

СОПОСТАВЛЕНИЕ СОСТАВА И ПРОИСХОЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПРОСЛОЕВ В БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЕ И ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

М.Ю. Зубков

(ООО «ЗапСибГЦ»)

Рассмотрены минеральный и элементный составы люминесцирующих прослоев в составе баженовской свиты и доманиковых отложений. Доказано, что люминесценция прослоев обусловлена присутствием в межслоевом пространстве иллита углеводородов, которые прочно удерживаются в нём крепкими ионными связями между K^+ и O^{2-} . Предполагается, что люминесцирующие прослои образовались в результате взаимодействия высокоэнтальпийных гидротермальных флюидов с органическим веществом, входящим в состав баженовской свиты и доманиковых отложений, которые генерировали углеводороды и последующего калиевого метасоматоза. Калиевый метасоматоз был вызван выделением из гидротерм CO_2 вследствие падения их давления и температуры при их поступлении в придонные морские воды. Люминесцирующие кремнистые разновидности, скорее всего образовались также вследствие внедрения гидротерм, но в этом случае люминесцируют углеводороды, захваченные в виде микропримесей (эмульсии) образовавшимися микрокристаллами гидротермального кварца.

Люминесцирующие прослои, иллит, углеводороды, калиевый метасоматоз.

COMPARISON OF THE COMPOSITION AND ORIGIN OF LUMINESCENT LAYERS IN THE BAZHENOV FORMATION AND DOMANIK DEPOSITS

M.Y. Zubkov

ZapSibGC LLC

The mineral and elemental compositions of luminescent interlayers in the Bazhenov Formation and Domanik deposits are considered. It has been proven that the luminescence of interlayers is associated with the presence of hydrocarbons in the interlayer space of illite, which are firmly achieved by strong ionic bonds between K^+ and O^{2-} . It is observed that luminescent interlayer formations arise as a result of the interaction of high-enthalpy hydrothermal fluids with organic radiation directed to the composition of the Bazhenov Formation and domestic deposits, generated by hydrocarbons and encountered by potassium metasomatism. Potassium metasomatism was caused by the release of CO_2 from hydrotherms due to a drop in their, due to a decrease pressure and temperature when they enter the bottom sea waters. The luminescent siliceous varieties were most likely also formed as a result of the intrusion of hydrotherms, but in this case hydrocarbons are luminescent, trapped in the form of microimpurities (emulsions) by the formed microcrystals of hydrothermal quartz.

Luminescent interlayers, illite, hydrocarbons, potassium metasomatism

В отложениях баженовской свиты (БС) были обнаружены люминесцирующие в ультрафиолетовом свете (УФ) маломощные (1-10 мм) прослои (ЛП), которые по мнению изучавших их специалистов имеют вулканогенную (пепловую) природу [1-5]. Однако несмотря на выполненные комплексные литолого-геохимические исследования этих прослоев с применением различных физических и химических методов, природа их люминесценции в УФ свете до сих пор окончательно не установлена. Часть исследователей считает, что причиной люминесценции является присутствие в составе этих прослоев

цеолитов, образовавшихся по полевым шпатам [1, 4, 5], другие авторы полагают, что это явление обусловлено наличием в них металлоорганических комплексов [2, 3].

Похожие ЛП нами обнаружены в доманиковых отложениях (ДО) Кашаевской площади, расположенной в северо-западной части Оренбургской области. Нам не известны, посвященные этим прослоям публикации, в которых были бы отражены особенности их вещественного состава, давалась пиролитическая характеристика и выдвигались предположения об их генезисе. Поэтому в настоящей публикации проводится сопоставление состава БС и ДО, а также входящих в их состав ЛП и рассматриваются возможные варианты их происхождения и причин их люминесценции.

Исследования отобранных образцов проводились с использованием оптической (бинокуляр Bresser Advance ICD, поляризационный микроскоп Nikon Eklipse LV 100 POL) и электронной (растровый микроскоп OXFORD instruments с микрозондом) микроскопии.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов осуществлялся с использованием дифрактометра общего назначения (ДРОН-3М).

Пиролитические исследования образцов, отобранных из ЛП и собственно самого доманика, осуществлялось пиролитическим методом на модифицированном программно-аппаратурном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Содержание в образцах органического углерода ($C_{орг}$) определялось на анализаторе АН 7529-М, после удаления карбонатов.

