем типа газов гомологов метана и никогда не возражал против гипотез образования нефти за счет «УВ глубинного происхождения...» [Борц и др., 2013]. Содержащиеся в нефтях и природном газе азотистые и кислородные соединения связаны, по его мнению, непосредственно с образованием самих УВ. Главным движущим транспортом, кроме плотностного всплытия УВ, по мнению авторов, являются расширяющиеся сверхкритические газы (газ-лифт) гидротермальных систем ювенильного происхождения, состоящие из физической смеси несмешиваемых сверхкритических газов: этана, пропана, бутана, углекислого газа, сероводорода и воды.

С «жидкой - обыкновенной» водой - субкритической водой перечисленные сверхкритические газы не реагируют, образуя эмульсию, а взаимодействует жидкая H₂O с кислыми газами (CO₂, HCl, H₂S, H₃As) только в критических точках, где образуются соответствующие кислоты. Они нейтрализуются горными породами и как следствие - субкритическая вода становится металлоносной, а ниже критических точек H₂S, H₃As происходит гидротермальное осаждение сульфидов и арсенидов полиметаллов, вследствие образования с водой соответствующих кислот.

Гидротермальное рудообразование и образование залежей УВ-систем это, по мнению

авторов, звенья одной цепи – гидротермальных СКФ, где последовательно, по мере уменьшения давления и температуры при движении их к поверхности Земли магматические сверхкритические газы, включая воду, осаждают минералы и УВ. В критических точках индивидуальных СКФ (см. табл. 1) происходит смена полярности растворителя (экстрагента) с неполярного на полярный, то есть смена растворителя неполярных органических веществ (УВ) на растворитель неорганических веществ. При смене полярности растворителя, например CO_2 в критической точке, происходит выделение экстрагированных ранее из осадочных отложений УВ в виде нефти в коллекторах (расширительных емкостях). Иными словами, залежи УВ-систем являются типичными стратиформными месторождениями нефти как и залежи стратиформных сульфидов (сульфо-арсенидов) полиметаллов, например в песчаниках или конгломератах, образовавшихся вследствие декомпрессии (переход газов через критические точки) рудоносных и нефтеносных сверхкритических гидротермальных систем. Образование нефти в многослойных гидрогеологических структурах типа артезианских бассейнов является наложенным процессом внедрения рудоносных и нефтеносных газовой-жидких гидротерм сверхкритических газов и воды.

Теория ювенильного (глубинного) происхождения подземных вод впервые разработана и выдвинута австрийским геологом Э. Зюссом в 1902 г. По его мнению, они возникают из водяного пара и газообразных продуктов, выделяющихся из расплавленной магмы в глубоких недрах земли. Продвигаясь в высшие зоны земной коры, эти вещества конденсируются, вследствие чего и образуются скопления воды. В далеком геологическом прошлом ювенильные воды занимали большой удельный вес, но с течением времени, по мере того как охлаждалась земная кора и уплотнялись осадочные породы, влияние магмы уменьшалось и формирование ювенильных вод замедлялось. В том, или ином количестве ювенильные воды могут содержаться в подземных водах зон молодого вулканизма. Косвенным свидетельством наличия ювенильной составляющей в таких подземных водах считают повышенное содержание в них углекислого газа, водорода, гелия. Для пояснения основных положений сверхкритической, гидротермальной гипотезы формирования УВ-систем ниже рассмотрены некоторые физико-химические свойства СКФ H_2O и CO_2 .

Общие сведения о физико-химических свойствах сверхкритических флюидов

Сверхкритические условия – это физическое состояние вещества выше критической точки, где исчезает различие между газом и жидкостью. Оно характерно для всех газов, включая воду. Вещество обладает как диффузионностью газа, так и многими сольватационными свойствами жидкости. СКФ, как неполярный экстрагент, имеет ряд особенностей. По сравнению с обычным растворителем он характеризуется на 1-2 порядка

более низкой вязкостью, на 2-3 порядка большим коэффициентом диффузии и меньшей плотностью.

При сжатии газа вблизи критической точки его нельзя считать ансамблем частиц, действующих друг на друга при столкновениях. Молекулы газа взаимодействуют на расстоянии (поскольку сильно сближаются), что приводит к образованию «сгустков» вещества – флуктуации плотности, которые увеличиваются в размерах по мере приближения к критической точке и тоже взаимодействуют друг с другом. В окологкритической системе возникает структура, которая похожа на «газ» капель, она определяется уже свойствами всей совокупности частиц, а не индивидуальными свойствами составляющих, то есть носит кооперативный характер. Ансамбль молекул превращается в слаженный «коллектив», где каждый элемент зависит друг от друга. В результате взаимодействия (корреляций) всех частей и появляются свойства, присущие системе как единому целому и приводящие к резкому возрастанию одних физических характеристик и стремлению к нулю других, названными критическими. Например, в окологкритической жидкости малейшее приращение давления вызывают большие изменения плотности, сжимаемость многократно увеличивается, превращаясь в гиперсжимаемость, а если увеличить на один градус температуру среды с окологкритическими параметрами, то её объем может удвоиться. С микроскопической точки зрения окологкритическая жидкость представляется ансамблем молекул или «газом» капель, а макроскопической - сплошной средой с однородными (хотя и отличными от обычной) свойствами [Углевороды в нефтяной..., 2015].

