

ISSN 0016-7894 (print)  
ISSN 2587-8263 (online)



# ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА 5 2020

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1957 ГОДА



*Состояние сырьевой базы углеводородов Северо-Западного федерального округа (стр. 7)*

*Нефтегазоносность акчагыльско-апшеронских отложений Северного Каспия (стр. 39)*

*Повышение возможностей наземной сейсморазведки (стр. 75)*

RUSSIAN

# OIL AND GAS GEOLOGY

Geologiya nefiti i gaza

SCIENTIFIC-TECHNICAL JOURNAL

SINCE 1957

УДК 553.98;553.065.1

DOI 10.31087/0016-7894-2020-5-95-112

## Экспериментальное моделирование процесса взаимодействия гидротермальных флюидов с юрскими отложениями Западно-Сибирского бассейна (система $H_2O-CO_2$ )

© 2020 г. | М.Ю. Зубков

ООО «ЗапСибГЦ», Тюмень, Россия; ZubkovMYu@mail.ru

Поступила 15.08.2019 г.

Доработана 21.05.2020 г.

Принята к печати 08.06.2020 г.

**Ключевые слова:** юрские отложения; гидротермальные флюиды; система  $H_2O-CO_2$ ; битумы; флюидоразрыв; вторичные коллекторы.

**Аннотация:** Рассмотрены результаты гидротермального моделирования формирования эпигенетических минеральных ассоциаций и вторичных коллекторов в различных типах осадочных пород юрского возраста Западной Сибири в системе  $H_2O-CO_2$ . Эксперименты проводились при температуре от 235 до 400 °С, давлении 70 МПа и мольной доле  $CO_2$ , изменяющейся от 0 до 0,5. Продолжительность экспериментов составляла от 5 до 19 сут. В большинстве экспериментов в качестве буфера добавлялась шихта пирита. Установлено, что в экспериментах в системе  $H_2O-CO_2$  наблюдалось интенсивное образование битумов и летучих компонентов из органического вещества, присутствовавшего в исходных образцах. Процесс генерации битумов и летучих компонентов сопровождался флюидоразрывом пород и образованием вторичной пористости. В этих условиях неустойчивыми оказались карбонаты, кислые плагиоклазы, реже каолинит. Напротив, отмечалось образование гидротермального железистого хлорита. Растворение неустойчивых минеральных фаз гидротермальным флюидом, как и образование нафтидов из растительного детрита, привело к появлению дополнительной вторичной пористости. При этом происходит окремнение поверхности образцов. По мере увеличения концентрации  $CO_2$  отмечается увеличение стабильности каолинита и сидерита. С ростом температуры гидротермальных флюидов начинают активно проявляться окислительные свойства  $CO_2$ . Вследствие этого наблюдается образование шеелита, бунзенита, куприта и тенорита с участием элементов, входящих в состав автоклава, а также оксида углерода. Присутствие пиритной шихты стимулирует образование гидротермального железистого хлорита. Одновременно отмечается формирование пирротина, миллерита и халькозина. Показано, что в составе газовой фазы в автоклавах после завершения экспериментов с гидротермальной обработкой, помимо метана, в заметно большем количестве присутствуют более тяжелые углеводороды. Обосновывается участие тектоногидротермальных процессов в формировании углеводородных залежей в мезозойском комплексе Западной Сибири на примере юрских отложений.

Для цитирования: Зубков М.Ю. Экспериментальное моделирование процесса взаимодействия гидротермальных флюидов с юрскими отложениями Западно-Сибирского бассейна (система  $H_2O-CO_2$ ) // Геология нефти и газа. – 2020. – № 5. – С. 95–112. DOI: 10.31087/0016-7894-2020-5-95-112.

## Experimental simulation of the process of hydrothermal fluids interaction with the Jurassic deposits of the West Siberian Basin ( $H_2O-CO_2$ system)

© 2020 | M.Yu. Zubkov

ZapSibGTs, Tyumen', Russia; ZubkovMYu@mail.ru

Received 15.08.2019

Revised 21.05.2020

Accepted for publication 08.06.2020

**Key words:** Jurassic deposits; hydrothermal fluids;  $H_2O-CO_2$  system; dead oil; fluid fracturing; secondary reservoir.

**Abstract:** The authors discuss the results of hydrothermal simulation of epigenetic mineral associations and secondary reservoirs formation in different types of the Jurassic sedimentary rocks in Western Siberia in  $H_2O-CO_2$  system. The experiments were conducted at temperatures between 235 and 400 °C, pressure of 70 MPa, and mole fraction  $CO_2$  varying from 0 to 0.5. The duration of the experiments ranged from 5 to 19 days. In most experiments, pyrite charge was added as a buffer. It is found that in the experiments in  $H_2O-CO_2$  system the intensive bitumen and volatile components formation from organic matter present in the initial samples was observed. Process of bitumen and volatile components generation was accompanied by rock fluid fracturing and secondary porosity formation. Under these conditions, carbonates, acid plagioclase and, less often, kaolinite were found unstable. Formation of hydrothermal ferrigenous chlorite was observed instead. Both dissolution of the unstable mineral phases by hydrothermal fluid and formation of naphthides from plant detritus resulted in formation of additional secondary porosity. In addition, silicification of sample surface occurs. As  $CO_2$  concentration increases, an increase of kaolinite and siderite stability is observed. With a rise in temperature of hydrothermal fluids,  $CO_2$  starts to actively exhibit the oxidizing properties. As a consequence, formation of scheelite, bunsenite, cuprite, and tenorite occurs in the presence of elements making a part of autoclave, and also carbon oxide (CO). Presence of pyrite charge boosts the formation of hydrothermal ferrigenous chlorite.

## DISCUSSIONS

At the same time, formation of pyrrhotine, millerite, and chalcosine is reported. It is shown that in addition to methane, a gas phase remaining in autoclaves after hydrothermal experiments are finished contains significantly more  $C^{2+}$  hydrocarbons. By the example of the Jurassic deposits, the authors substantiate the participation of tectonic and hydrothermal processes in formation of hydrocarbon pools within the West Siberian Mesozoic series.

*For citation: Zubkov M.Yu. Experimental modeling of the process of interaction of hydrothermal fluids with Jurician deposits of the Western Siberian Basin ( $H_2O-CO_2$  system). *Geologiya nefiti i gaza*. 2020;(5):95–112. DOI: 10.31087/0016-7894-2020-5-95-112. In Russ.*

**Введение**

Тесная связь гидротермальных процессов с нефтегазоносностью различных отложений замечена достаточно давно [1–11]. Однако в публикациях описываются лишь сами факты присутствия нафтидов в участках, подвергавшихся воздействию гидротермальных флюидов, и в ряде случаев минеральные ассоциации, характерные для таких нафтидоминеральных парагенезисов [2–9, 11, 12].

Экспериментальному моделированию процессов взаимодействия гидротермальных флюидов с различными типами терригенных пород посвящены единичные публикации [11, 12]. Это объясняется главным образом тем, что проведение гидротермального моделирования требует, во-первых, наличия достаточно сложного и дорогого оборудования, а во-вторых, квалифицированного персонала, способного осуществлять такие эксперименты. Кроме того, описываемые факты связи гидротермальных процессов с нафтидогенезом большинство геологов-нефтяников считает своего рода экзотикой, не имеющей широкого распространения в природе.

В настоящее время среди нефтяников-геохимиков широко используется так называемое бассейновое моделирование, с помощью которого специалисты пытаются воссоздать процесс генерации нафтидов и их фазовое состояние. В этом способе моделирования большое внимание уделяется истории термического развития того или иного осадочного бассейна на протяжении многих десятков и сотен миллионов лет, но при этом совершенно не учитывается возможность участия тектоногидротермальных процессов в генерации нафтидов и формировании вторичных коллекторов.

Поэтому цель настоящей статьи — показать роль гидротермальных флюидов, во-первых, при формировании вторичной пористости в исходных осадочных отложениях различного состава и, во-вторых, в самом процессе генерации нафтидов. Для этого проведено несколько серий экспериментов с гидротермальными растворами при различной температуре, составе и продолжительности исследования.

Поскольку по результатам исследований вулканологов в составе гидротермальных флюидов следующими по содержанию после воды являются углекислый газ и угольная кислота, образующаяся при растворении  $CO_2$  в воде [8–10, 13–15], то основной объем опытов был выполнен с гидротермальными растворами с различной концентрацией  $CO_2$ . По данным тех же исследователей, гидротермальные флюиды ха-

рактеризуются очень низкой минерализацией [8–10, 13–15], являясь по сути почти дистиллятами, поэтому подавляющее число экспериментов проводилось с дистиллированной водой без добавления солей.

Температурный интервал, в котором проводились исследования, был выбран в соответствии с результатами определения температур гомогенизации газовой-жидких включений в кристаллах кварца, описанных автором статьи из верхнеюрских отложений (пласт  $KC_1$ ) и исследованных специалистами ЗапСибНИГНИ [16].

Эксперименты проводились в Институте геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева под руководством Г.Ю. Шведенкова [11, 12].

**Аппаратура и методики**

Эксперименты проводились в реакторах (автоклавах) объемом около  $10\text{ см}^3$ , изготовленных из нержавеющей стали, давление в которых задавалось по коэффициенту заполнения, исходя из объема, для чего, в свою очередь, использовались данные о фазовых равновесиях в системе вода – диоксид углерода и соотношении между давлением, объемом и температурой в этой системе [17].

Образцы для экспериментов готовились следующим образом. С помощью алмазной пилы вырезались прямоугольные столбики сечением около  $1\text{ см}^2$  и длиной примерно 2–3 см. После этого изготовленные образцы помещались в реактор, заливались дистиллированной водой с добавлением необходимого количества углекислоты и выдерживались при требуемых температурах и давлениях. В большинстве экспериментов в качестве буфера (для поддержания значения  $Eh$  около нейтрального) применялась пирировая шихта.

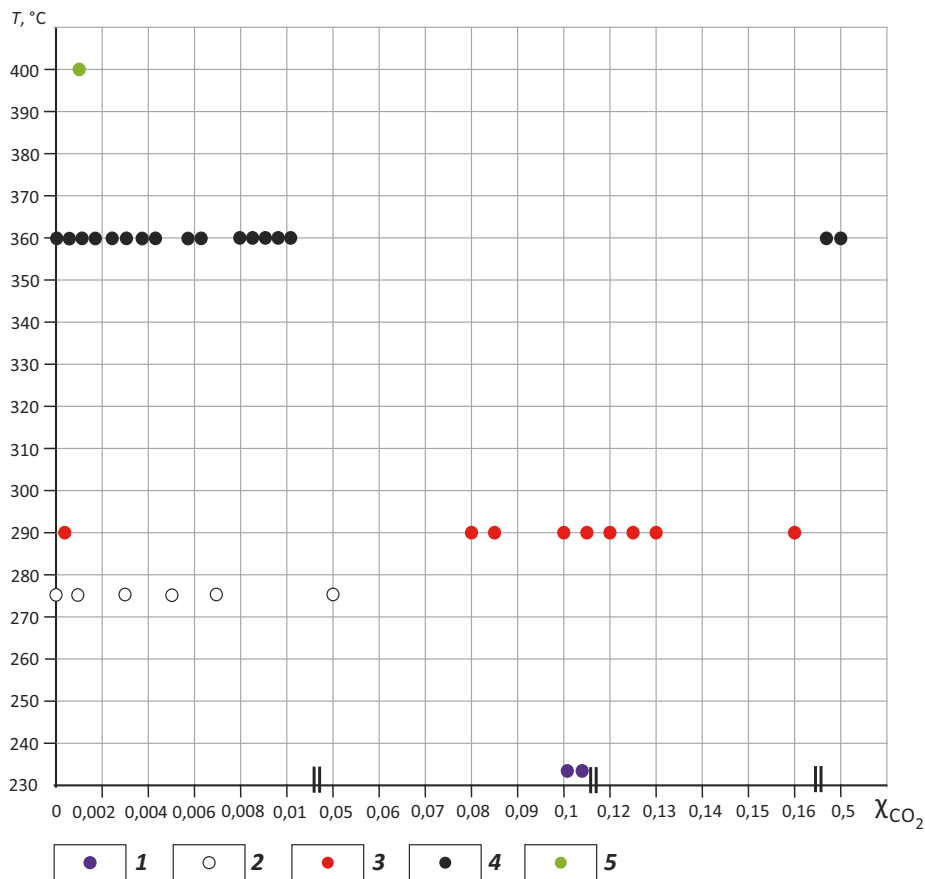
Поскольку образцы отбирались за пределами УВ-залежей и их поровое пространство было заполнено водой, то их предварительно не экстрагировали.