Из интервала ДО, вскрытого одной из скважин на Кашаевской площади мощностью 55 м, которая выбрана в качестве базовой, отобрано 18 образцов из ЛП и 29 образцов из собственно ДО. В разрезах других скважин число ЛП не превышает 8-10. Расстояние между соседними ЛП варьирует от первых сантиметров до 16 метров. Их толщина изменяется от 1-2 до 6-8 мм.

Данные о составе БС и входящих в её состав ЛП взяты из публикаций [1-5], из которых следует, что толщина ЛП в разрезе БС варьирует от 1 до 15 мм, их количество изменяется от 3 до 14, а расстояние между ними варьирует от 1-3 до 5-10 м [3].

Отметим, что рассматриваются всего два образца, отобранных из БС [4], поэтому они не отражают всего многообразия литологических типов пород, присутствующих в её составе. Судя по всему, эти образцы представляют собой силициты, поэтому в них полностью отсутствуют карбонатные минералы, в отличие от ДО (табл. 1).

Таблица 1

Содержание главных породообразующих компонентов в составе образцов баженовской свиты (Западная Сибирь) и доманиковых отложений (Оренбургская область)

| № пп | Компонент | Бажен, по [4] | | Доманик, наши данные | |
|------|----------------------|--------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| | | Содержание, % | Кол-во обр. | Содержание, % | Кол-во обр. |
| 1 | Органический углерод | $\frac{14,9-16,4}{15,7}$ | 2 | $\frac{1,1-12,2}{5,3}$ | 29 |
| 2 | Кварц | $\frac{51,2-63,0}{57,1}$ | 2 | $\frac{26-88}{58}$ | 29 |
| 3 | Полевые шпаты* | $\frac{6,0-7,2}{6,6}$ | 2 | $\frac{0-28^*}{5}$ | 29 |
| 4 | Хлорит | 2,3 | 1 | 0 | 29 |
| 5 | Иллит | $\frac{19,1-29,6}{24,4}$ | 2 | $\frac{0-15}{5}$ | 29 |
| 6 | Пирит | $\frac{9,8-11,9}{10,9}$ | 2 | $\frac{0-13}{3}$ | 29 |
| 7 | Кальцит | - | - | $\frac{2-64}{24}$ | 29 |

* – в баженовской свите полевые шпаты представлены альбитом, в доманиковых отложениях – калиевой разновидностью (КПШ)

Тем не менее, сопоставление вещественного состава отложений БС и ДО показало, что в среднем последние почти в три раза беднее $C_{орг}$, чем первые. Содержание кварца и полевых шпатов в обоих отложениях приблизительно одинаковое, а иллита и пирита в БС гораздо больше, чем в ДО (см. табл. 1). Кроме того, если в БС полевые шпаты представлены исключительно альбитом, то в ДО, напротив, присутствует только калиевый полевой шпат (КПШ), а в составе глинистых минералов, в отличие от БС в ДО полностью отсутствует хлорит.

Перейдем к рассмотрению вещественного состава ЛП, присутствующих в БС, по данным различных авторов [1-4] в сравнении с нашими данными для таковых, входящих в состав ДО (табл. 2).

Таблица 2

Вещественный состав люминесцирующих прослоев, присутствующих в баженовской свите и доманиковых отложениях