Сверхкритическое состояние, переход через критическую точку, характерно для всех веществ, в том числе для H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , N_3As , CH_4 и его гомологов (см. табл. 1).

При анализе физико-химических свойств СКФ H_2O и CO_2 использованы материалы обзорной статьи «СКФ и СКФ-технологии» [Углевороды в нефтяной..., 2015]. Наиболее значимыми для понимания физико-химических процессов в сверхкритических условиях являются сведения о Исландском проекте глубокого бурения (Iceland Deep Drilling Project - IDDP), впервые обнародованные на геотермальном конгрессе (World Geothermal Congress, Bali, Indonesia, 2010) [Лифшиц, Чалая, 2010].

Бурение скв. IDDP-1 глубиной 4-5 км в горячей гидротермальной системе Крафла на о-ве Исландия проводилось с целью проверки возможности отбора СКФ из геотермальной системы и оценки рентабельности использования водного флюида, находящегося в сверхкритическом состоянии при температуре 400-600°C, для нужд геотермальной энергетики [Armannsson et al., 2014].

Скв. IDDP-1 на глубине 2,1 км проникла в расплавленные породы, и быстро остывающая магма риолитового состава в виде остывшего обсидианового стекла закупорила нижние 20 м

ствола, попытки пробурить до проектной отметки повторялись трижды с первоначальным результатом. Пробный выпуск перегретой воды начался в марте 2010 г., и к июлю 2010 г. скважина давала примерно 30 кг/сек перегретого пара при температуре 330°C и давлении 120 бар, а в период с ноября 2011 г. по июль 2012 г. устьевая температура физической смеси СКФ H₂O с СКФ углекислого газа, сероводорода, хлороводорода достигла 440°C при давлении 140 бар и расходе 14 кг/сек, что превышает критические параметры для перечисленных веществ, кроме воды. Вода на устье скважины - пресная (70 мг/кг), кислая (pH = 2,44) с высоким содержанием железа (21,5 мг/кг), никеля (3,18 мг/кг), хрома (4,9 мг/кг), растворенных газов: CO₂ (560 мг/кг); H₂S (250 мг/кг); скважина «курила» сульфидами железа черного цвета как «черный курильщик» [Лифшиц, Чалая, 2014; Armannsson et al., 2014].

Сверхкритические флюиды воды

Из всех веществ вода претерпевает самые сильные изменения, переходя в сверхкритическое состояние (СКФ H₂O). Если при нормальных условиях (давлении и температуре) вода – полярный растворитель, то в сверхкритической воде растворяются почти все органические вещества, она является неполярным растворителем, те же свойства характерны для наиболее изученного диоксида углерода. Зависимость растворяющей способности СКФ H₂O от давления и температуры во многом обусловлена особым характером и динамикой водородных связей между молекулами. Водородные связи во многом определяют микроструктуру воды и ее уникальные, по сравнению с другими жидкостями, свойства. Особый, присущий только воде, механизм таких процессов, как растворение и транспорт протонов, является результатом движений молекул в постоянно меняющейся структуре сетки водородных связей [Углеводороды в нефтяной..., 2015]. Вода при сверхкритическом давлении и температуре представляет собой смесь двух компонент: 1) газоподобной, по своим свойствам близкой к идеальному газу, состоящей из свободно вращающихся молекул воды, и 2) жидкоподобной, принципиально не отличающейся от обычной воды.

Жидкая (Т – 0-100°C), субкритическая (Т – 100-374°C) и сверхкритическая вода (СКФ H₂O) (Т – более 374°C) отличаются друг от друга количеством водородных связей между молекулами воды. В сверхкритической воде водородные связи минимальны. Именно водородные связи определяют высокую критическую температуру H₂O, так резко отличающую воду от других гидридов элементов VI группы таблицы Д.И. Менделеева. Жидкая вода - более «жидкая», сверхкритическая – более газоподобная, это фаза не жидкая, но и не газообразная. В физическом смысле это, скорее, микрогетерогенная смесь газоподобных и жидко-подобных конфигураций молекул воды, быстро сменяющих друг друга.

СКФ H₂O хорошо растворяет кислород и органические вещества, включая нефтяные УВ. Он является, в отличие от жидкой воды, неполярным растворителем, неорганические соли в нем плохо растворимы. Поэтому СКФ H₂O более опреснен, чем жидкая вода. Являясь основой «гидротермального флюида – физической смеси (эмульсии) несмешивающихся СКФ», то есть горячего, сильно сжатого водного физического раствора многофазных компонентов, СКФ H₂O принимает неперенное участие в важнейших геологических процессах, включая гидротермальное рудообразование.