После проведения экспериментов образцы изучали под бинокулярным микроскопом, а затем исследовали с использованием рентгеноструктурного анализа (РСА) и выполняли съемку под растровым электронным микроскопом (РЭМ). Последнюю процедуру проводили, чтобы определить изменения структуры порового пространства после гидротермальной обработки.

Изменения минерального состава фиксировались главным образом на поверхности образца, так как система была закрытой. По мере проведения

**Рис. 1.** Диаграмма температура – мольная доля  $\text{CO}_2$  с нанесенными на ней фигуративными точками, соответствующими условиям проведения экспериментов с гидротермальной обработкой в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$

**Fig. 1.** Temperature/ $\text{CO}_2$  mole fraction diagram with imaging points shown that correspond to the conditions of hydrothermal experiments in  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  system



**Серии (1–5):** 1 – 1-я, 2 – 2-я, 3 – 3-я, 4 – 4-я, 5 – 5-я  
**Series (1–5):** 1 – 1st, 2 – 2nd, 3 – 3rd, 4 – 4th, 5 – 5th

эксперимента гидротермальный флюид насыщался растворимыми компонентами, дальнейшие изменения его минерального состава вглубь образца прекращались. Поэтому сравнивались результаты РСА, полученные до и после проведения экспериментов, с гидротермальной обработкой поверхностной части образцов. По той же причине формирующаяся вторичная пористость оценивалась лишь на качественном уровне по снимкам РЭМ их поверхности.

Кроме того, исследовалась также часть осадков, образовавшихся в процессе эксперимента. Элементные спектры, приведенные рядом со снимками, были получены с их площади, если нет иных указаний при их описании.

Опыты объединялись в серии, которые проводились при одной и той же температуре, но с различной концентрацией  $\text{CO}_2$  в составе гидротермальных флюидов. Всего по этому критерию выделяется 5 серий экспериментов, выполненных при 235, 275,

290, 360 и 400 °C (рис. 1). Результаты моделирования гидротермального процесса наглядно демонстрируют изменения минерального состава исходных образцов, происходящие в результате воздействия на них гидротермальных флюидов, имевших различную температуру и состав (табл. 1).

Все эксперименты осуществлялись при одном и том же гидростатическом давлении, равном 70 МПа, их продолжительность изменялась от 5 до 19 сут. В качестве исходных образцов выбирались аргиллиты, алевролиты, песчаники и гравелит. В процессе разгерметизации реакторов после опытов из всех образцов выделялся газ.

Для анализа характера растворения или выщелачивания поверхности образцов юрских отложений под действием гидротермального флюида выбирались участки, на которых отсутствовали отложения вторичных минералов гидротермального происхождения.



## DISCUSSIONS

**Табл. 1.** Результаты определения изменений минерального состава различных типов пород юрского возраста после воздействия на них гидротермальных флюидов при различной температуре и отношении  $H_2O-CO_2$   
**Tab. 1.** The results of determination of mineral composition changes in different Jurassic rocks after exposure to hydrothermal fluids at different temperatures and  $H_2O-CO_2$  ratio

Порядковый номер	Серия	Литология	T, °C	CO <sub>2</sub> , X	Ам. кр	Анг	Ил	Кв	Кт	Кц	Пл	Сид	Пл	Бит	гидротермального происхождения	Другие фазы
1	1	Песчаник алевролитистый	235	0,1	+	н/д	=	>	=	0	<	=	<	0	н/д	н/д
2	1	Песчаник с углистыми прослоями	235	0,110	н/д	н/д	=	>	=	<	<	=	<	+	Альбит	
3	2*	Аргиллит слабоуглистый	275	0	н/д	н/д	=	>	н/д	0	<	0	=	+	Осадок: Хз, Бит, Пир, Пи	
4	2*		275	0,001	н/д	н/д	=	>	<	<	<	0	=	+	н/д	
5	2*		275	0,003	н/д	н/д	=	>	<	<	<	0	=	+	Осадок: Хз, Хл, Бит	
6	3	Песчаник алевролитистый	290	0	+	н/д	=	н/д	н/д	0	<	<	=	н/д	н/д	
7	3		290	0,105	+	н/д	=	>	н/д	0	<	<	=	н/д	н/д	
8	3		290	0,124	н/д	н/д	=	>	=	<	<	<	=	+	Альбит	
9	3	Песчаник тонко-слоистый	290	0,130	н/д	н/д	=	=	=	0	=	0	=	н/д	н/д	
10	3		290	0,079	н/д	н/д	>	=	=	0	=	н/д	0	=	+	н/д
11	4*	Аргиллит слабоуглистый	360	0	+	н/д	=	>	н/д	<	<	0	=	+	Осадок: Хз, Бит, Пи	
12	4*		360	0,006	н/д	н/д	=	>	н/д	<	<	0	=	+	Осадок: Хз, Бит, Анг, Хл	
13	4*		360	0,0079	н/д	н/д	>	>	<	<	<	0	=	+	Осадок: Хз, Бит, Пир, Хл, Пи	
14	4	Алевролит слабоуглистый	360	0,5	н/д	н/д	=	>	=	<	<	0	=	+	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; осадок: Бит	
15	4*		360	0,0	+	н/д	>	>	н/д	0	<	<	=	+	н/д	
16	4*		360	0,0009	н/д	н/д	>	н/д	>	<	<	<	0	=	+	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
17	4*	Алевролит слабоуглистый	360	0,006	н/д	н/д	>	>	<	<	<	<	=	+	Шеелит (СаWO4), осадок: Пир, Хл	
18	4		360	0,5	н/д	н/д	=	>	=	0	<	=	+	+	Бунзениит (NiO); осадок: Хл, оксиды Cr и Cu	
19	4*	Пестрый гравелит	360	0,0079	+	н/д	>	н/д	<	0	0	<	=	0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; осадок: Хл, Хз	
20	4*	Песчаник алевролитистый слабоуглистый	360	0,0087	+	н/д	>	=	<	<	<	0	=	+	Осадок: Хл, Ам. кр, Бит	
21	4*	Аргиллит углистый	360	0,009	+	н/д	>	=	<	0	<	0	=	+	Осадок: Хл, Хз, миллерит (NiS), Бит	
22	5	Песчаник слабо-карбонатный + соли (NaCl и CaCl <sub>2</sub> )	400	0,48 г/л	н/д	н/д	<	>	<	<	<	0	<	0	Осадок: бунзениит (NiO), куприт (Cu <sub>2</sub> O), тенорит (CuO), силикаты Са, цеолиты	
23	5	Песчаник известковистый + соли (NaCl и CaCl <sub>2</sub> )	400	0,48 г/л	н/д	н/д	<	>	<	<	<	0	<	0	Осадок: куприт, Кц, бунзениит (NiO), силикаты Са, Na-Са-цеолиты	

## Примечание к табл. 1

Note for Tab. 1

Исх — исходная минеральная фаза, входящая в состав юрских отложений; Гт — новообразованная минеральная фаза гидротермального происхождения; < — уменьшение относительного содержания минеральной фазы; > — увеличение относительного содержания минеральной фазы; + — появление новой минеральной фазы гидротермального происхождения; 0 — исчезновение или отсутствие минеральной фазы; = — сохранение исходной минеральной фазы; н/д — нет данных; < 0 — уменьшение содержания до полного исчезновения; \* — присутствие шихты пирита (буфера).

Ам. кр — аморфный кремнезем, Анг — ангидрит, Бит — битум, Ил — иллит, Кв — кварц, Кт — каолинит, Кц — кальцит, Пи — пирит, Пир — пирротин, Пл — плагиоклаз, Сид — сидерит, Хз — халькозин, Хл — хлорит.

Исх — original mineral phase of Jurassic deposits; Гт — newly formed mineral phase having hydrothermal origin; < — decrease in the relative content of the mineral phase; > — increase in the relative content of the mineral phase; + — emergence of a new mineral phase of hydrothermal origin; 0 — disappearance or absence of the mineral phase; = — preservation of the original mineral phase; н/д — not available; < 0 — decrease in content up to complete disappearance; \* — presence of pyrite charge (buffer).

Ам. кр — amorphous silica, Анг — anhydrite, Бит — bitumen, Ил — illite, Кв — quartz, Кт — kaolinite, Кц — calcite, Пи — pyrite, Пир — pyrrhotine, Пл — plagioclase, Сид — siderite, Хз — chalcocine, Хл — chlorite.

**Результаты исследований***Первая серия (235 °С)*

В качестве исходных образцов для этой серии экспериментов отбирали алевритистые песчаники с невысоким содержанием растительного детрита, часто сконцентрированного в виде тонких (десяти доли миллиметра) прослоек. Обломочные зерна в них представлены кварцем и плагиоклазами, глинистый цемент — каолинитом, иллитом, хлоритом с примесью смешанослойных образований, карбонатный — кальцитом и сидеритом. Мольная доля углекислоты ( $\chi_{CO_2}$ ) составляла 0,1 и 0,11. Шихта пирита в этой серии опытов не добавлялась (см. рис. 1, табл. 1).

После эксперимента отмечалось очень слабое осветление поверхности образцов (рис. 2 А, С) и появление многочисленных полостей различного размера, которые образовались в результате растворения, главным образом обломков плагиоклазов, а также кальцита, что, в свою очередь, привело к окремнению поверхности образцов и формированию в них вторичной пористости (см. рис. 2 В, D).

В порах наблюдаются редкие кристаллы гидротермального сидерита (см. рис. 2 В). На месте почти полностью растворившихся обломочных зерен плагиоклазов возникли полости с плохо ограниченными кристаллами вторичного (гидротермального) альбита, который, в отличие от анортитового минала, является устойчивой минеральной фазой в этих условиях (см. рис. 2 Е). Здесь следует заметить, что четко ограниченные кристаллы гидротермального альбита часто встречаются в юрских, а также и меловых отложениях Западной Сибири [4–6]. Пример таких кристаллов альбита приведен на вставке рис. 2 Е.

Некоторые прослои, обогащенные углистым детритом, в местах их выхода на поверхность вспучились, поскольку превратились в битум.

*Вторая серия (275 °С)*

Эта серия включала три эксперимента, в которых в качестве исходного исследовался образец слабоуглистого аргиллита, сложенного глинистыми минералами, которые представлены каолинитом, хло-

ритом, иллитом с небольшой примесью смешанослойных образований, а также обломками кварца и плагиоклазов мелкоалевритовой размерности. Из карбонатных минералов в состав аргиллита входит исключительно кальцит. Мольная доля  $CO_2$  в экспериментах изменялась от 0 до 0,003 (см. рис. 1, табл. 1). Во всех опытах в качестве буфера использовали 0,5 г пирита.

После экспериментов у всех образцов наблюдались схожие изменения поверхности образцов, однако в эксперименте без добавления в состав гидротермального флюида углекислоты эти изменения носили слабовыраженный характер.

В опытах с добавлением углекислоты поверхность образцов оказалась интенсивно выщелоченной и осветленной, на ней отмечалось присутствие тонких рыхлых пленочек и корочек светло-серого (гидротермальный хлорит), реже светло-зеленого (оксиды хрома и никеля) цвета, а также пленки битума (рис. 3 А, В).

На поверхности капелек битума также наблюдались многочисленные агрегаты гидротермального хлорита (см. рис. 3 С).

Сопоставление результатов PCA поверхности образцов до и после опыта показало, что произошло увеличение доли хлорита и, напротив, уменьшение содержания кальцита, каолинита и плагиоклазов (см. табл. 1).

В осадке, помимо капелек битума, отмечаются рыхлые тонкие корочки, также сложенные гидротермальным хлоритом (см. рис. 3 D). Встречаются четко ограниченные кристаллы халькозина.

*Третья серия (290 °С)*

В этой серии экспериментов исследовали углистый аргиллит, алевритистый песчаник и тонкослоистый песчаник, в котором слои сложены углистым детритом. Мольная доля  $CO_2$  в составе гидротермальных флюидов изменялась от 0 до 0,13.