| № пп | Компонент | По [1] | | По [4] | | Наши данные | | Подтип А (по [3]) | Подтип Б (по [3]) | Кремнистый тип (по [3]) |
|------|----------------------|-------------------------|-------------|---------------|-------------|--------------------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------------|
| | | Содержание, % | Кол-во обр. | Содержание, % | Кол-во обр. | Содержание, % | Кол-во обр. | Содержание, % | Содержание, % | Содержание, % |
| 1 | Органический углерод | $\frac{0,6-2,2}{1,02}$ | 15 | - | 1 | $\frac{0,98-1,85}{1,41}$ | 18 | - | - | - |
| 2 | Иллит | $\frac{9-66,9}{45,44}$ | 12 | 63,7 | 1 | $\frac{9-63}{42}$ | 18 | 11-32 | 63-81 | 1-2 |
| 3 | Альбит | $\frac{0,5-22,5}{8,17}$ | 14 | 9 | 1 | - | 18 | 1-5* | 2-15* | 1-7* |
| 4 | Каолинит | $\frac{0,8-19,5}{11,3}$ | 15 | 12,9 | 1 | - | 18 | 60-80 | 3-20 | 1-2 |
| 5 | Микроклин | $\frac{1,7-26,7}{11,2}$ | 15 | - | 1 | $\frac{0-21}{10}$ | 18 | - | - | - |
| 6 | Мусковит | $\frac{1,1-56,0}{16,5}$ | 15 | - | 1 | - | 18 | - | - | - |
| 7 | Кварц | $\frac{0,4-10,7}{3,0}$ | 14 | 2,0 | 1 | $\frac{13-42}{24}$ | 18 | 1,5-6,0 | 1-5 | 70-90 |
| 8 | Пирит | $\frac{1,0-3,8}{2,2}$ | 14 | 1,6 | 1 | $\frac{8-46}{25}$ | 18 | 3-5 | 3-5 | 1,5-6,0 |
| 9 | Гипс | $\frac{0,2-3,1}{1,3}$ | 4 | - | 1 | - | 18 | - | - | - |
| 10 | Доломит | 29,0 | 1 | - | 1 | - | 18 | 1-2** | 0-1** | 1-3** |
| 11 | Анкерит | 7,3 | 1 | - | 1 | - | 18 | - | - | - |
| 12 | Хлорит | - | 1 | 4,0 | 1 | - | 18 | - | - | - |
| 13 | Цеолит | - | 1 | 6,8 | 1 | - | 18 | - | - | - |

* – автор приводит суммарное содержание полевых шпатов без подразделения на альбит и микроклин;

** – автор приводит суммарное содержание всех карбонатов без подразделения на их разновидности

Содержание органического углерода в ЛП из БС и ДО примерно одинаковое: 1,02 и 1,41 % соответственно [1]. Средняя концентрация иллита в ЛП, отобранных из БС (некоторые авторы добавляют сюда и монтмориллонит, и даже мусковит [1] или смешанослойные минералы [4]) изменяется от 10-30 до 80 % [1, 3, 4]. Причем в работе [3] выделяются три разновидности ЛП: две (А и Б) – это глинистые типы и одна – кремнистый тип. Тип А сложен преимущественно каолинитом, а тип Б – смешанослойной разновидностью (ССО) ряда иллит-монтмориллонит [3]. В каолинитовом подтипе (А) содержание иллита и ССО варьирует от 10 до 30 %, а каолинита – от 60 до 80 %, в иллит-ССО подтипе (Б) – от 60 до 80 % [3]. В кварцевом подтипе ЛП по данным того же автора ССО отсутствуют, а содержание иллита составляет всего 1-2 %.

Самые резкие различия в минеральном составе ЛП, отобранных из БС и ДО отмечаются в содержаниях альбита, карбонатов, каолинита, мусковита, гипса, хлорита и цеолитов, которые полностью отсутствуют в составе ЛП, отобранных из ДО.

Значительные различия между сравниваемыми ЛП наблюдаются также и в концентрациях в них пирита. Его содержание в ЛП, присутствующих в ДО в среднем в 4-8 раз больше, чем в ЛП, содержащихся в БС (см. табл. 2).

Наиболее близкие результаты определения концентраций иллита и ССО в составе ЛП обоих сравниваемых отложений, приводятся в публикациях [1, 4], а также для под-типа Б [3].

Проведенный сравнительный анализ вещественного состава ЛП, входящих в состав БС и ДО показал, что они заметно отличаются друг от друга, хотя отмечается и ряд близких значений концентраций некоторых минералов и содержания $C_{орг}$. В первую очередь это относится к иллиту (см. табл. 2).

Сопоставление элементного состава ЛП, присутствующих в БС и ДО показало, что содержание Al, Mg, Ca и Na в ЛП, отобранных из БС выше, чем в таковых, присутствующих в ДО, а Ba в последних полностью отсутствует (табл. 3). Напротив, концентрации Fe, Ti, K, P и S в ЛП, присутствующих в ДО гораздо выше, чем в ЛП, входящих в состав БС.