СКФ являются динамичными фазами, даже небольшое отклонение температуры и давления вблизи критической точки изменяет физико-химические характеристики воды как растворителя, поэтому при малейших флуктуациях давления и температуры в такой сверхкритической воде могут полностью растворяться или, наоборот, осаждаться неорганические оксиды, сульфиды, арсениды и другие соли, выделяться или растворяться нефть и её составляющие УВ. Именно процессом сверхкритической газовой экстракции органических веществ из нефтематеринских осадочных горных пород авторами статьи объясняется магматическое, термометаморфическое происхождение месторождений нефти. Сверхкритическая экстракция органических веществ из нефтематеринских осадочных горных пород происходит из большого объема горных пород, погружившихся при осадконакоплении в сверхкритические условия. Образование месторождений нефти происходит в коллекторах, включая разломы, где при разгрузке в них СКФ с экстрактами органических веществ, происходит резкое уменьшение давления, их расширение и переход через критические точки, вследствие чего органические вещества нефтяного ряда переходят в самостоятельные фазы. При этом самые легкие фракции УВ, как наиболее растворимые, выделяются последними, в том числе у поверхности Земли.

Механизм сверхкритической экстракции нефтяных УВ и образование нефти в потоке СКФ (сверхкритический крекинг сырой нефти) на примере диоксида углерода и воды рассмотрен в опубликованных работах [Лившиц, 2009; Абрамов, 2014; Крапивнер, Абрамов, 2015], а также месторождений Кавказских минеральных вод [Абрамов, Вавичкин, 2010; Абрамов и др., 2012, 2013; Абрамов, 2013; Абрамов, Пятаев, 2020].

На примере Эссентукского и Нагутского месторождений углекислых минеральных вод [Абрамов, 2013] приведен механизм обогащения минеральных вод биологически активными органическими веществами, показана важная роль природной сверхкритической углекислоты как экстрагента органических веществ из вмещающих горных пород в формировании лечебных свойств углекислых минеральных вод. Именно по параметру ($C_{орг}$) природная углекислота отличается от искусственной, а минеральные углекислые воды природного газирования являются наиболее ценными, благодаря наличию в них экстрагированных CO₂

органически веществ, в том числе быстро окисляющихся. Именно этим объясняется более высокая эффективность санаторно-курортного лечения населения «у источника – бювета» по сравнению с бутилированной водой. Роль СКФ (СКФ) CO_2 и H_2O в экстракции (растворении) заключается в переносе и отложении легких неполярных УВ углекислых минеральных вод, в том числе нефтяного ряда ($C \leq 10$), мигрирующих в растворенном СКФ виде. При подъеме минеральных вод к земной поверхности в критических точках вследствие изменения полярности (неполярный \rightarrow полярный) растворителя (СКФ H_2O и CO_2) происходит выделение экстрагированных органических веществ в самостоятельную фазу, растворимую полярной, жидкой H_2O на уровне взаимной растворимости. СКФ CO_2 , мигрирующие из зоны термометаморфизма магматического очага под Кавминводским интрузивно-купольным поднятием, не только придают минеральным водам углекислый облик, но и обогащают их биологически активными органическими веществами.

Из вышесказанного следует вывод, что применительно к Нагутскому и Эссентукскому месторождениям углекислых минеральных вод из магматического очага, связанного с Кавминводским интрузивно-купольным поднятием, по разрывным нарушениям и зонам тектонической трещиноватости к поверхности Земли поднимается поток СКФ H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , CH_4 и его гомологи с экстрагированными из горных пород органическими веществами. При уменьшении температуры и давления потока СКФ ниже критических параметров (табл. 2) из индивидуальных СКФ по критическим точкам происходит выделение экстрагированных органических (металлоорганических) веществ в самостоятельную фазу, не смешиваемую с водой. Вода значительно раньше переходит в субкритическое жидкое состояние, становится кислой гидротермальной субкритической водой, обладающей свойствами полярного растворителя для всех неорганических веществ.

Экстракция СКФ CO_2 органических веществ из водовмещающих горных пород продолжается до изобаты 73 атм., что примерно соответствует глубине от поверхности 700 м; здесь СКФ CO_2 и вода ведут себя как две несмешивающиеся жидкости. Выше указанных отметок происходит переход флюида в газ с выделением экстрактов биологически активных органических веществ в самостоятельную фазу, вода становится углекислой. Для глубоких скважин (> 1 км) переход СКФ CO_2 в газ наблюдается в стволах скважин при разрушении эмульсии СКФ CO_2 и воды.

Для определения генезиса углекислого газа выполнена оценка доли этого газа биогенного происхождения в формировании растворенных карбонатных компонентов минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений (табл. 3). Для этого отобраны пробы минеральной воды, которые законсервированы гидроксидом бария. Изотопные исследования выполнены В.А. Поляковым.

Таблица 2

Критические температуры и давления для некоторых газов [Handbook of Chemistry..., 1959]

Газ	Критическая температура, °C	Критическая температура, °K	Критическое давление, атм.	Критическая плотность, г/см ³
CO ₂	31,1	304,3	73,0	0,460
HBr	90	363	84	—
HCl	51,4	324,6	81,6	9,42
HI	151	424	82	—
H ₂ Se	138	411	88	—
H ₂ S	100,4	373,6	88,9	—
CH ₄	-82,5	190,7	45,8	0,162
C ₂ H ₆	32,25	305,25	50,04	0,210
C ₃ H ₈	95,75	368,75	44,9	0,226
C ₄ H ₁₀	134,15	407,15	37	0,234
SO ₂	157,2	430,4	77,7	0,52
H ₂ O	374,0	647,2	217,7	0,4

Таблица 3

Результаты изучения проб минеральной воды Эссентукского и Нагутского месторождений