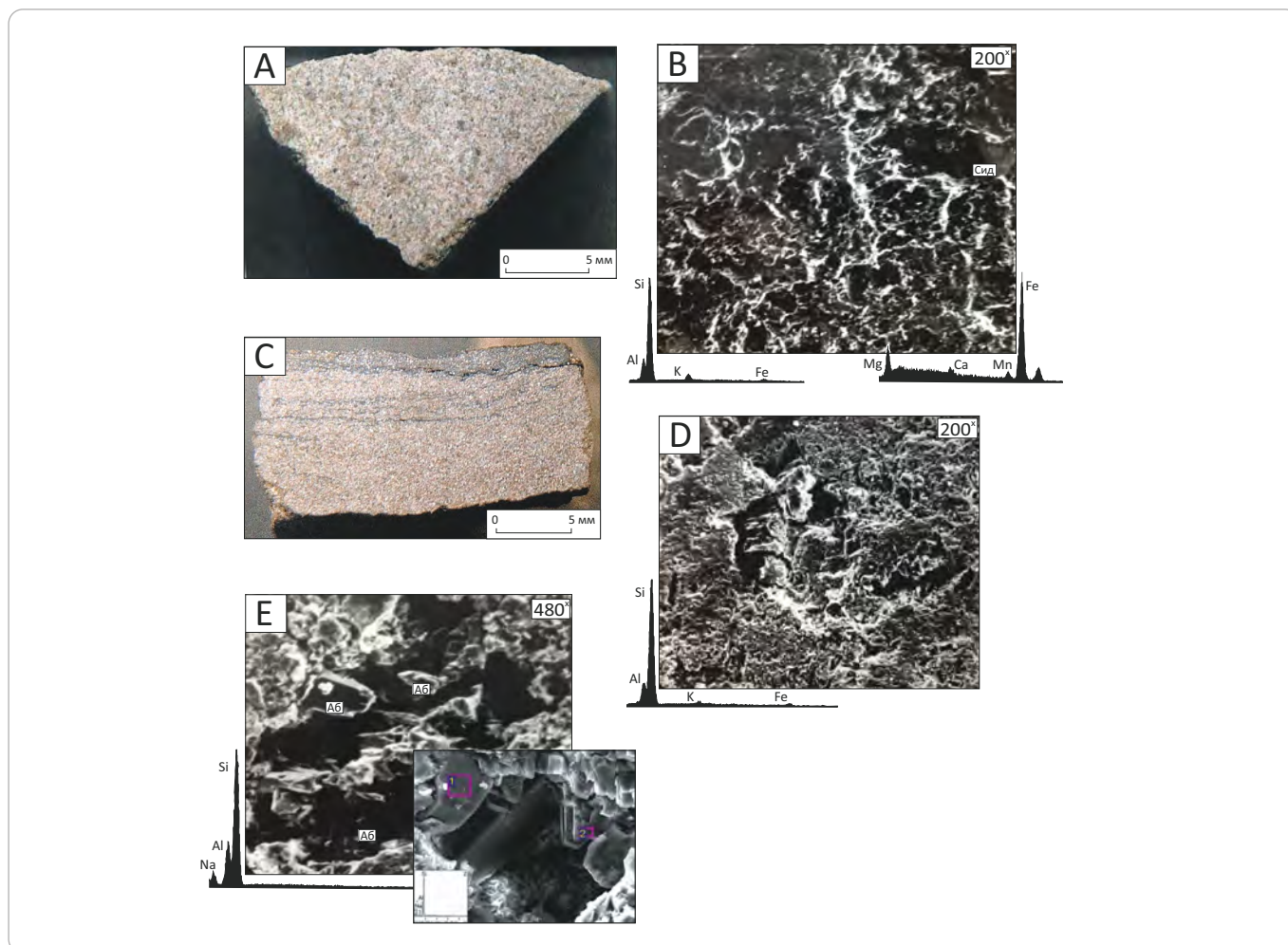
В качестве примеров рассмотрим по одному эксперименту, выполненному с каждым из образцов.



## DISCUSSIONS

**Рис. 2.** Фотографии образцов алевритистого (А) и слабоуглистого (С) песчаников и снимки РЭМ их поверхности (В, D, E) после воздействия на них гидротермальных флюидов при  $T = 235\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,1$  (А, В) и  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,11$  (С–Е); здесь и далее элементные спектры, расположенные под снимками, получены с их площади

**Fig. 2.** Images of sandstone: silty (A) and low-carbonaceous (C), and SEM images of their surface (B, D, E) after exposure to hydrothermal fluids at  $T = 235\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\chi_{\text{CO}_2} = 0.1$  (A, B) and  $\chi_{\text{CO}_2} = 0.11$  (C–E); hereinafter, the elemental spectra under the images are obtained from their area



Первый эксперимент проводился с углистым аргиллитом, состоящим из каолинита, хлорита, иллита с примесью смешанослойных образований и небольшого количества мелкоалевритовых обломков кварца и плагиоклазов, а также микроствяжений сидерита. В составе гидротермального флюида в этом эксперименте  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,079$  (см. табл. 1).

После завершения эксперимента образец практически не изменил первоначальную окраску, однако на его поверхности образовались многочисленные, главным образом очень мелкие по размерам (сотые и десятые доли миллиметра) черные капельки метаморфизованного битума. Кроме того, в местах наибольшего их скопления возникли «жирные» пятна (рис. 4 А, В).

Анализ элементных спектров, полученных с площади снимков РЭМ, свидетельствует о том, что поверхность образца сложена главным образом кварцем и иллитом (см. рис. 4 В). Пик серы, присутствующий

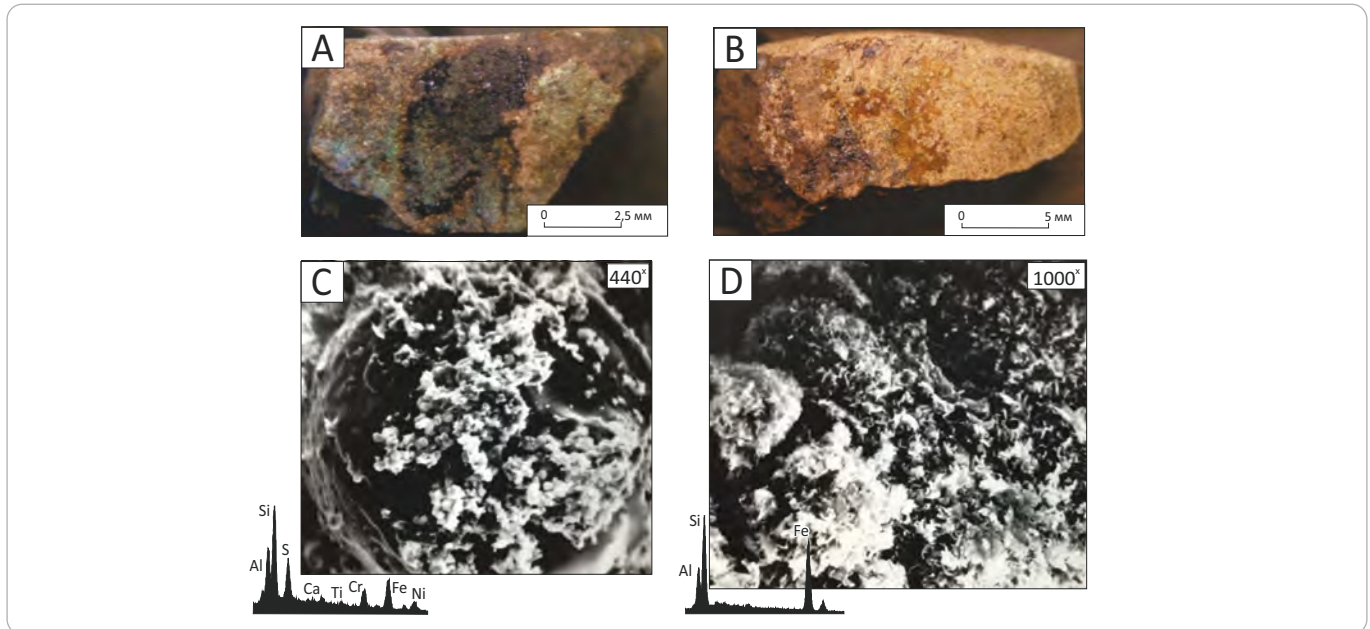
на элементном спектре, свидетельствует о том, что битум относится к классу тиобитумов.

Следующий эксперимент этой серии проводился с алевритистым песчаником, представленным обломками кварца и плагиоклаза, а глинистый цемент в нем — каолинитом, хлоритом, иллитом и небольшой примесью смешанослойных образований. Карбонаты представлены исключительно мелкими оолитами сидерита. В составе гидротермального флюида в рассматриваемом эксперименте  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,105$  (см. рис. 1, табл. 1).

После эксперимента поверхность образца носила следы слабого выщелачивания. На ней возникли тонкие овальные корочки темно-серого цвета с буроватым оттенком и бархатистым отливом, напоминающие по форме «оспинки», сложенные микрочешуйчатым гидротермальным железистым хлоритом, который отложился на мелких оолитах сидерита (см. рис. 4 С, D). Этот факт свидетельствует о том, что же-

**Рис. 3.** Фотографии образцов углистого аргиллита (А), алевритистого песчаника (В), а также снимки РЭМ поверхности последнего образца (С) и осадка, поднятого со дна автоклава того же образца (D), после воздействия на них гидротермального флюида при  $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,001$  (А) и  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,003$  (В–D)

**Fig. 3.** Images of carbonaceous claystone (A), silty sandstone (B), and also SEM images of the last sample surface (C) and sediment taken from the autoclave bottom from the same sample (D), after exposure to hydrothermal fluids at  $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\chi_{\text{CO}_2} = 0.001$  (A) and  $\chi_{\text{CO}_2} = 0.003$  (B–D)



лезо, необходимое для образования хлорита, выщелачивалось из сидерита, который в этих условиях оказался неустойчивым.

Следующий эксперимент проводился с образцом алевритистого песчаника, содержавшего тонкие прослой углистого детрита. Его обломочная часть также состояла из кварц-плагиоклазовых зерен, сцементированных глинистым (каолинит, хлорит, иллит, примесь смешанослойных образований) и карбонатным (кальцит, сидерит) цементом. В составе гидротермального флюида в рассматриваемом эксперименте  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,124$  (см. рис. 1, табл. 1).

После эксперимента поверхность образца носила следы выщелачивания и слабого осветления, из углистых прослоев образовался битум темно-коричневого цвета, который растекся по поверхности образца вокруг этих углистых прослоев либо стек по его поверхности в виде капелек (см. рис. 4 E).

На выщелоченной поверхности образца отмечаются многочисленные полости, причем в пустотах, оставшихся после растворения плагиоклазовых зерен, образовались плохо ограненные кристаллы гидротермального альбита (см. рис. 4 F).

На поверхности образца вдоль слоев, обогащенных растительным детритом, отмечаются вздутия, представляющие собой метаморфизованный битум (см. рис. 4 G). В битуме присутствуют многочисленные пустоты от выделившихся из него газообразных продуктов гидротермального термолиза, что особенно хорошо видно при большом увеличении (см. рис. 4 G).

#### Четвертая серия (360 °C)

Эта серия опытов самая многочисленная. В ней исследовались те же образцы аргиллитов, алевритов и песчаников, включая также и гравелит. Мольная доля  $\text{CO}_2$  в составе гидротермальных флюидов в этой серии экспериментов изменялась от 0 до 0,5 (см. рис. 1, табл. 1). Во всех экспериментах, кроме двух (с максимальной мольной долей в составе гидротермального флюида  $\text{CO}_2$ , равной 0,5), присутствовала пиритовая шихта.

Проанализируем результаты нескольких экспериментов из этой серии.

В первом из рассматриваемых экспериментов исходным образцом служил углистый аргиллит, состоящий из каолинита, хлорита, иллита с примесью смешанослойных образований. Обломочная часть в нем представлена мелкоалевритовыми зернами кварца и плагиоклазов, а карбонаты — незначительной примесью кальцита. В составе гидротермального флюида в рассматриваемом эксперименте  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,006$  (см. рис. 1, табл. 1).