Таблица 3

Элементный состав (вес. %) люминесцирующих прослоев в составе баженовской свиты (Западная Сибирь) и доманиковых отложений (Оренбургская область)

| № пп | Si | Al | Mg | Fe | Ti | Ca | K | P | Na | Ba | S | O |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|-----------|---------|------|-----------|------|-------|-----------|
| Бажен, по [1] | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 27,3 | 17,6 | 0,66 | 1,00 | 0,48 | 0,50 | 1,99 | 0,13 | - | 0,09 | 1,10 | 49,15 |
| 2 | 23,5 | 17,3 | 0,54 | 0,70 | 0,24 | 4,30 | 1,41 | 1,98 | 0,37 | 0,0 | 0,80 | 48,86 |
| 3 | 25,7 | 17,7 | 0,72 | 1,56 | 0,24 | 0,28 | 2,16 | 0,09 | 1,18 | 0,90 | 1,60 | 47,87 |
| 4 | 22,5 | 15,3 | 3,00 | 0,62 | 0,18 | 8,00 | 2,32 | 0,04 | 0,74 | 0,36 | 0,80 | 46,14 |
| 5 | 26,2 | 17,0 | 1,10 | 1,17 | 0,24 | 0,57 | 2,57 | 0,18 | 1,18 | 0,54 | 1,00 | 47,53 |
| 6 | 25,8 | 17,3 | 1,14 | 1,17 | 0,24 | 1,28 | 1,90 | 0,09 | 1,18 | 0,36 | 1,30 | 48,25 |
| 7 | 26,0 | 15,6 | 1,38 | 2,50 | 0,24 | 0,64 | 1,83 | 0,13 | 2,00 | 0,36 | 1,90 | 47,42 |
| 8 | 24,6 | 17,8 | 0,96 | 0,86 | 0,24 | 0,43 | 2,49 | 0,09 | 0,96 | 0,18 | 0,90 | 50,49 |
| 9 | 25,4 | 15,0 | 0,84 | 3,12 | 0,24 | 1,14 | 2,00 | 0,18 | 1,55 | 0,36 | 3,10 | 47,07 |
| 10 | 25,5 | 16,7 | 1,21 | 0,78 | 0,24 | 1,07 | 4,15 | 0,13 | 0,74 | 0,54 | 1,00 | 47,94 |
| 11 | 26,2 | 16,9 | 1,21 | 0,70 | 0,24 | 0,50 | 4,07 | 0,09 | 0,89 | 0,09 | 0,90 | 48,21 |
| 12 | 26,9 | 16,9 | 1,14 | 1,00 | 0,18 | 0,21 | 3,24 | 0,04 | 0,96 | 0,18 | 0,70 | 48,55 |
| 13 | 25,2 | 16,9 | 0,84 | 2,26 | 0,24 | 0,28 | 2,74 | 0,09 | 1,04 | 0,45 | 2,50 | 47,46 |
| 14 | 25,0 | 15,3 | 1,80 | 1,72 | 0,24 | 2,27 | 3,40 | 0,09 | 1,04 | 0,90 | 1,70 | 46,54 |
| 15 | 26,7 | 16,8 | 0,84 | 1,09 | 0,24 | 0,36 | 2,99 | 0,09 | 1,33 | 0,18 | 1,20 | 48,18 |
| 16 | 27,1 | 16,5 | 1,02 | 0,86 | 0,24 | 0,50 | 1,58 | 0,09 | 2,29 | 0,27 | 0,80 | 48,75 |
| Среднее | 25,6 | 16,7 | 1,15 | 1,32 | 0,25 | 1,40 | 2,55 | 0,27 | 1,09 | 0,36 | 1,33 | 48,03 |
| Бажен, по [4] | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 25,8 | 17,7 | 0,80 | 1,90 | 0,28 | 0,34 | 2,80 | 0,09 | 1,34 | 1,41 | 0,11 | 48,1 |
| Бажен, по [5] | | | | | | | | | | | | |
| Интервал значений | 24,9-25,2 | 19,0-20,6 | 0,75-0,96 | 0,95-1,92 | 0,24 | 0,21-0,29 | 2,1-2,2 | - | 0,93-0,98 | - | - | 47,2-49,5 |
| Доманик (наши данные) | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 21,8 | 14,2 | 0,62 | 2,76 | 1,05 | - | 4,48 | 0,34 | - | - | 1,55 | 53,20 |
| 2 | 5,2 | 3,4 | 0,20 | 29,27 | 0,68 | 1,60 | 1,01 | 0,84 | - | - | 29,94 | 27,86 |
| 3 | 22,5 | 15,1 | 1,11 | 1,93 | 5,50 | - | 3,88 | - | 0,91 | - | 1,25 | 47,82 |
| 4 | 20,6 | 13,7 | 1,27 | 3,26 | 0,20 | - | 3,89 | 0,38 | - | - | 0,90 | 55,8 |
| 5 | 13,1 | 4,6 | - | 16,81 | - | 2,63 | 4,36 | 1,17 | - | - | 18,21 | 39,12 |
| 6 | 23,4 | 7,5 | 0,41 | 12,29 | 0,44 | 0,49 | 3,63 | 0,69 | - | - | 7,95 | 43,20 |
| 7 | 28,9 | 18,1 | - | 0,33 | - | - | 9,83 | - | - | - | 0,19 | 42,65 |
| 8 | 24,9 | 13,7 | 0,99 | 6,20 | 1,43 | - | 5,68 | 0,60 | - | - | 2,44 | 44,06 |
| Среднее | 20,1 | 11,3 | 0,58 | 9,11 | 1,16 | 0,59 | 4,60 | 0,50 | 0,11 | - | 7,80 | 44,21 |