Дата отбора	Водопункт	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ V-PDB	Доля биогенного CO ₂ , %
18.03.2020 г.	Скв. 1р (P _{ge})	-7,6	30
18.03.2020 г.	Скв. 2р (P _{ge})	-7,9	32
10.03.2020 г.	Скв. 9-бис (K2)	-1,1	4
18.03.2020 г.	Скв. 13-н (K2)	-0,8	3
19.03.2020 г.	Скв. 26-н (K1a-a11)	-5,1	20
18.03.2020 г.	Скв. 43 (K1a-a11)	-4,9	20
18.03.2020 г.	Скв. 47 (K2)	-1,3	5
18.03.2020 г.	Скв. 49 (K1a-a11)	-2,8	11
18.03.2020 г.	Скв. 56э (K1a-a11)	-3,6	14
25.05.2005 г.	Скв. 47 (K2)	-1,6	6
25.05.2005 г.	Скв. 26-н (K1a-a11)	-5,4	22

Основным источником углекислого газа минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений является термометаморфическая углекислота глубинного происхождения. Доля углекислого газа биогенного генезиса, продуцируемого процессами сульфатредукции при окислении УВ нефтяного ряда, максимальна (до 46%) для палеогенового (эльбурганского) комплекса; для нижнемелового водоносного комплекса эта доля достигает 32%, а в верхнемеловом комплексе она не превышает первых процентов. Данный факт объясняется поступлением в верхнемеловой водоносный комплекс СКФ CO₂ термометаморфического генезиса из фундамента и газовой залежи апт-альба в самостоятельной фазе, где СКФ CO₂ переходит в газ, разбавляя биогенную составляющую. Данное утверждение хорошо коррелирует с концентрацией метана в спонтанном газе как продукта биodeградации наряду с углекислым газом и сероводородом.

Для определения УВ нефтяного ряда в водовмещающих горных породах выполнен отбор проб из керна скв. 24-бис-1 при ее бурении. Пробы мергелей эльбурганского водоносного горизонта герметично законсервированы и проанализированы на фракционный состав УВ во Всероссийском научно-исследовательском институте метрологии им. Д.И. Менделеева (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева). Результаты анализа показали, что экстрагируемые гексаном УВ представлены легкими органическими веществами нефтяного ряда с $C < 10$, как и в анализах минеральной воды (табл. 4), что указывает на единый источник их поступления в горные породы и минеральные воды – экстракты органических веществ СКФ CO_2 .

Таблица 4

Результаты изучения проб углеводородов из керна скважин Эссентукского и Нагутского месторождений

Ингредиент (фракционный состав)	Результат измерений, мкг/дм ³					
	Скв. 9-бис	Скв. 26-н	Скв. 43	Скв. 47	Скв. 49	Скв. 56-э
< C ₁₀	467	781	1048	< 50	635	381
C ₁₀ -C ₂₀	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50 (13.0)	< 50
C ₂₁ -C ₃₀	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
> C ₃₀	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Нефтяные УВ (суммарно)	467	781	1048	< 50	648	381

Примечание. Метод анализа – газохроматографический (ПНД Ф 14.1:2.116-97).

Параллельно с определениями фракционного состава органических веществ подземных минеральных вод скв. 26-Н выполнен анализ концентраций индивидуальных нормируемых органических веществ, обладающих токсичными свойствами (табл. 5). Так, из фактических данных следует, что в исследуемых водах практически отсутствуют поверхностно-активные вещества, галогензамещенные УВ, в том числе четыреххлористый углерод, хлороформ, бромформ, дибромхлорметан, бромдихлорметан, 1,2-дихлорэтан, 1,1-дихлорэтан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, а также хлорорганические пестициды - линдан, гептахлор, ДДТ, 2,4-Д. В составе фенолов на уровне долей – первых микрограммов в 1 л идентифицированы, собственно, фенол, крезол, диметилфенолы, алкилфенолы (с $C > 3$). Среди ароматических УВ обнаружены «следовые» количества бензола (~1,2 мкг/л), толуола (2,85 мкг/л), этилбензола (0,6 мкг/л), ксилола (~1 мкг/л), а также алкилбензолы с $C = 3$ и $C = 4$.

Современное гидротермальное сульфидное рудообразования наблюдается, в так называемых, «черных курильщиках» - конусовидных постройках из сульфидов тяжелых металлов, в основном железа. В них источником растворенных тяжелых металлов является кислая субкритическая вода, а осадителем металлов в твердую фазу в виде сульфидов - СКФ

H₂S, несмешивающийся с водой. За счет резкого уменьшения давления и температуры в точке разгрузки смеси СКФ на вершине «черного курильщика», СКФ H₂S переходит через критическую точку (см. табл. 1) и образует с водой ионный раствор, содержащий сульфид-ионы, осаждающие тяжелые металлы в нерастворимый в воде осадок черного цвета – FeS, при этом в жерле постройки «курильщика» образования сульфидов металлов не происходит из-за высоких РТ - параметров физической смеси СКФ, так как СКФ H₂S с водой – две инертные несмешивающиеся жидкости. Аналогично ведет себя углекислый газ и сверхкритический мышьяковистый водород (арсин) из-за схожести их критических параметров (см. табл. 1).