После эксперимента поверхность образца носила следы интенсивного выщелачивания и осветления. Кроме того, на ней отмечалось присутствие тонких пленок метаморфизованного битума (рис. 5 A). Интересно, что, в отличие от наблюдавшихся в предыдущих опытах капелек битума, которые характеризовались заметной прочностью и хрупкостью, этот битум имел пластичную консистенцию и напоминал вязкую нефть.

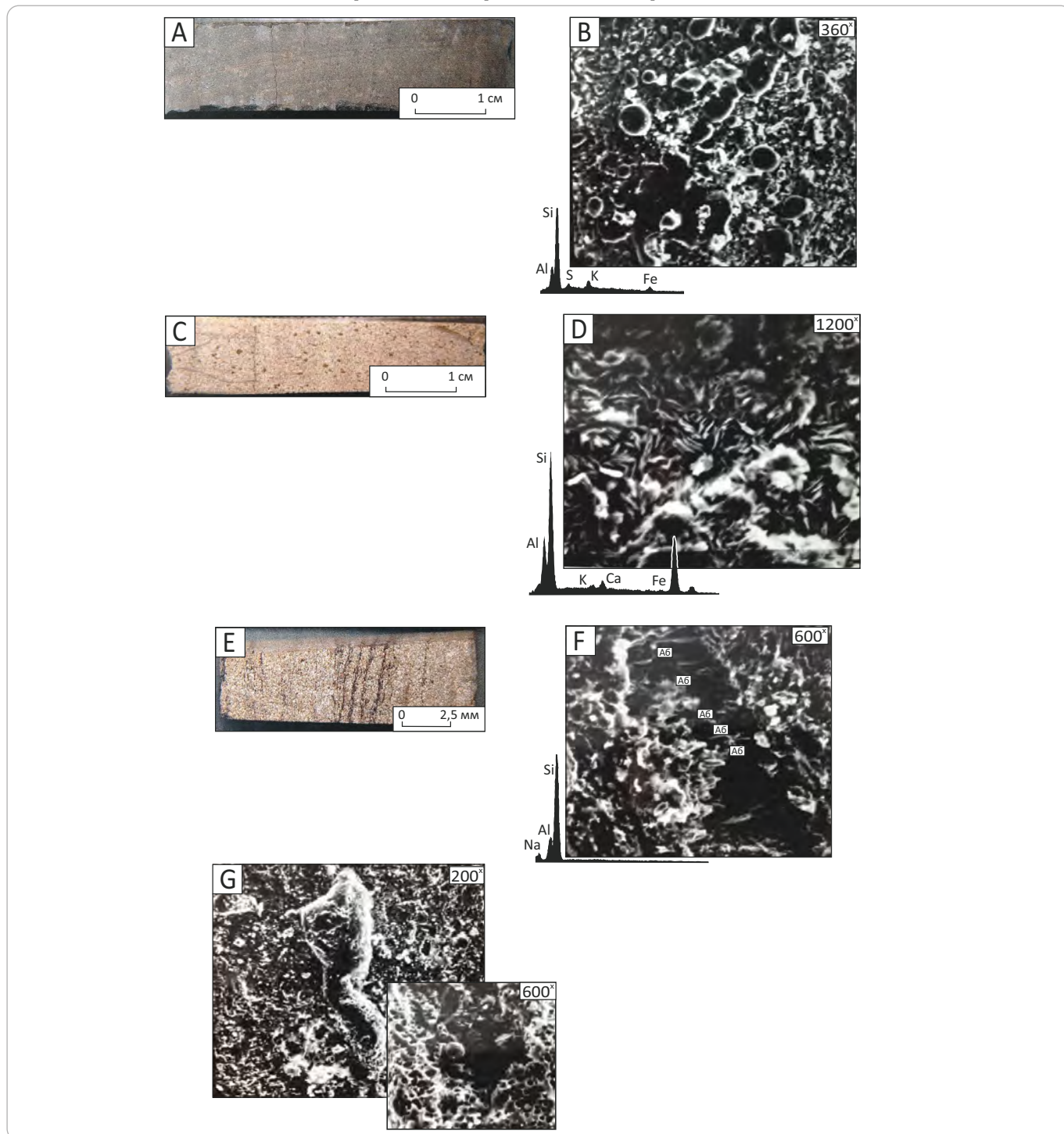




## DISCUSSIONS

**Рис. 4.** Фотографии образцов углистого аргиллита (А), алевритистого (С) и тонкослоистого (Е) песчаников, а также снимки РЭМ их поверхности (В, D, F, G) после воздействия на них гидротермальных флюидов при  $T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,079$  (А, В),  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,0105$  (С, D) и  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,124$  (Е–G)

**Fig. 4.** Images of carbonaceous claystone (A) aleurolite (C) and paper (E) sandstones, and also SEM images of their surface (B, D, F, G) after exposure to hydrothermal fluids at  $T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\chi_{\text{CO}_2} = 0.079$  (A, B),  $\chi_{\text{CO}_2} = 0.0105$  (C, D) and  $\chi_{\text{CO}_2} = 0.124$  (E–G)



На выщелоченной поверхности образца наблюдаются многочисленные, часто очень мелкие пустоты, имеющие диаметр от 0,12 до 2 мкм. Вязкий нефтеподобный битум, в который превращаются растительные остатки, покрывает пространство, прилегающее к образующимся полостям (см. рис. 5 В).

Сопоставление результатов РСА поверхностной части образца до и после опыта показало, что наблюдается рост доли хлорита и кварца, а содержание плагиоклазов, напротив, уменьшается (см. табл. 1).

Анализ осадка показал, что в нем встречаются единичные мелкие полупрозрачные «шарики»

битума, а также редкие довольно крупные хорошо ограненные двойниковые кристаллы халькозина, имеющие размеры по длинной оси от 0,4 до 0,9 мм (см. рис. 5 С).

В следующем эксперименте в качестве исходного образца выбран тот же углистый аргиллит. В составе гидротермального флюида значение  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,0079$  (см. рис. 1, табл. 1).

После опыта произошло осветление поверхности образца и его цвет изменился с темно-серого на светло-коричневый (см. рис. 5 D). Поры и микрополости возникли главным образом за счет гидропиролиза углистых слоев и в меньшей степени из-за растворения неустойчивых минералов. Мелкие капельки битума задерживались на поверхности образца и затем покрывались тончайшей «мохнатой» пленочкой, состоящей из многочисленных микрочешуйчатых кристаллов гидротермального железистого хлорита (см. рис. 5 E).

Сопоставление результатов РСА поверхности образца до и после эксперимента показало, что гидротермальное воздействие привело к полному исчезновению каолинита и кальцита, частичному растворению плагиоклазов. Отмечается относительный рост концентрации иллита, но больше всего увеличилось содержание гидротермального железистого хлорита (см. табл. 1).

На дне автоклава, помимо пиритовой шихты и новообразованного пирротина, присутствуют капли битума, покрытые микрочешуйчатым гидротермальным железистым хлоритом (см. рис. 5 F), а также микродрузы халькозина. Необходимо обратить внимание на то, что состав хлорита, образующегося на поверхности образца, значительно отличается от такового, встреченного в осадке. Хлорит, кристаллизующийся на поверхности образца, содержит алюминий, который полностью отсутствует в образующемся в осадке (см. спектры на рис. 5 E и F). Вероятно, последний представляет собой разновидность септехлоритов типа гриналита.

В следующих четырех экспериментах исходным образцом был выбран слабоуглистый алевролит, сложенный обломочными зернами кварца и плагиоклазов, с цементом из каолинита, хлорита, иллита с небольшой примесью смешанослойных образований. Карбонатные минералы представлены исключительно раннедиагенетическим сидеритом.

В первом эксперименте углекислый газ отсутствовал в составе гидротермального флюида ( $\chi_{\text{CO}_2} = 0$ ), а во втором — присутствовал в небольшом количестве ( $\chi_{\text{CO}_2} = 0,0009$ ). Несмотря на невысокую концентрацию  $\text{CO}_2$ , во втором эксперименте внешний вид сравниваемых образцов заметно отличается. Если цвет поверхности первого образца практически не изменился, то у второго образца она оказалась частично окрашенной в зеленый цвет (рис. 6 A, B).

Анализ снимка РЭМ, полученного с поверхности второго образца, показал, что на ней, помимо гидротермального хлорита, присутствует оксид хрома, придающий ей зеленый оттенок (см. рис. 6 C).

Оба образца претерпели схожие превращения: образование из растительного детрита битума, выщелачивание плагиоклазов, сидерита, уменьшение содержания каолинита, появление гидротермального хлорита, небольшой примеси ангидрита и аморфного кремнезема (см. табл. 1). Произошло образование вторичной пористости и окремнение поверхности образца.

Последние два эксперимента проводились с гидротермальным флюидом, имевшим в своем составе максимальную концентрацию углекислоты ( $\chi_{\text{CO}_2} = 0,5$ ).

Оба образца претерпели интенсивные преобразования: осветление поверхности и выщелачивание неустойчивых минералов, а также образование битума из растительного детрита. Поверхности обоих образцов покрылись тонкими пленками оксидов Ni и Cr, из-за чего они окрасились в зеленый цвет, причем первый образец покрылся оксидом хрома, а второй — оксидом никеля (рис. 7 A, D).

В первом образце во вторичных пустотах, образовавшихся за счет выщелачивания неустойчивых минералов (главным образом плагиоклазов), сформировался плохо ограненный мелкокристаллический кварц (см. рис. 7 B). На поверхности, рядом с пустотами от вытекшего из них битума, на пленке оксидов хрома возникли изометричные кристаллы ангидрита (см. рис. 7 C).

На поверхности второго образца также образовались многочисленные поры и микрокаверны (см. рис. 7 E), покрытые местами тонкой корочкой микрокристаллического бунзенита (см. рис. 7 F).

По данным РСА, после завершения экспериментов доля кварца немного увеличилась, содержание каолинита практически не изменилось, а плагиоклазов, напротив, уменьшилось. Появились гидротермальные хлорит и сидерит (см. табл. 1). Причем не исключено, что оба последних минерала образовались главным образом в результате растворения и перекристаллизации тех же исходных минералов. Так, в исходном образце присутствовали две фазы сидерита с разным содержанием в них примеси кальция, а в образцах после опыта наблюдалась только одна фаза чистого сидерита без примеси кальция.

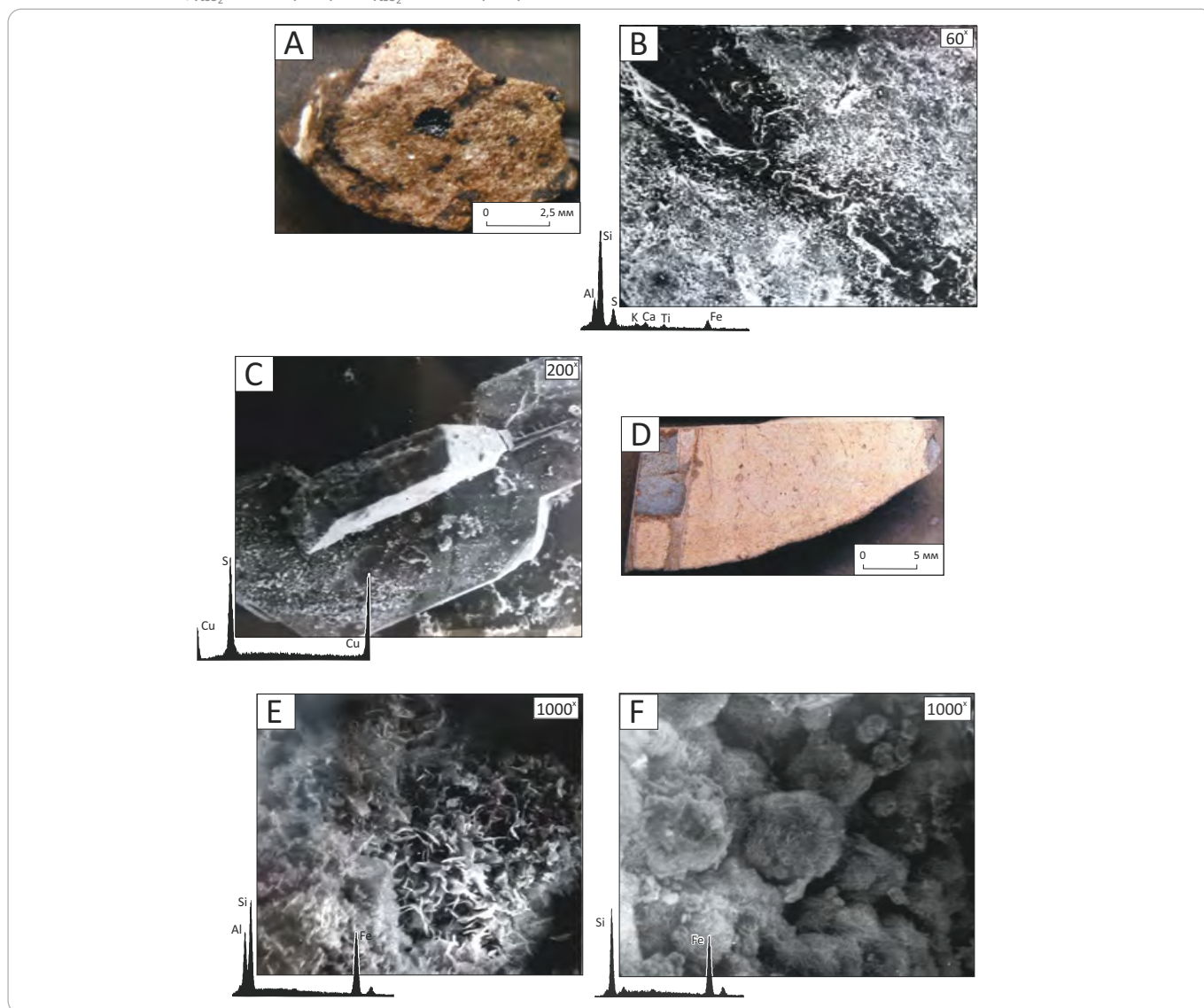
После завершения последнего эксперимента в автоклаве была обнаружена новообразованная корочка площадью около 16 мм<sup>2</sup> и толщиной приблизительно 1 мм. Она имела зональное строение: внутренняя часть была темно-серого цвета с буроватым оттенком, а наружная ее часть — светло-серого цвета. Микроскопический анализ показал, что ее темная внутренняя часть сложена многочисленными