Высокое содержание Fe и S в ЛП, отобранных из ДО, объясняется присутствием в них большого количества пирита, а Р и Са – наличием мелких зерен апатита. Значительные концентрации калия в тех же ЛП связаны с высоким содержанием в них иллита и в меньшей степени с содержанием КПШ. Ti, вероятно, присутствует как в форме собственного минерала – рутила, так и в виде изоморфной примеси в кристаллической структуре иллита, замещая Al (см. табл. 3).

В целом, ЛП, входящие в состав БС, по данным различных авторов содержат большое количество глинистых минералов, среди которых преобладают иллит и ССО на основе иллита и монтмориллонита [1-5]. Даже в каолиновом подтипе (А) их доля составляет 10-30 % [3]. Исключением из этой закономерности является кремнистый тип, в котором содержание иллита не превышает 1-2 % [3].

В настоящее время отсутствует ясное представление о причинах люминесценции ЛП. Сохранение люминесценции после горячей экстракции в различных органических растворителях привело ряд исследователей к выводу о том, что люминесценция ЛП не связана с органическим веществом, которое в небольшом количестве (немногим более 1 %) присутствует в них (см. табл. 2).

В публикациях [1, 4, 5] утверждается, что люминесценция ЛП обусловлена присутствием в их составе цеолитов. Однако лишь в публикации [5] говорится, что цеолиты представлены натролитом, развивающимся по полевым шпатам. В остальных публикациях не приводится конкретное название минерального вида цеолита, якобы присутствующего в составе ЛП. Однако на дифрактограмме, приведенной в публикации [4], рефлекс, отнесенный авторами этой работы к цеолиту, не принадлежит натролиту. То есть вопрос о присутствии люминесцирующего цеолита остается открытым.

Автор [3] считает, что люминесценция обусловлена «металлорганическими комплексами, подвергшимися преобразованию под влиянием вулканогенного материала». То есть допускает присутствие в ЛП, входящих в состав БС, органического вещества (ОВ).

Попробуем разобраться в причине люминесценции ЛП на примере таковых, входящих в состав ДО.

В начале отметим, что минеральный состав доманика разительно отличается от такового ЛП. Он сложен преимущественно Кв (в среднем 54 %) и Кц (в среднем 36 %) с небольшой примесью Ил, Пи и ПШ (см. табл. 1 и табл. 2).

На снимке РЭМ образца доманика с многослойным элементным изображением («картой» распределения элементов по поверхности снимка) хорошо видно, что основными порообразующими элементами являются Si и Са с примесью Al, К, Fe и S, то есть, он сложен преимущественно кремнеземом и кальцитом с небольшой примесью Ил и (КПШ), а Пи на снимке присутствует в виде всего четырех мелких зерен (рис. 1).

Самые тонкие (толщиной 1,0-1,5 мм) ЛП в составе доманика можно рассмотреть в петрографических шлифах при небольшом увеличении (рис. 2). В них хорошо видны многочисленные мелкие зерна и крупные агрегаты Пи, имеющие темно-синий цвет на рис. 2в, редкие остроугольные и овальные зерна Кв и КПШ (см. рис. 2а, б). Основная часть ЛП сложена Ил, который особенно хорошо выделяется желтовато-зеленоватым цветом люминесценции в УФ свете на рис. 2г.