Таблица 5

**Групповой состав органических веществ подземных минеральных вод скв. 26-Н
Нагутского месторождения**

Содержания групп органических веществ, мг/л	Дата опробования			
	22.04.1992 г.	06.08.1993 г.	28.01.1998 г.	02.02.1998 г.
Окисляемость перманганатная, мг О/л	1,2	0,96	1,12	1,44
С орг. нелетучих соединений	1,6	1,9	1,7	2,18
Нефтепродукты	-	-	-	0,86
Битумы: нейтральные кислые	0,6	0,7	0,9	0,8
	0,4	0,6	1,0	0,9
Ароматические УВ	0,2	Не обн.	0,3	0,35
Гумусовые вещества	0,2	3,5	3,8	3,3

Примечание. Фенолы, летучие жирные и нафтенновые кислоты не обнаружены.

Физико-химические свойства СКФ CO₂ и H₂O в геологической литературе не описаны, хотя участие их в геологических и гидрогеологических процессах несомненно.

А.Б. Островский и Л.В. Боровский при разработке природной модели Нагутского месторождения углекислых минеральных вод типа «Есентуки-17», «Есентуки-4», «Боржомии» называли СКФ CO₂ и H₂O «водногазовыми флюидами», поступающими из кристаллического фундамента в эксплуатационные нижне-верхнемеловые водоносные комплексы. Они первыми выделили в пределах нижнемелового апт-альбского водоносного комплекса «метаново-углекислую залежь» в зоне её термодинамической устойчивости и связали с ней зону аномально высоких пластовых давлений, показав на данных термо-динамо-метрического каротажа скважин, что «залежь углекислого газа» на 10-15°С ниже температуры вмещающих горных пород, из-за с адиабатического расширения углекислоты в стволах скважин.

В.В. Хаустов предложил понятие ювенильного водного флюида (ЮВФ) (взамен «ювенильных вод» Э. Зюсса), генетически связанного с глубинными геодинамическими процессами. Вода, входящая в состав этого флюида, не имеет прямых генетических признаков.

Он рассмотрел косвенные методы, позволяющие устанавливать ее генезис. Автор утверждает, что участие ЮВФ в формировании природных вод носит достаточно масштабный характер.

ЮВФ представляет собой первичную воду, зарождение которой осуществляется в верхнемантийных, а возможно и более глубоких очагах плавления (плюмы, «горячие точки»), которая мигрирует в сторону поверхности Земли вместе с сопутствующими летучими компонентами, в первую очередь газами.

Что же касается минерализации и солевого состава ювенильных вод, то они опреснены, поскольку в момент своего зарождения ювенильные воды, отождествляемые авторами с СКФ-Н₂O, не могут содержать в себе растворенных веществ, так как растворитель неполярный, в отличие от обыкновенной воды – полярного растворителя. В дальнейшем формирование химического состава ювенильных вод происходит за счет процессов растворения мантийногенных газов и взаимодействия с вмещающими породами (углекислотное растворение алюмосиликатов). Поэтому воды ювенильного генезиса наряду с низкой минерализацией имеют среди преобладающих анионов карбонатный (гидрокарбонатный) ион, а среди катионов – натрий (калий).

В книге «Кольская сверхглубокая» Л.В. Боровский приводит сведения о вскрытии скв. СГ-3 в зоне регионального разуплотнения (интервал 4,5-9,0 км) на глубине 6720 м относительно маломинерализованных хлоридно-гидрокарбонатных вод с минерализацией 10,3 г/л, рН до 7,5 при фоновых значениях 8,5-9, что указывает на участие СКФ СО₂ и Н₂O в опреснении подземных вод и формировании гидрокарбонатного химического состава вод.

При проходке скв. СГ-3 до проектной глубины в основном встречены хлоридные, «метаморфизованные» соленые воды и рассолы. Формирование указанной аномалии до глубины 7 км вероятно обусловлено циркуляцией СКФ СО₂ и Н₂O по отдельной системе трещиноватости, гидравлически несвязанной с выше лежащими интервалами соленых хлоридных вод (избыточный напор 80 м), которые и образуют пониженную минерализацию и гидрокарбонатный химический состав.

В статье «Происхождение уникальной геохимической аномалии в зоне перехода от континента к океану между Свальбардом и хребтом Книповича» рассматривается гидрогеохимический феномен в рамках более общей проблемы происхождения инверсионных поровых и трещинных вод в осадочных чехлах [Гумеров, Яруллин, 2008]. Обосновывается связь аномально низкой минерализации и высокой щелочности этих вод с поступлением в осадочный чехол высокотемпературных СКФ СО₂ и Н₂O из магматического очага в фундаменте.

В результате переоценки запасов и прогнозных ресурсов минеральных углекислых вод Эссентукского и Бештаугорского месторождений сделан вывод, что ресурсная база

минеральных вод рассматриваемых месторождений формируется за счет инфильтрационного питания в области выхода продуктивных водоносных горизонтов на дневную поверхность, а также поступления сверхкритического газожидкостного флюида H_2O и CO_2 из кристаллического фундамента в пределах Минераловодского интрузивного района по кольцевым и оперяющим разломам вокруг гор-лакколитов (прежде всего Бык и Бештау), а также тектоническим разломам фундамента, затрагивающим полностью или частично мезокайнозойскую толщу и активным в современную геологическую эпоху [Абрамов и др., 2012]. Последняя составляющая и является так называемой «коренной магматической струей», определяющей формирование термогазохимического состава минеральных вод за счет кислых газов (CO_2 , HCl , H_2S и др.), взаимодействующих с водой с образованием кислот.