## DISCUSSIONS

**Рис. 5.** Фотографии слабоуглистого (А) и углистого (D) аргиллитов, а также снимки РЭМ их поверхности (В, Е) и осадка, поднятого со дна автоклава после окончания первого (С) и второго (F) экспериментов, после воздействия на них гидротермальных флюидов, при  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,006$  (А–С) и  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,0079$  (D–F)

**Fig. 5.** Images of low-carbonaceous (A) and carbonaceous (D) claystone, and also SEM images of their surface (B, E) and sediment taken from the autoclave bottom after the first (C) and the second (F) experiment after exposure to hydrothermal fluids at  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\chi_{\text{CO}_2} = 0.006$  (A–C) and  $\chi_{\text{CO}_2} = 0.0079$  (D–F)



округлыми «лохматыми» агрегатами железистого хлорита типа гриналита, состоящими из мелких тонких пластинок, размером около 2–4 мкм, а диаметр самих шарообразных агрегатов составляет около 6–26 мкм (рис. 8 А, В).

Внешняя часть рассматриваемой корочки, имеющая светло-серый цвет, оказалась сложенной также шарообразными «мохнатыми» агрегатами железистого хлорита диаметром 12–30 мкм, но, в отличие от предыдущих, состоящих исключительно из Fe и Si, в этих агрегатах хлорита, помимо Fe и Si, присутствует Al (см. рис. 8 С).

Кроме описанной выше корочки в осадке встречаются также рыхлые агрегаты, представленные оксидами меди, хрома и никеля (см. рис. 8 D).

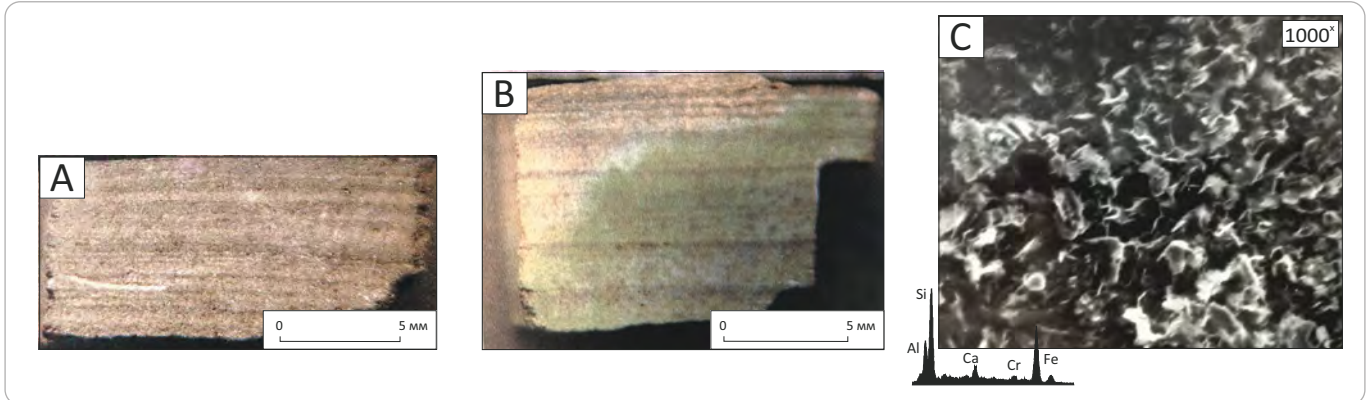
#### Пятая серия (400 °С)

В этой серии опытов кроме  $\text{CO}_2$  (0,48 г/л) в гидротермальном растворе присутствовали соли: 36,8 г/л NaCl и 3,1 г/л  $\text{CaCl}_2$ . Пиритовая шихта отсутствовала (см. рис. 1).

Эта серия включает в себя два эксперимента, в которых в качестве исходных использовались образцы песчаников. Оба песчаника сложены обломочными зёрнами кварца и плагиоклазов, а глинистый цемент представлен каолинитом, хлоритом и иллитом. Однако первый образец слабоизвестковистый и в нем, помимо кальцита, присутствовала небольшая примесь сидерита, а во втором — преобладал поровый кальцитовый цемент, но отсутствовал сидерит.

**Рис. 6.** Фотографии образцов слабоуглистого алевролита (А, В) и снимок РЭМ поверхности последнего образца (С) после воздействия на них гидротермальных флюидов при  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\chi_{\text{CO}_2} = 0$  (А) и  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,0009$  (В, С)

**Fig. 6.** Images of low-carbonaceous claystone samples (A, B) and SEM image of the surface of the last sample (C) after exposure to hydrothermal fluids at  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\chi_{\text{CO}_2} = 0$  (A) and  $\chi_{\text{CO}_2} = 0.0009$  (B, C)



В обоих экспериментах наблюдались схожие изменения, произошедшие под воздействием гидротермальных флюидов. После опыта наблюдалось осветление и выщелачивание поверхности обоих образцов.

Сравнение результатов анализа РСА образцов до и после эксперимента показало, что содержание плагиоклазов в них уменьшилось, а доля кварца, напротив, возросла. В обоих образцах полностью пропал каолинит, уменьшилось содержание хлорита. В первом образце снизилось содержание иллита, а во втором он полностью исчез. В первом образце полностью растворились кальцит и сидерит, а во втором — содержание кальцита заметно уменьшилось (см. табл. 1).

В осадке после проведения первого опыта присутствует большое количество оксидов Ni и Cu (бунзенин, куприт, тенорит), а в осадке второго — только бунзенин и куприт, а также переотложенный гидротермальный кальцит (см. табл. 1). В осадках также присутствуют другие фазы, которые методом РСА точно диагностировать не удалось из-за низкого содержания и слабой упорядоченности кристаллической структуры, поэтому можно лишь предполагать, что они представлены кальциевыми силикатами и Na-Ca-цеолитами.

### Обсуждение полученных результатов

Полученные результаты гидротермального моделирования в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  не являются полной аналогией природных гидротермальных процессов. Тем не менее эти результаты позволили установить ряд важных закономерностей, объясняющих формирование вторичной пористости, образование битума и наблюдаемых в природе минеральных ассоциаций. Рассмотрим их более подробно.

Для более наглядной демонстрации изменений, произошедших с исходными образцами юрского возраста в результате воздействия на них гидротер-

мальных флюидов, с различной температурой и концентрацией  $\text{CO}_2$ , результаты экспериментов представлены в табл. 2.

По результатам экспериментов с гидротермальной обработкой самыми неустойчивыми минералами являются плагиоклазы. Именно за счет их растворения гидротермальными флюидами происходит формирование основной части вторичной пористости. Действительно, во всех проведенных экспериментах именно они растворяются в первую очередь, в результате чего в образцах формируется вторичная пористость, объем которой, при прочих равных условиях, определяется размерами и количеством исходных обломочных зерен плагиоклазов.

При этом в первую очередь растворяется анортитовый минал плагиоклазов, а более устойчивый альбитовый в ряде случаев отлагается в образующихся вторичных порах в виде плохо ограненных кристаллов гидротермального альбита (см. рис. 2 E, 4 F). Именно такая ситуация наблюдается и в природных объектах, подвергавшихся воздействию гидротермальных флюидов [3–5]. Правда, в поровом пространстве пород-коллекторов кристаллы новообразованного (гидротермального) альбита обладают совершенной кристаллической огранкой, что объясняется гораздо большей продолжительностью остывания гидротермальных флюидов в природных условиях (см. рис. 2 E).

Неустойчивым также является поровый кварц, который интенсивно растворяется гидротермальными флюидами, в результате чего также образуется вторичная пористость.

Преимущественное растворение гидротермальными флюидами карбонатов и плагиоклазов приводит к окремнению поверхности испытуемых образцов и формированию в них вторичной пористости, что также наблюдается и в природных объектах [2–5].

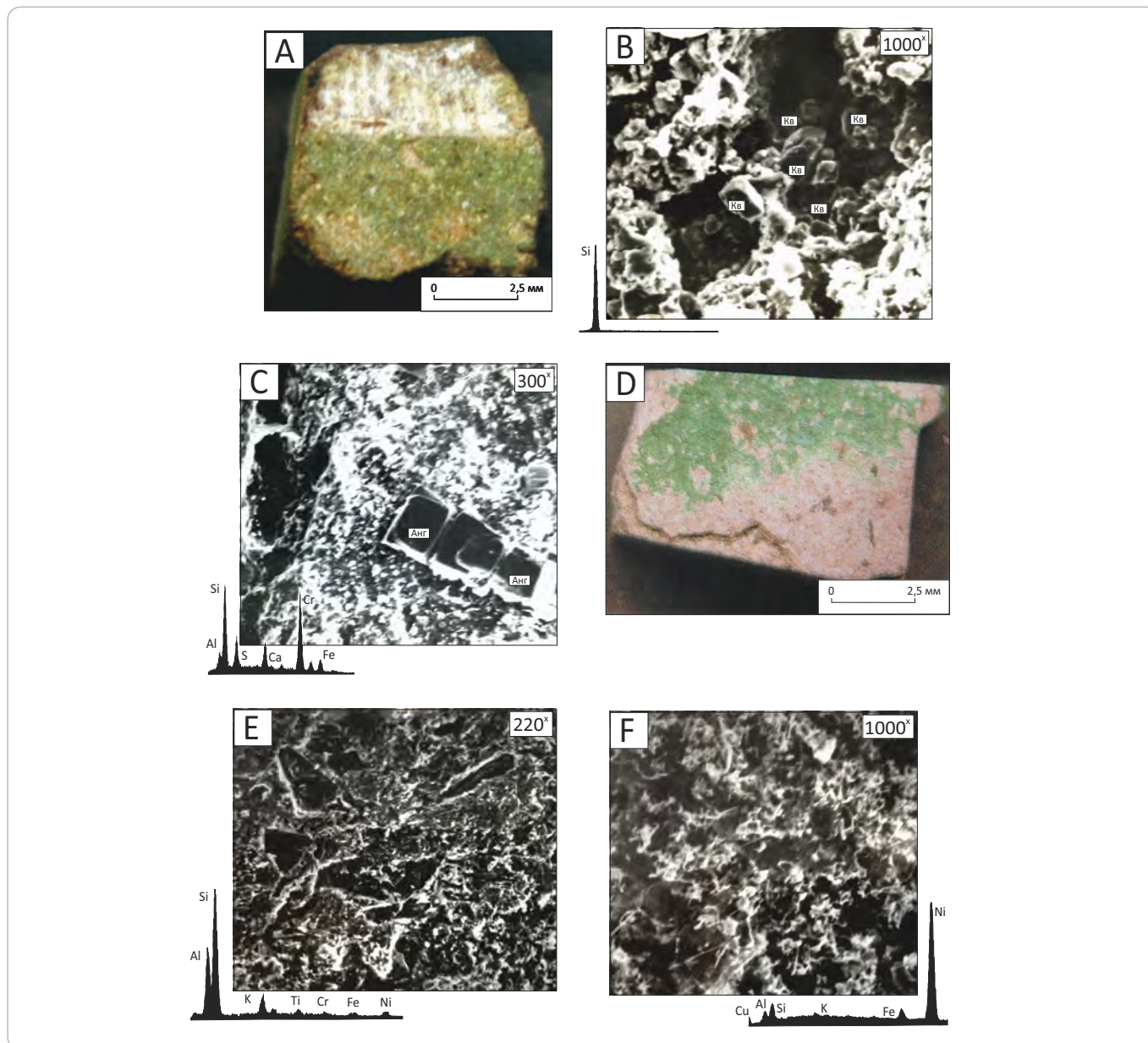
Находящийся в растворенном состоянии аморфный кремнезем, выпадающий из гидротермального