На снимке РЭМ фрагмента поверхности ЛП так же, как и доманика, выполненного с многослойным элементным изображением, хорошо видны основные порообразующие элементы, представленные Si, Al, К, Fe и S (рис. 3). Из полученных данных несложно восстановить его минеральный состав, который представлен в основном Ил с примесью Кв и КПШ, а также многочисленными разноразмерными зернами Пи (см. рис. 3).

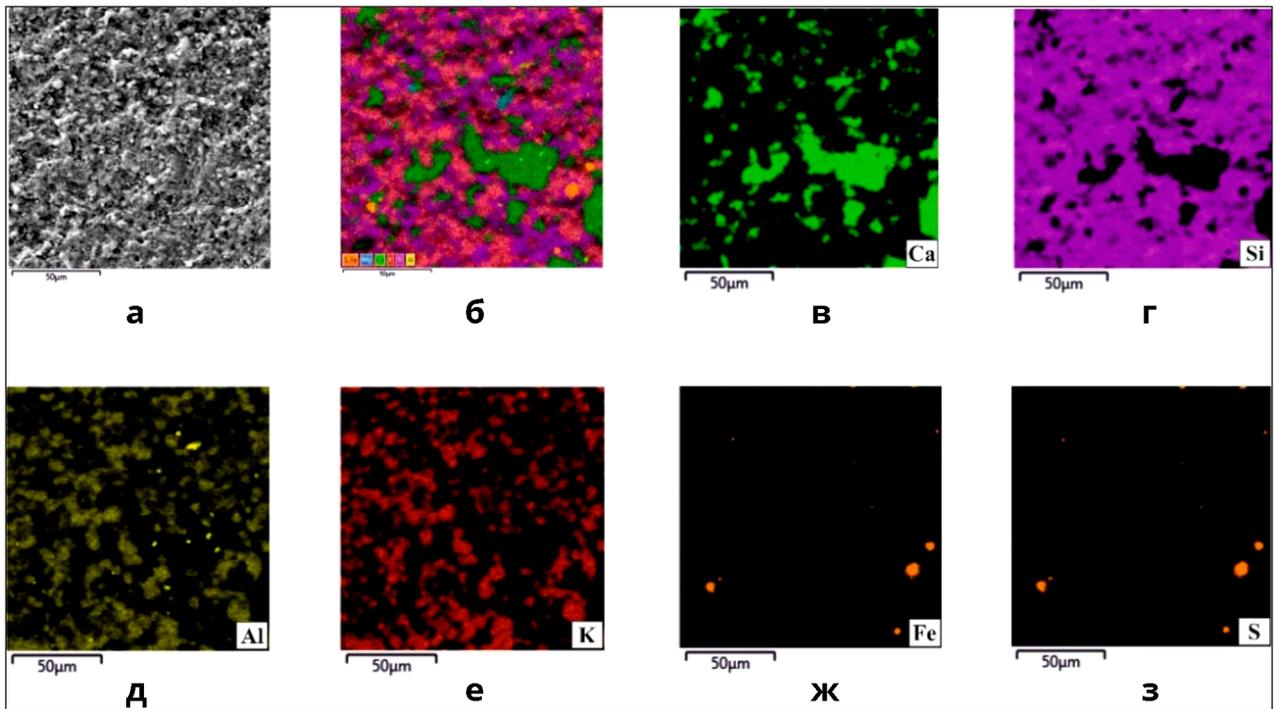


Рис. 1. Снимок РЭМ доманика (а); его многослойное элементное изображение (б); распределения элементов по его площади, входящих в состав: кальцита (в), кварца с иллитом и калишпатом (г-е) и пирита (ж, з)