Сверхкритические флюиды углекислого газа

СКФ углекислого газа (СКФ CO_2) являются наиболее изученными среди других СКФ, в связи с относительно низкими критическими параметрами (см. табл. 1), достижение которых не требует больших энергетических и материальных затрат, он не взрывоопасен в отличие от пропана и бутана. За последние 30 лет они применяются в технологиях сверхкритической экстракции, разделении, концентрировании и хроматографии органических веществ, в том числе металлоорганических веществ.

СКФ CO_2 – неполярный растворитель, как гексан, экстрагирует неполярные органические вещества: терпеновые соединения, воски, органические пигменты, высокомолекулярные насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, алкалоиды, жирорастворимые витамины и фитостерины, сложные эфиры, УВ нефтяного ряда. При переходе в газ в критической точке СКФ CO_2 выделяет их. Растворяющая способность СКФ увеличивается с ростом давления: чем оно выше, тем задействован больший спектр органических, металлоорганических веществ. При падении давления уменьшается его плотность и, как следствие, растворяющая способность. Движение сверхкритических СКФ CO_2 к поверхности Земли приводит к уменьшению их плотности, температуры вследствие адиабатического расширения, растворимости экстрагированных веществ. Растворенные в них органические вещества выделяются последовательно по молекулярным массам по мере снижения давления и, как следствие, растворимости. Эффект применяется в сверхкритической хроматографии при анализе смеси органических веществ и разделении (очистке) нефтяных УВ, например, моторных масел от асфальтенов и тяжелых битумов [Углеводороды в нефтяной..., 2015]. СКФ CO_2 используются при переработке радиоактивных отходов, путем внесения в них органических комплексонов. Органические комплексоны образуют соединения с металлами, экстрагируют их, например, уран, и в форме металлоорганических

соединений, растворенных в СКФ CO₂, извлекают полезные компоненты отходов. СКФ CO₂ образует с водой физический раствор двух несмешивающихся фаз – эмульсию с размером частиц воды около 50 мкм. В работе [Балицкий и др., 2013] выполнено экспериментальное исследование раздельного существования фаз в двухфазных системах субкритическая вода - сверхкритический углекислый газ. По данным анализа дифракционных картин рассеяния лазерного излучения на каплях воды в СКФ CO₂, а также оптической микроскопии при давлении 10,0 МПа и температуре 40°C определена величина их среднего диаметра, составившая 55±3 мкм.

Сверхкритические флюидные технологии экстракции органических веществ в настоящее время находятся в процессе бурного развития и распространения. Растворяющая способность СКФ значительно зависит от температуры и давления, что позволяет обеспечить селективную экстракцию. Особое применение сверхкритические флюидные технологии получили в процессах переработки отработавшего ядерного топлива, отходов урановых производств и селективном извлечении актинидов. Несмотря на высокую степень экспериментальной проработки данной тематики, остаются невыясненными причины существенного увеличения экстракционной эффективности в двухфазных системах, состоящих из СКФ CO₂ и малого (но не менее 0,3 об%) количества дистиллированной воды.

СКФ H₂O и CO₂ являются сильными окислителями металлов. В работе А.А. Вострикова с соавторами исследовано образование горючих газов при окислении массивных образцов вольфрама (923 К) и циркония (773 и 873 К) СКФ H₂O/CO₂ (мольное отношение [CO₂]/[H₂O] = 0,17-0,26) при давлении около 300 атм. [Востриков и др., 2012]. При окислении получены моноклинный WO₃, моноклинный W₁₉O₅₅, моноклинный ZrO₂, H₂, CO, CH₄ и графит на поверхности оксида вольфрама.

Заключение

Гидротермальное рудообразование и образование залежей УВ-систем - это звенья одной цепи – гидротермальных СКФ, где последовательно, по мере уменьшения давления и температуры при движении их к поверхности Земли магматические сверхкритические газы, включая воду, осаждают минералы и УВ.

В критических точках индивидуальных СКФ происходит смена полярности растворителя (экстрагента) с неполярного на полярный, то есть смена растворителя неполярных органических веществ (УВ) на растворитель неорганических веществ.

При смене полярности растворителя, например CO₂ в критической точке, происходит выделение экстрагированных ранее из осадочных отложений УВ в виде нефти и накопление в коллекторах (расширительных емкостях).

Залежи УВ-систем являются типичными стратиформными месторождениями нефти, как залежи стратиформных сульфидов (сульфо-арсенидов) полиметаллов, например, в песчаниках или конгломератах, образовавшихся вследствие декомпрессии (переход газов через критические точки) рудоносных и нефтеносных сверхкритических гидротермальных систем.

Образование нефти в многослойных гидрогеологических структурах типа артезианских бассейнов является наложенным процессом внедрения рудоносных и нефтеносных газовой-жидких гидротермальных сверхкритических газов и воды в пластовые подземные воды.