## DISCUSSIONS

**Рис. 7.** Фотографии образцов слабоуглистого алевролита (А) и слабоуглистого аргиллита (D), а также снимки РЭМ их поверхности (B, C, E, F) после воздействия на них гидротермальных флюидов при  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,5$

**Fig. 7.** Images of low-carbonaceous siltstone (A) and low-carbonaceous claystone (D), and also SEM images of their surface (B, C, E, F) after exposure to hydrothermal fluids at  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $\chi_{\text{CO}_2} = 0.5$



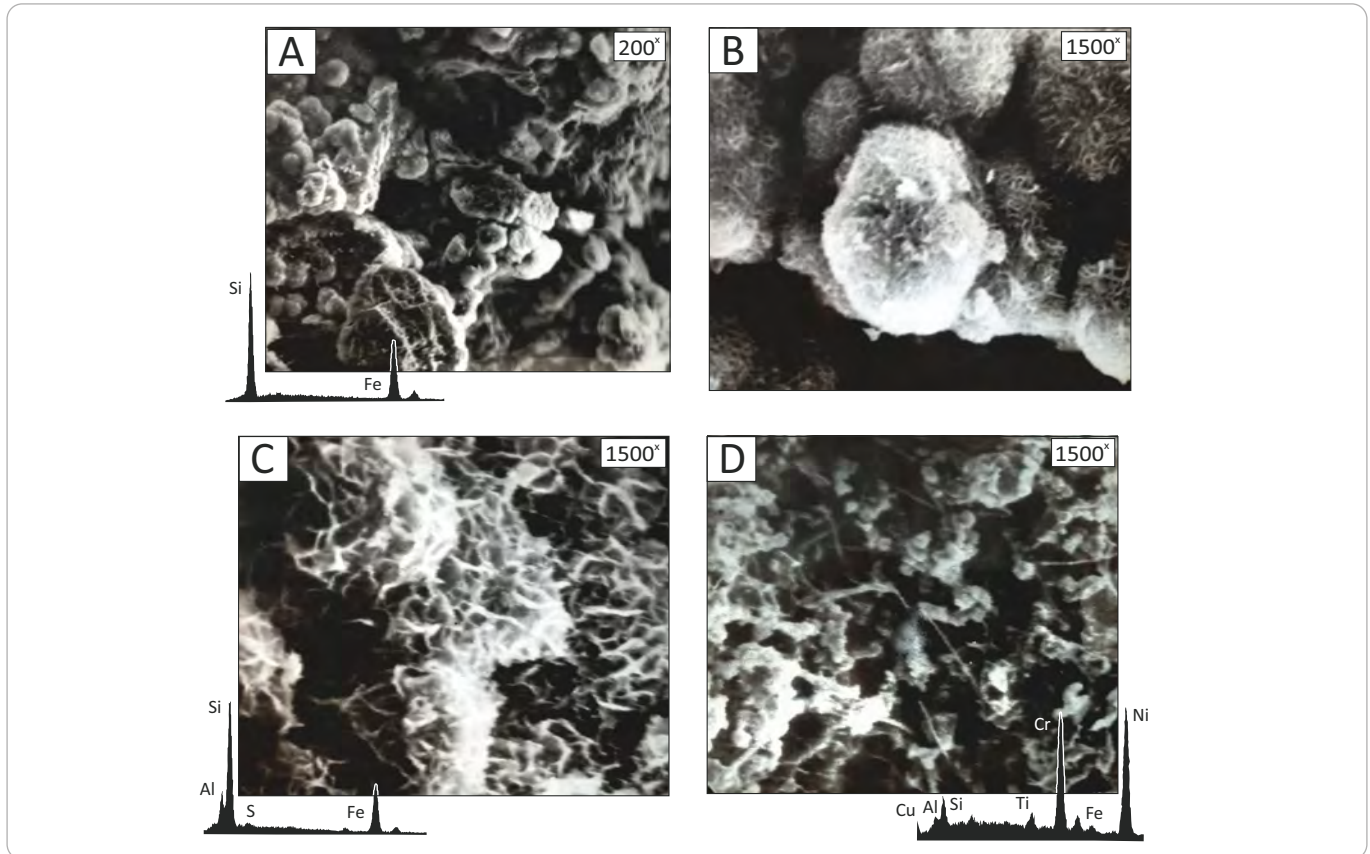
флюида в виде хлопьев при охлаждении автоклавов, в природных условиях выделяется из гидротерм в поровом пространстве пород-коллекторов или в виде мелких хорошо огранных новообразованных кристаллов кварца, или в форме регенерационных граней на его обломках [2–5]. Это объясняется той же причиной, что и в случае образования кристаллов альбита, а именно — очень медленным остыванием гидротермальных флюидов в природных условиях. Лишь в одном из проведенных экспериментов входивший в состав гидротермального флюида кремнезем успел выделиться в форме плохо огранных мелких кристаллов кварца (см. рис. 7 В).

Важным отличием минеральных преобразований, наблюдавшихся в экспериментах при самых низких температурах (первая серия,  $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и рассматриваемых при более высоких температурах, является то, что в первом случае хлорит является неустойчивым и растворяется гидротермальным флюидом, в то время как каолинит и сидерит в этих условиях являются устойчивыми минеральными фазами (см. табл. 1, 2).

В экспериментах при более высокотемпературных условиях ( $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выше), напротив, каолинит и сидерит становятся неустойчивыми и разлагаются, зато образуется гидротермальный хлорит (см. рис. 3

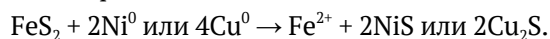
**Рис. 8.** Снимки РЭМ осадка, образовавшегося на дне автоклава после воздействия на слабоуглистый аргиллит гидротермального флюида при  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\chi_{\text{CO}_2} = 0,5$

**Fig. 8.** SEM images of sediment formed at the autoclave bottom after low-carbonaceous claystone exposure to hydrothermal fluids at  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $\chi_{\text{CO}_2} = 0.5$



C, D, 4 D, 5 E, F, 6 C, 8 A–C, табл. 1, 2). При этом следует отметить, что состав гидротермального хлорита не постоянен и зависит от содержания и соотношения в гидротермальном флюиде Al и Si (см. рис. 5 E, F, 8 A, C).

Следует обратить внимание, что наиболее интенсивно гидротермальный железистый хлорит образуется в экспериментах, в которых в качестве буфера добавлялась пиритовая шихта (см. табл. 1, 2). Это объясняется реакцией пирита с металлами, входящими в состав автоклава, в результате чего в гидротермальный флюид поступает железо, необходимое для образования хлорита:



Однако в экспериментах с самым высоким содержанием  $\text{CO}_2$  в составе гидротермального флюида ( $\chi_{\text{CO}_2} = 0,5$ ) каолинит сохраняется и отмечается образование гидротермальных сидерита и хлорита (см. табл. 1, 2). Вероятно, это объясняется появлением в составе гидротермального флюида большого количества угольной кислоты и, соответственно, повышением его кислотности, что способствовало сохранению каолинита и перекристаллизации сидерита. Не исключено, что хлорит в этой системе является метастабильной фазой.

Добавление солей ( $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ ) в состав гидротермального флюида в экспериментах с самыми высокими температурами (пятая серия,  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в значительной степени изменило соотношение минеральных равновесий. Практически все минералы, входящие в состав песчаников (кроме кварца), стали в большей или меньшей степени неустойчивыми. Даже иллит, который практически во всех экспериментах сохранялся в составе образцов, в этой серии опытов оказался неустойчивым. То же самое касается каолинита и в меньшей степени хлорита (см. табл. 1, 2). К сожалению, не удалось точно диагностировать фазы, появившиеся в результате растворения этих минералов гидротермальными флюидами. Можно только предполагать, что они представлены силикатами кальция и Na–Ca-цеолитами (см. табл. 1, 2).

Отсутствие в юрских отложениях силикатов кальция и цеолитов позволяет считать, что природные гидротермы, внедрявшиеся в эти отложения, или обладали низкой минерализацией и не содержали в своем составе такого количества солей, или их температура была ниже  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Возможно, что присутствовали оба эти фактора.

Интересно, что даже такой «космополит», как пирит, оказался неустойчивым в гидротермальных



## DISCUSSIONS

**Табл. 2.** Изменения минеральных ассоциаций в составе юрских отложений после проведения экспериментов с гидротермальной обработкой при различной температуре

**Tab. 2.** Variations of mineral associations in Jurassic sediments after hydrothermal experiments at different temperatures

Гидротермальные новообразования	235 °С	275 °С	290 °С	360 °С		400 °С
				X CO <sub>2</sub>		
				0–0,01	0,5	
Ам. кр, Сид, альбит, Бит	Ам. кр, Хл, Бит	Ам. кр, Хл, альбит, Бит	Ам. кр, Хл, Анг, Бит	Анг, Кв, Сид, Хл, Бит	Силикаты Са (?), Na-Са-цеолиты (?)	
Неустойчивые фазы	Увеличение относительного содержания кварца (окварцевание)					
	Пл, Хл, Кц, исходное ОВ	Пл, Кт, Кц, Пи, исходное ОВ	Пл, Сид, Кц, Пи, исходное ОВ	Пл, Кц, Кт, Сид, Пи, исходное ОВ	Пл, Кц, исходное ОВ	Пл, Кт, Ил, Кц, Сид, Хл

Примечание см. в табл. 1.

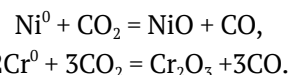
See Note to Tab. 1.

условиях, в зависимости от температуры и концентрации CO<sub>2</sub>, разлагается с образованием либо железосодержащих карбонатов (сравнительно невысокие температуры или высокая концентрация CO<sub>2</sub>), либо железистого хлорита (более высокие температуры и низкая концентрация CO<sub>2</sub>).

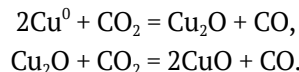
Следующее очень важное наблюдение заключается в том, что после завершения экспериментов с присутствием CO<sub>2</sub> в составе гидротермальных флюидов отмечается осветление поверхности образцов, которое особенно ярко проявляется в опытах с аргиллитами, обогащенными органическим детритом, которые в исходном состоянии имели темно-серый цвет, а после проведения опытов приобретали светло-серый оттенок (см. рис. 4 А, 5 D, 7 D). Это свидетельствует о том, что в этих экспериментах происходило окисление исходного ОВ.

То же самое справедливо и в отношении появившихся в этих экспериментах оксидов Ni, Cr и Cu (см. рис. 3 А, 6 В, 7 А, D, F, 8 D). Возникновение оксидов в небольшом количестве отмечалось в экспериментах уже при 275 °С (см. рис. 3 А), однако интенсивное осветление образцов и образование большого количества оксидов наблюдалось в экспериментах с наиболее высокими температурами (четвертая и пятая серии, т. е. при температурах 360 °С и выше). Причем в экспериментах, проводившихся с одним и тем же образцом при одной и той же температуре (360 °С), в случае отсутствия в гидротермальном флюиде CO<sub>2</sub> поверхность образцов не осветлялась и на ней отсутствовали оксиды металлов (см. рис. 6 А), а при ее добавлении, напротив, наблюдалось осветление поверхности и на ней появлялись оксиды металлов, входивших в состав автоклавов (см. рис. 6 В).