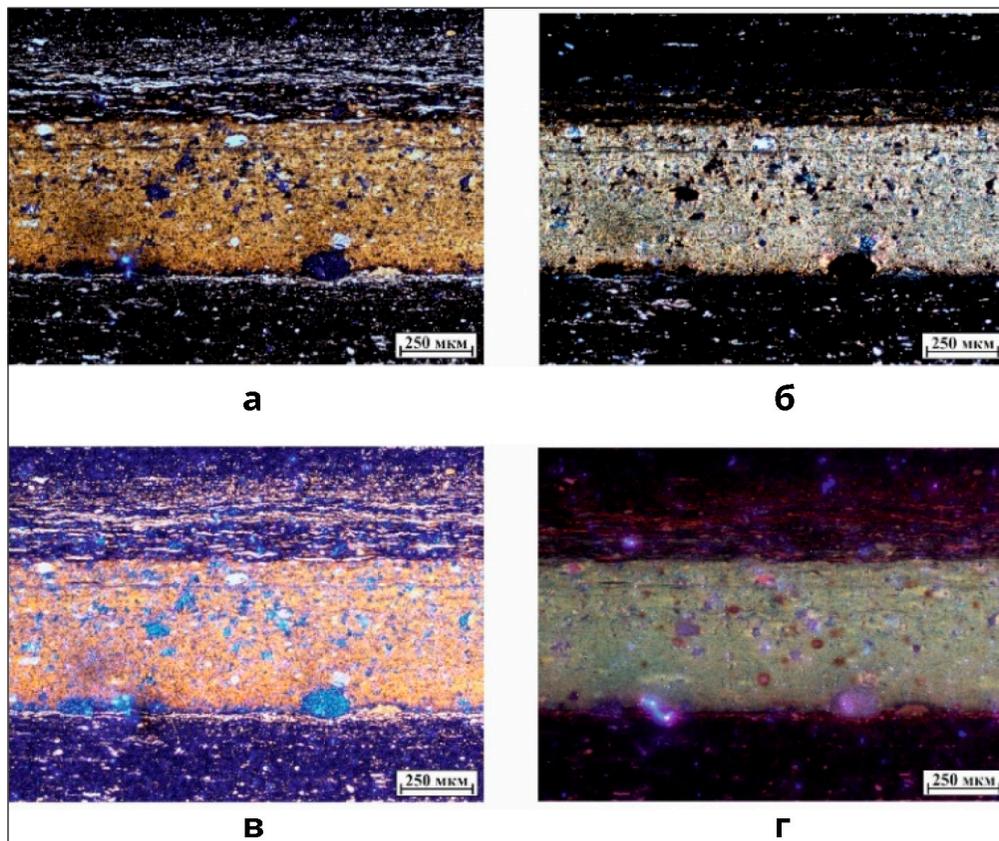


Рис. 2. Фотографии петрографического шлифа образца доманика с люминесцирующим прослоем, снятые без (а) и с анализатором (б), а также в комбинированном отраженно-проходящем (в) и ультрафиолетовом (г) свете (пояснения в тексте)