Литература

Абрамов В.Ю. Формирование органического состава углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений // Разведка и охрана недр. - 2014. - №5. - С. 47-51.

Абрамов В.Ю. Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях (на примере Нагутского месторождения углекислых минеральных вод) // Недропользование XXI век. - 2013. - № 5. - С. 67-71.

Абрамов В.Ю., Боровский Б.В., Ершов Г.Е., Язвин А.Л. Опыт переоценки запасов и прогнозных ресурсов минеральных вод Эссентукского и Бештаугорского месторождений // Недропользование XXI век. - 2013. - № 5. - С. 37-45.

Абрамов В.Ю., Боровский Б.В., Лизогубов В.А., Язвин А.Л. Новый взгляд на формирование ресурсов и термо-газохимического состава углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: труды Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. - Томск, 2012. - С. 288-192.

Абрамов В.Ю., Вавичкин А.Ю. Особенности формирования термогазохимического состава минеральных вод Эссентукского месторождения // Разведка и охрана недр. - 2010. - №10. - С.27-32.

Абрамов В.Ю., Пятаев А.А. О роли гидротермальных сверхкритических флюидов в формировании залежей углеводородных систем магматического и термометаморфического генезиса // Разведка и охрана недр. - 2020. - №5. - С.57-63.

Балицкий В.С., Бондаренко Г.В., Пиронн Ж., Пентелей С.В., Балицкая Л.В., Голунова М.А., Бубликова Т.М. О причинах вертикальной зональности распределения углеводородов в недрах земли: экспериментальные доказательства крекинга сырой нефти в высокотемпературных водно-углеводородных флюидах // Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2013. - №2. - С. 39-60.

Борц Б.В., Казаринов Ю.Г., Неклюдов И.М., Сиренко С.А., Скоромная С.Ф., Ткаченко В.И. Экспериментальное исследование образования (микро)капель из раствора воды в

сверхкритическом диоксиде углерода // Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2013. - №2. - С. 68-76.

Востриков А.А., Шишкин А.В., Федяева О.Н., Сокол М.Я. Образование горючих газов при взаимодействии вольфрама и циркония со сверхкритическим флюидом H₂O/CO₂ // Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2012. - №4. - С. 95-103.

Гумеров Ф., Яруллин Р. Сверхкритические флюиды и СКФ-технологии // The Chemical Journal. - 2008 (октябрь). - С. 26-30.

Крапивнер Р.Б., Абрамов В.Ю. Происхождение уникальной геохимической аномалии в зоне перехода от континента к океану между Свальбардом и хребтом Книповича // Литология и полезные ископаемые. - 2015. - № 5. - С. 408-419.

Лившиц С.Х. Механизм образования нефти в сверхкритическом потоке глубинных флюидов // Вестник РАН. - 2009. - Т. 79. - №3. - С. 261-265.

Лившиц С.Х., Чалая О.Н. Возможный механизм образования нефти в потоке сверхкритического флюида на примере диоксида углерода // Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2010. - № 2. - С. 44-55.

Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика / Г.Н. Гордадзе. - М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015 - 559 с.

Armannsson H., Fridriksson T., Gudfinnsson G.H., Ólafsson M., Óskarsson F., Thorbjörnsson D. IDDP - The chemistry of the IDDP-01 well fluids in relation to the geochemistry of the Krafla geothermal system, Geothermics, 2014, no. 49, pp. 66-75. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.08.005>

Handbook of Chemistry and Physics, 41st edition. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Publishing Co., 1959, 2303-2305.

Abramov V.Yu.

HYDEC, Moscow, Russia, abramov@hydec.ru

Pyataev A.A.

Geosystems LLC, Saratov, Russia, geosystems@mail.ru

THE POSSIBILITY OF HYDROCARBON SYSTEMS FORMATION BY THERMOMETAMORPHICAL GENESIS AND THE ROLE OF HYDROTHERMAL SUPER CRITICAL FLUIDS

Using the example of supercritical fluids of carbon dioxide and water association from the standpoint of supercritical fluid extraction of organic substances from sedimentary rocks and supercritical cracking of hydrocarbons, the possibility of formation of accumulations of hydrocarbons of magmatic and thermometamorphic genesis is substantiated.

Keywords: *supercritical fluids of carbon dioxide and water, formation of hydrocarbon accumulation, supercritical cracking of hydrocarbons.*

References

Abramov V.Yu. *Formirovanie khimicheskogo sostava podzemnykh vod v ekstremal'nykh termodinamicheskikh usloviyakh (na primere Nagutskogo mestorozhdeniya uglekislykh mineral'nykh vod)* [The chemical composition of groundwater in extreme thermodynamic conditions (for example of the Nagut field of carbonic mineral waters)]. *Nedropol'zovanie XXI vek*, 2013, no. 5, pp. 67-71.

Abramov V.Yu. *Formirovanie organicheskogo sostava uglekislykh mineral'nykh vod Essentukskogo i Nagutskogo mestorozhdeniy* [Formation of the organic composition of carbonic mineral waters of the Essentuki and Nagut fields]. *Razvedka i okhrana nedr*, 2014, no.5, pp. 47-51.