Из установленных фактов можно заключить, что при высоких температурах углекислота проявляет свойства окислителя:



Наиболее сильно окислительные способности CO<sub>2</sub> при самых высоких температурах, где гидротермальный флюид имел температуру 400 °С. В этих экспериментах, наряду с бунзенимом (NiO), появляются куприт (Cu<sub>2</sub>O) и тенорит (CuO):

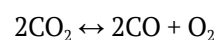


Таким образом, в этих экспериментах восстановителями CO<sub>2</sub>, наряду с ОВ, являются металлы, входящие в состав автоклавов. Поэтому в гидротермальном флюиде в экспериментах при самых высоких температурах, наряду с CO<sub>2</sub>, должен появиться оксид углерода (СО).

Действительно, хроматографический анализ газовой фазы с помощью детектора по теплопроводности после завершения одного из таких опытов показал, что в ее составе, наряду с водой и CO<sub>2</sub>, присутствует большое количество СО (рис. 9 А).

Окислительными способностями CO<sub>2</sub> также объясняется появление в рассматриваемых экспериментах ангидрита вследствие окисления пиритной серы и/или тиобитума с образованием серной кислоты и последующей ее нейтрализацией в результате ее реакции с кальцитом или Ca<sup>2+</sup>, поступавшим в состав гидротермального флюида при растворении анортитового минала плагиоклазов (см. рис. 7 С).

Все перечисленные факты свидетельствуют о том, что при достаточно высоких температурах равновесие



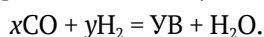
смещено вправо.

В соответствии с принципом Ле Шателье повышение давления (при сохранении температуры), на-

против, должно смещать это равновесие влево, так как в левой части уравнения присутствует 2 моля  $\text{CO}_2$ , а в правой — 3 моля соединений (2 моля  $\text{CO}$  и 1 моль  $\text{O}_2$ ). Поэтому при подъеме высокоэнталпийного гидротермального флюида, содержащего  $\text{CO}_2$ , из фундамента в осадочный чехол происходит падение давления и, соответственно, смещение рассматриваемого равновесия вправо, т. е. происходит разложение  $\text{CO}_2$  на  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ .

Если этот флюид проникает в отложения, обогащенные  $\text{O}_2$ , то происходит их осветление вследствие окисления органики кислородом с образованием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

По данным вулканологов, в гидротермальных флюидах в большем или меньшем количестве обязательно присутствует молекулярный водород [8, 9, 14, 15]. Следовательно, в рассматриваемых гидротермальных условиях вполне возможно протекание процесса синтеза  $\text{УВ}$  Фишера – Тропша, который упрощенно можно представить следующим образом:



Следовательно, образующаяся  $\text{CO}$  в природных условиях может служить дополнительным источником образования  $\text{УВ}$ .

В выполненных экспериментах при превращении исходного  $\text{O}_2$  в битум, наряду с формированием вторичной пористости, наблюдалось выделение большого количества летучих  $\text{УВ}$ , вследствие чего в образующемся битуме оставались многочисленные полости (см. рис. 4 Г). Анализ газовой фазы, появляющейся в автоклаве после завершения эксперимента, показал наличие в ее составе  $\text{УВ}$  от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_5$  (см. рис. 9 В). Причем в составе газовой фазы преобладают наиболее тяжелые газообразные алканы ( $\text{C}_5$  и близкие к ним по времени удержания  $\text{УВ}$ ). Следовательно, при гидротермальном воздействии на исходное  $\text{O}_2$ , содержащееся в юрских отложениях, образуется не только метан, но и большое количество других более тяжелых  $\text{УВ}$  (см. рис. 9 В).

При высокотемпературном гидропиролизе  $\text{O}_2$ , наряду с насыщенными  $\text{УВ}$ , возникает большое количество ненасыщенных  $\text{УВ}$  [6]. Эти ненасыщенные  $\text{УВ}$  (алкены) активно взаимодействуют с водородом и другими  $\text{УВ}$ -соединениями, в результате чего образуется дополнительное количество более высокомолекулярных насыщенных  $\text{УВ}$ .

Проведенные эксперименты также позволили установить, что в зависимости от мацерального состава и степени окисленности (фюзенизации) растительного детрита, присутствующего в составе юрских образцов, участвовавших в гидротермальных экспериментах, он превращался либо в полужидкую вязкую субстанцию, напоминающую нефть, либо в твердые, часто каплевидные образования с микропористой структурой, обусловленной выделением газообразных продуктов термодеструкции, либо со-

хранялся в неизменном состоянии (см. рис. 3 С, 4 В, G, 5 В).

Полученные в результате гидротермального моделирования данные позволяют предложить следующую упрощенную модель формирования  $\text{УВ}$ -залежей в осадочном чехле при участии гидротермальных флюидов.

Из астеносферы поднимается магматическое тело, над которым в земной коре формируется зона напряжения. В некоторый момент, когда возникающие напряжения превышают предел прочности пород, слагающих кору, происходит их дробление с возникновением серии субвертикальных трещин [7]. Внешнее давление уменьшается и из магматического тела выделяются растворенные в нем высокоэнталпийные газы, представленные  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др. [1, 4–9, 12–15]. Они, поднимаясь вверх по зонам дробления, мобилизуют поровую воду сначала в породах фундамента, а затем и в осадочном чехле, в результате чего образуются слабоминерализованные гидротермальные флюиды [4–6, 9, 10, 13–15].

Вследствие падения давления  $\text{CO}_2$  разлагается на  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ , что приводит, с одной стороны, к окислению  $\text{O}_2$ , входящего в состав юрских отложений, и возникновению дополнительных количеств  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , а с другой стороны — окислению пирита и других сульфидов с образованием сульфатов (чаще всего ангидрита и барита). Реакция  $\text{CO}$  с  $\text{H}_2$  приводит к появлению дополнительного количества  $\text{УВ}$  (процесс Фишера – Тропша).

Проникая в осадочный чехол, гидротермальные флюиды выщелачивают неустойчивые минералы, формируя дополнительную вторичную пористость, и подвергают гидропиролизу присутствующее в осадках  $\text{O}_2$ , которое превращается в битум и углеводородные и летучие неуглеводородные, в результате чего также образуется вторичная пористость [4–7]. Наряду с тектоногенной трещиноватостью возникают также трещины флюидоразрыва за счет образующихся из растительного детрита жидких и газообразных нафтидов. В результате протекания этих процессов даже глинистые отложения на определенное время становятся проницаемыми.

Поскольку при высоких температурах (около  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) вода и  $\text{УВ}$  образуют единую гомогенную фазу, то пропадают проблемы с фазовой проницаемостью нефти и воды в поровом пространстве пород, а также исчезает эффект Жамена, которые препятствуют фильтрации нефти в осадочных отложениях и формированию в них  $\text{УВ}$ -залежей при более низких пластовых температурах, существующих в современных продуктивных отложениях [4–7].

Поскольку при воздействии гидротермальных флюидов на  $\text{O}_2$ , присутствующее в осадках, образуется большое количество ненасыщенных  $\text{УВ}$  [6],

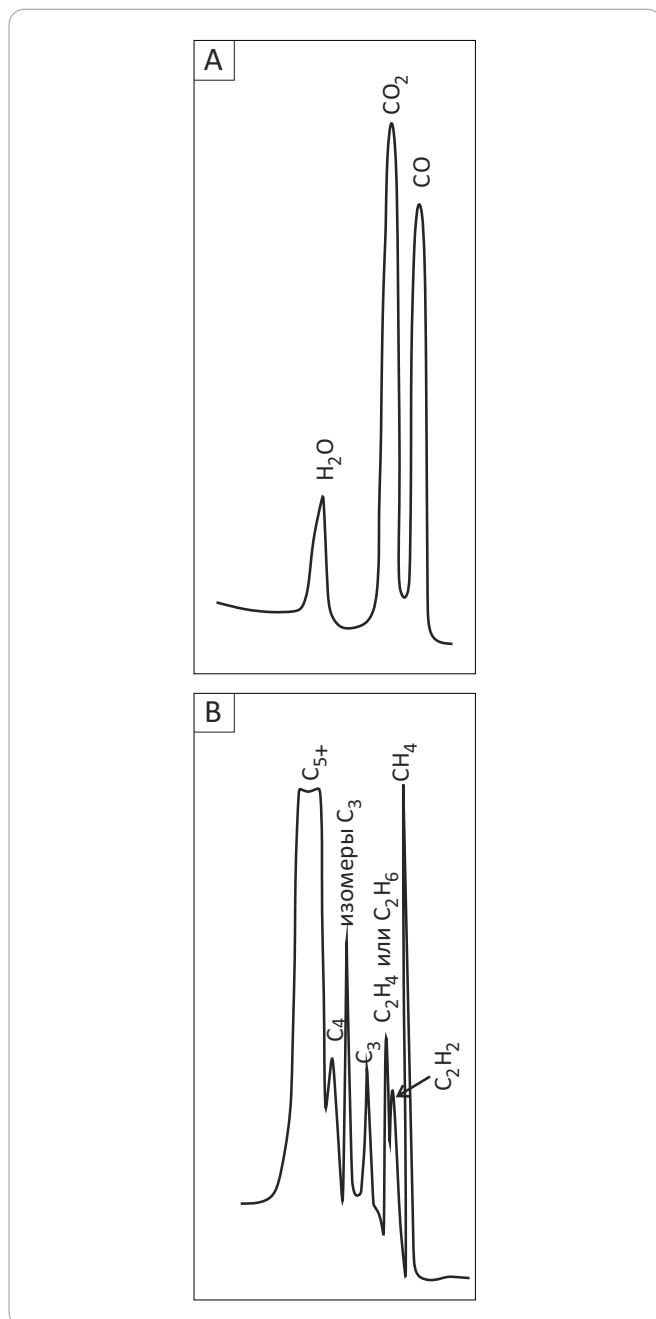




## DISCUSSIONS

**Рис. 9.** Хроматограммы газовой фазы, отобранной из автоклавов после завершения экспериментов, полученные с помощью детектора по теплопроводности (А) и пламенно-ионизационного детектора (В)

**Fig. 9.** Chromatograms of gas phase taken from autoclaves after the experiments are finished; thermal conductivity detector (А) and flame ionization detector (В)



то находящиеся в составе этих флюидов Н и другие УВ-соединения активно взаимодействуют с ними, увеличивая генерационный потенциал исходного ОВ в результате образования дополнительных объемов насыщенных нафтидов.

По мере остывания первоначально гомогенный водоуглеводородный флюид, заполнивший коллектор, распадается на две (вода-нефть) или три (вода-

нефть-газ) фазы и формируется УВ-залежь [4–7]. При этом, в зависимости от степени гидродинамической изолированности образующейся залежи из-за снижения температуры водонефтяного флюида, заполнившего коллектор, в ней возможно возникновение аномально низкого пластового давления, как, например, в пластах ЮК<sub>10-11</sub> Талинского месторождения [2, 5].

Если же тектоногидротермальные процессы протекали сравнительно недавно (в масштабах геологического времени), что подтверждается повышенными пластовыми температурами (до 30–40 °С по сравнению с фоновыми для этих же глубин), и рассматриваемые отложения надежно изолированы от ближайших пород-коллекторов, то в них, напротив, возникают и сохраняются аномально высокие пластовые давления, как, например, в баженовской свите Салымского и других месторождений.

В заключение отметим, что в споре между «органиками» и «неорганиками» о происхождении нефти истина, скорее всего, лежит посередине. Иными словами, результаты проведенных гидротермальных экспериментов свидетельствуют о том, что в образовании нефти участвуют как ОВ, присутствующее в составе осадочных отложений, так и гидротермальные флюиды, поступающие в осадочный чехол из фундамента. Кроме того, как уже отмечалось ранее, тектоногидротермальные процессы также активно участвуют и в процессах миграции образующихся нафтидов, формировании вторичных коллекторов и, наконец, самих УВ-залежей [5, 7].

Эффективным инструментом в поисках обсуждаемых перспективных зон тектоногидротермального происхождения является метод тектонофизического моделирования, осуществляемого на основе данных сейсморазведки [7].