Abramov V.Yu., Borevskiy B.V., Ershov G.E., Yazvin A.L. *Opyt pereotsenki zapasov i prognoznnykh resursov mineral'nykh vod Essentukskogo i Beshtaugorskogo mestorozhdeniy* [Experience in reassessment of reserves and inferred resources of mineral waters of the Essentuki and Beshtaugor fields]. *Nedropol'zovanie XXI vek*, 2013, no. 5, pp. 37-45.

Abramov V.Yu., Borevskiy B.V., Lizogubov V.A., Yazvin A.L. *Novyy vzglyad na formirovanie resursov i termo-gazokhimicheskogo sostava uglekislykh mineral'nykh vod Essentukskogo i Nagutskogo mestorozhdeniy* [A new look at the formation of resources and thermo-gas-chemical composition of carbon dioxide mineral waters of the Essentuki and Nagut fields]. *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami: trudy Vserossiyskoy konferentsii s uchastiem inostrannykh uchenykh*, Tomsk, 2012, pp. 288-192.

Abramov V.Yu., Pyataev A.A. *O roli gidrotermal'nykh sverkhkriticheskikh flyuidov v formirovaniy zalezhey uglevodorodnykh sistem magmaticheskogo i termometamorficheskogo genezisa* [On the role of hydrothermal supercritical fluids in the formation of hydrocarbon systems of magmatic and thermometamorphic genesis]. *Razvedka i okhrana nedr*, 2020, no. 5, pp. 57-63.

Abramov V.Yu., Vavichkin A.Yu. *Osobennosti formirovaniya termogazokhimicheskogo sostava mineral'nykh vod Essentukskogo mestorozhdeniya* [Features of the formation of the thermogas-chemical composition of mineral waters of the Essentuki field]. *Razvedka i okhrana nedr*. - 2010. - №10. - S.27-32.

Armannsson H., Fridriksson T., Gudfinnsson G.H., Ólafsson M., Óskarsson F., Thorbjörnsson D. *IDDP - The chemistry of the IDDP-01 well fluids in relation to the geochemistry of the Krafla geothermal system*, *Geothermics*, 2014, no. 49, pp. 66-75. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.08.005>

Balitskiy V.S., Bondarenko G.V., Pironon Zh., Penteley S.V., Balitskaya L.V., Golunova M.A., Bublikova T.M. *O prichinakh vertikal'noy zonal'nosti raspredeleniya uglevodorodov v nedrakh zemli: eksperimental'nye dokazatel'stva krekinga syroy nefi v vysokotemperaturnykh vodno-uglevodorodnykh flyuidakh* [On the causes of vertical zoning of hydrocarbon distribution in the Earth's interior: experimental evidence of crude oil cracking in high-temperature hydrocarbon fluids].

Sverkhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika, 2013, no. 2, pp. 39-60.

Borts B.V., Kazarinov Yu.G., Neklyudov I.M., Sirenko S.A., Skoromnaya S.F., Tkachenko V.I. *Eksperimental'noe issledovanie obrazovaniya (mikro)kapel' iz rastvora vody v sverkhkriticheskom dioksida ugleroda* [Experimental study of the formation of (micro) droplets from a water solution in supercritical carbon dioxide]. *Sverkhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika*, 2013, no. 2, pp. 68-76.

Gumerov F., Yarullin R. *Sverkhkriticheskie flyuidy i SKF-tehnologii* [Supercritical fluids and SCF technologies]. *The Chemical Journal*, 2008 (Oct), pp. 26-30.

Handbook of Chemistry and Physics, 41st edition. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Publishing Co., 1959, 2303-2305.

Krapivner R.B., Abramov V.Yu. *Proiskhozhdenie unikal'noy geokhimicheskoy anomalii v zone perekhoda ot kontinenta k okeanu mezhdu Sval'bardom i khrebtom Knipovicha* [Origin of a unique geochemical anomaly in the continent-to-ocean transition zone between Svalbard and the Knipovich Ridge]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 2015, no. 5, pp. 408-419.

Lifshits S.Kh., Chalaya O.N. *Vozmozhnyy mekhanizm obrazovaniya nefiti v potoke sverkhkriticheskogo flyuida na primere dioksida ugleroda* [Possible mechanism of oil formation in a supercritical fluid flow by the example of carbon dioxide]. *Sverkhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika*, 2010, no. 2, pp. 44-55.

Livshits S.Kh. *Mekhanizm obrazovaniya nefiti v sverkhkriticheskom potoke glubinykh flyuidov* [The mechanism of oil formation in a supercritical flow of deep fluids]. *Vestnik RAN*, 2009, vol. 79, no. 3, pp. 261-265.

Uglevodorody v neftyanoy geokhimii. Teoriya i praktika [Hydrocarbons in petroleum geochemistry. Theory and practice]. G.N. Gordadze. Moscow: RGU nefiti i gaza im. I.M. Gubkina, 2015, 559 p.

Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Fedyaeva O.N., Sokol M.Ya. *Obrazovanie goryuchikh gazov pri vzaimodeystvii vol'frama i tsirkoniya so sverkhkriticheskim flyuidom H₂O/CO₂* [Formation of combustible gases in the interaction of tungsten and zirconium with a supercritical fluid H₂O/CO₂]. *Sverkhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika*, 2012, no. 4, pp. 95-103.

© Абрамов В.Ю., Пятаев А.А., 2021