### Выводы

1. В результате воздействия гидротермальных флюидов на различные типы пород юрского возраста в них формируется вторичная пористость за счет растворения неустойчивых минералов, представленных в первую очередь плагиоклазами и карбонатами, а также вследствие превращения исходного ОВ в битум и жидкие, а также газообразные УВ.

2. С ростом температуры гидротермальных флюидов сидерит и каолинит становятся неустойчивыми и вместо них образуется железистый хлорит; в то же время увеличение концентрации CO<sub>2</sub> в составе гидротермального флюида способствует сохранению сидерита и каолинита.

3. Повышение температуры гидротермальных флюидов способствует проявлению окислительных свойств углекислоты, которая начиная примерно с 275 °С и особенно при более высоких температурах активно окисляет и металлы, входящие в состав автоклавов, и ОВ, содержащееся в образцах, в результате

чего в составе гидротермальных флюидов образуется большое количество CO.

4. Можно предположить, что в природных условиях образующаяся CO реагирует с H<sub>2</sub>, присутствующим в составе ювенильных высокоэнталпийных гидротерм, в результате чего образуется дополнительное количество УВ (процесс Фишера – Тропша).

5. В результате гидропиролиза ОВ юрских отложений, помимо битума, образуется большое количество газообразных УВ, среди которых преобладает C<sub>5</sub> и близкие к нему по времени удержания УВ.

6. Благодаря тектоногидротермальным процессам, протекающим в юрских отложениях Западной Сибири, практически одновременно происходит формирование высокочемких пород-коллекторов и генерация нафтидов, которые заполняют эти коллекторы, формируя в них УВ-залежи.

7. Для выделения высокопродуктивных зон, в пределах которых происходили тектоногидротермальные процессы, следует использовать данные сейсморазведки и результаты тектонофизического моделирования, выполненного на их основе.

### Литература

1. Бескровный Н.С., Ермакова В.Н., Талиев С.Д. Битумоиды нефтесодержащих гравелитов и глин в узонской гидротермальной системе // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. — Новосибирск : Наука СОАН СССР, 1974. — С. 135–143.
2. Зубков М.Ю., Бакуев О.В., Дворак С.В., Пастух П.И. Вертикальная и латеральная миграция поровых флюидов в юрском комплексе Краснотеннинского свода // Физико-литологические особенности и коллекторские свойства продуктивных горизонтов Западной Сибири : сб. науч. тр. ЗапСибНИГНИ. — Тюмень, 1988. — С. 68–77.
3. Зубков М.Ю. Гидротермальные силициты — перспективный нефтегазопромысловый объект доюрского фундамента Западно-Сибирской плиты // Геология и нефтегазоносность нижних горизонтов чехла Западно-Сибирской плиты : сб. науч. тр. СНИИГГиМС. — Новосибирск, 1990. — С. 87–101.
4. Зубков М.Ю., Дворак С.В., Романов Е.А., Чухланцева В.Я. Гидротермальные процессы в шеркалинской пачке Талинского месторождения (Западная Сибирь) // Литология и полезные ископаемые. — 1991. — № 3. — С. 122–132.
5. Зубков М.Ю. Тектоногидротермальные процессы в юрских отложениях Западной Сибири // Геология нефти и газа. — 2017. — № 1. — С. 60–76.
6. Зубков М.Ю. Связь битуминизации баженовской свиты с гидротермальными процессами (Западная Сибирь) // Горные ведомости. — 2018. — Т. 160. — № 6. — С. 6–24.
7. Зубков М.Ю. Применение методов экспериментальной тектоники в нефтяной геологии на примере месторождений Западной Сибири // Геотектоника. — 2019. — Т. 53. — № 3. — С. 92–109. DOI: 10.31857/S0016-853X2019392-109.
8. Мархинин Е.К. Вулканы и жизнь. — М. : Мысль. — 1980. — 196 с.
9. Карпов Г.А. Современные гидротермы и ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение. — М. : Наука, 1988. — 183 с.
10. Киреева Т.А., Буданова Д.И. Роль вертикальной миграции высокотемпературных флюидов в формировании пластовых вод нефтегазовых месторождений на севере Западно-Сибирского бассейна // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология. 2013. — № 3. — С. 38–46. DOI: 10.3103/S0145875213030022.
11. Зубков М.Ю., Шведенков Г.Ю. Экспериментальное моделирование процесса формирования вторичных коллекторов под действием гидротермальных флюидов различного состава // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО : сб. мат-лов V науч.-практ. конф. В 2 т. — Т. 1. — Ханты-Мансийск, 2002. — С. 323–332.
12. Zubkov M.Yu., Shvedenkov G.Yu., Savinov A.V. The role of hydrothermal solutions in the alteration of organic matter and formation of reservoir rocks. Abstracts // Second International Symposium «Thermodynamics of natural processes» and Russian Symposium «Thermodynamics in geology», 13–20 September 1992. Novosibirsk, Russia. — p. 148.
13. Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. — М. : Научный мир, 2000. — 360 с.
14. Набоко С.И. Формирование современных гидротерм и метаморфизм растворов и пород // Вопросы вулканизма. — М. : Изд-во АН СССР, 1962. — С. 52–62.
15. Соколов В.А. Геохимия природных газов. — М. : Недра, 1971. — 336 с.
16. Щепеткин Ю.В., Рыльков А.В. Реконструкция энергетических преобразований природной геохимической системы порода-ОВ-вода-нефть (газ) на основе детальных исследований скоплений углеводородов // Энергия и механизм первичной миграции углеводородов. — М. : Наука, 1988. — С. 66–72.
17. Справочник физических констант горных пород / Под ред. С. Кларка мл. — М. : Мир, 1969. — 544 с.

### References

1. Beskrovnyi N.S., Ermakova V.N., Taliev S.D. Bitumoidy neftesoderzhashchikh gravelitov i glin v uzonskoi gidrotermal'noi sisteme [Bitumoids of oil-bearing gravelstone and clay in the Uzonsky hydrothermal system]. In: Gidrotermal'nye mineraloobrazuyushchie rastvory oblastei aktivnogo vulkanizma. Novosibirsk: Nauka SOAN SSSR; 1974. pp. 135–143. In Russ.
2. Zubkov M.Yu., Bakuev O.V., Dvorak S.V., Pastukh P.I. Gidrotermal'nye mineraloobrazuyushchie rastvory oblastei aktivnogo vulkanizma [Vertical and lateral migration of interstitial fluids in the Jurassic series of the Krasnoleninsky arch]. In: Fiziko-litologicheskie osobennosti i kolektorskie svoystva produktivnykh gorizontov Zapadnoi Sibiri: sb. nauch. tr. ZapSibNIGNI. Tyumen, 1988. pp. 68–77. In Russ.

## DISCUSSIONS

3. Zubkov M.Yu. Gidrotermal'nye silitsity — perspektivnyi neftegazoposkovyi ob'ekt doyrskogo fundamenta Zapadno-Sibirskoi plity [Hydrothermal silicite: promising exploration target for oil and gas in pre-Jurassic Basement of West-Siberian Plate]. In: *Geologiya i neftegazonosnost' nizhnikh gorizontov chekhla Zapadno-Sibirskoi plity* : sb. nauch. tr. SNIIGGiMS. Novosibirsk, 1990. pp. 87–101. In Russ.
4. Zubkov M.Yu., Dvorak S.V., Romanov E.A., Chukhlantseva V.Ya. Gidrotermal'nye protsessy v sherkalinskoi pachke Talinskogo mestorozhdeniya (Zapadnaya Sibir') [Hydrothermal processes in the Sherkalinsky member (Talinsky field, Western Siberia)]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*. 1991(3):122–132. In Russ.
5. Zubkov M.Yu. Tectonic-hydrothermal processes in the West Siberian Jurassic deposits. *Geologiya nefiti i gaza*. 2017;(1):64–82. In Russ.
6. Zubkov M.Yu. Bituminization of the Bazhenov Formation and its relation to hydrothermal processes (Western Siberia) [Svyaz' bituminizatsii bazhenovskoi svity s gidrotermal'nymi protsessami (Zapadnaya Sibir')]. *Gornye vedomosti*. 2018;160(6):6–24. In Russ.
7. Zubkov M.Yu. Application of experimental tectonic methods in petroleum geology on the examples of deposits in Western Siberia. *Geotectonics*. 2019;53(3):383–398. DOI: 10.1134/S0016852119030105.
8. Markhinin E.K. Vulkany i zhizn' [Volcanoes and life]. Moscow: Mysl'; 1980. 196 p. In Russ.
9. Karpov G.A. Sovremennye gidrotermy i rtutno-surmyano-mysh'yakovoe orudnenie [Present-day thermal springs and mercury-antimony-arsenic metallization]. Moscow: Nauka; 1988. 183 p. In Russ.
10. Kireeva T.A., Budanova D.I. The role of vertical migration of high-temperature fluids in the genesis of formation waters in oil-gas fields in the North of the Western Siberian basin. *Moscow University Geology Bulletin*. 2013;(3):38–46. DOI: 10.3103/S0145875213030022. In Russ.
11. Zubkov M.Yu., Shvedenkov G.Yu. Eksperimental'noe modelirovanie protsessa formirovaniya vtorichnykh kollektorov pod deistviem gidrotermal'nykh flyuidov razlichnogo sostava [Experimental simulation of secondary reservoir formation under the influence of hydrothermal fluids of different composition]. In: *Puti realizatsii neftegazovogo potentsiala KhMAO: sb. mat-lov V nauchno-prakticheskoi konferentsii*. 2 vol. Vol. 1. Khanty-Mansiisk; 2002. pp. 323–332. In Russ.
12. Zubkov M.Yu., Shvedenkov G.Yu., Savinov A.V. The role of hydrothermal solutions in the alteration of organic matter and formation of reservoir rocks. Abstracts. In: *Second International Symposium "Thermodynamics of natural processes" and Russian Symposium "Thermodynamics in geology"*, 13–20 September 1992. (Novosibirsk, Russia). p. 148.
13. Borisov M.V. Geokhimicheskie i termodinamicheskie modeli zhil'nogo gidrotermal'nogo rudoobrazovaniya [Geochemical and thermodynamic models of veined hydrothermal mineralization]. Moscow: Nauchnyi mir; 2000. 360 p. In Russ.
14. Naboko S.I. Formirovanie sovremennykh gidroterm i metamorfizm rastvorov i porod [Formation of present-day thermal springs and metamorphism of solutions and rocks]. In: *Voprosy vulkanizma*. Moscow: Izd-vo AN SSSR; 1962. pp. 52–62. In Russ.
15. Sokolov V.A. Geokhimiya prirodnykh gazov [Geochemistry of natural gases]. Moscow: Nedra; 1971. p. 336. In Russ.
16. Shchepetkin Yu.V., Ryl'kov A.V. Rekonstruktsiya energeticheskikh preobrazovaniy prirodnoi geokhimicheskoi sistemy poroda-OV-voda-neft' (gaz) na osnove detal'nykh issledovaniy skoplenii uglevodorodov [Reconstruction of energy conversion within natural geochemical system "rock-OM-water-oil (gas)" based on detailed studies of hydrocarbon accumulations]. In: *Energiya i mekhanizm pervichnoi migratsii uglevodorodov*. Moscow: Nauka; 1988. pp. 66–72. In Russ.
17. *Spravochnik fizicheskikh konstant gornykh porod* [Physical constants of rocks: reference book]. In: S. Klark, Jr., ed. Moscow: Mir; 1969. 544 p. In Russ.

**Информация об авторе****Зубков Михаил Юрьевич**

Кандидат геолого-минералогических наук,  
генеральный директор,  
старший научный сотрудник  
ООО «ЗапСибГЦ»,  
625002 Тюмень, ул. Сургутская, д. 11, корп. 4  
e-mail: ZubkovMYu@mail.ru  
Scopus ID: 7006636487  
ORCID ID: 0000-0001-9443-1853

**Information about author****Mikhail Yu. Zubkov**

Candidate of Geological and Mineralogical Sciences,  
Director General,  
Senior Researcher  
ZapSibGTs,  
11 korp. 4, ul. Surgutskaya, Tyumen', 625002, Russia  
e-mail: ZubkovMYu@mail.ru  
Scopus ID: 7006636487  
ORCID ID: 0000-0001-9443-1853