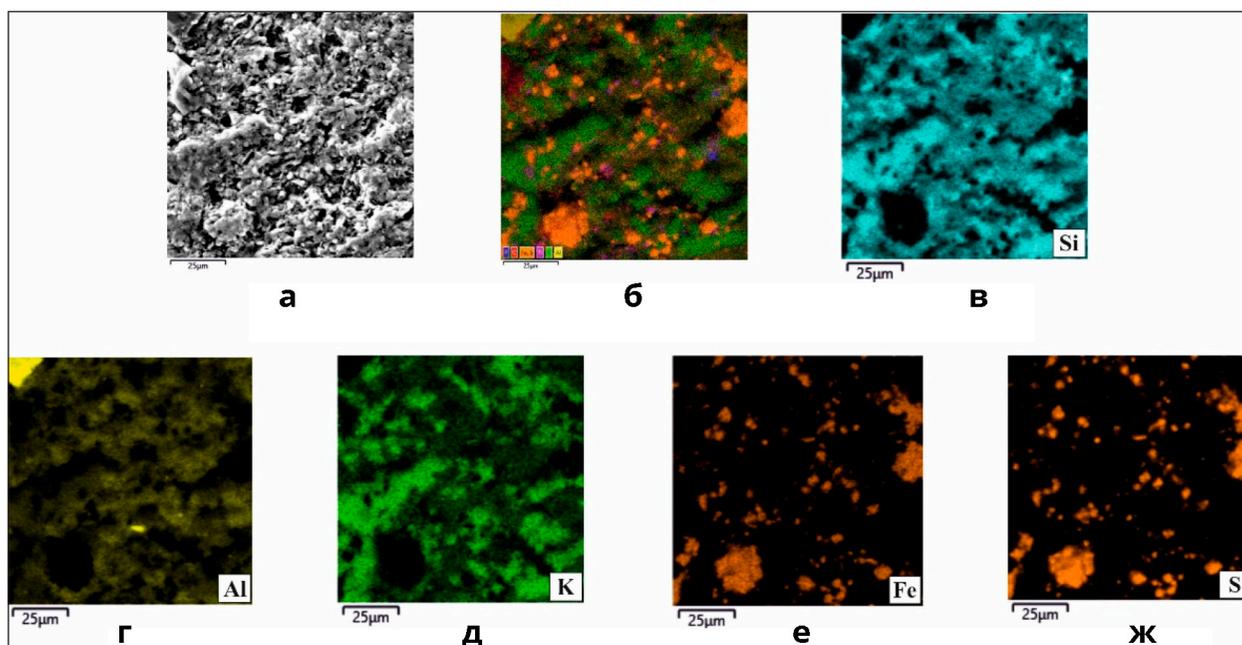


Рис. 3. Снимок РЭМ люминесцирующего прослоя (а); его многослойное элементное изображение (б) и распределение элементов по его площади, входящих в состав: иллита (в-д) и пирита (е-ж)

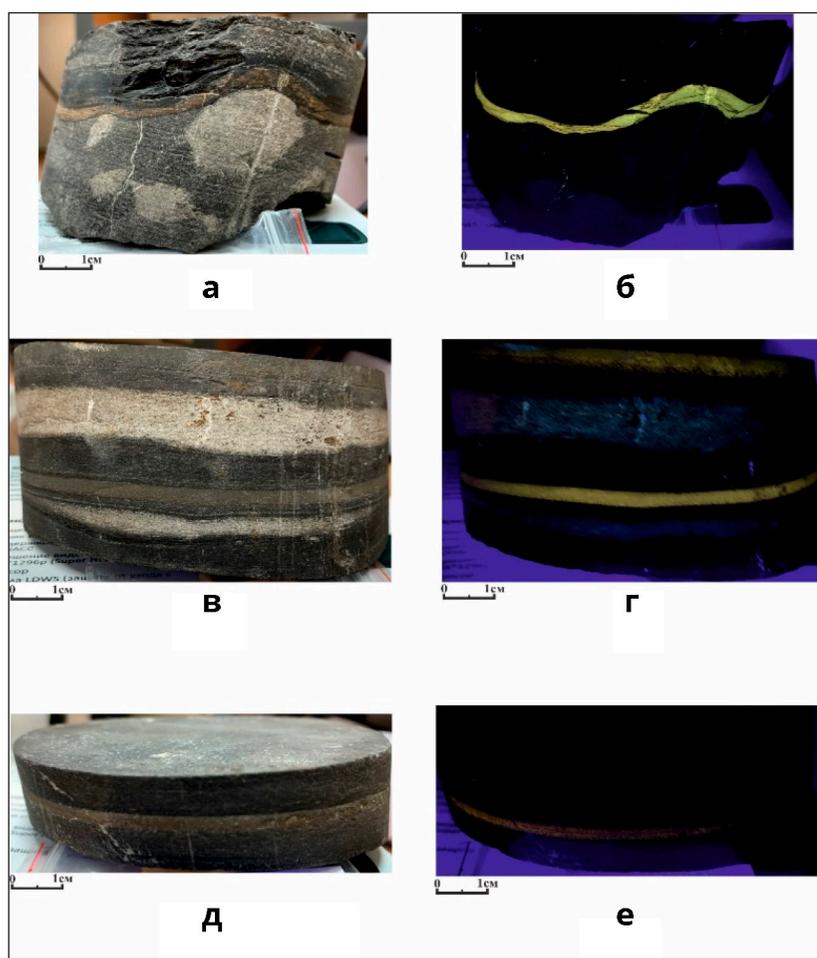


Рис. 4. Фотографии образцов домоника с люминесцирующими прослоями, снятые в белом (а, в, д) и УФ (б, г, е) свете, характеризующихся яркой (а, б), средней (в, г) и слабой (д, е) люминесценцией

Следует обратить внимание на тот факт, что сами по себе люминесцирующие в УФ свете прослои обладают различной интенсивностью люминесценции, которую можно условно подразделить на три категории: яркую, среднюю и слабую (рис. 4, 5). Лучше всего отдельные мелкие зерна пирита и его агрегаты видны на снимках, сделанных в отраженно-проходящем свете, на которых он выделяется темно-синим до черного цветом (см. рис. 5).

Рассмотрим, как изменяется минеральный состав выделенных трех категорий ЛП. Ранее было показано, что главными породообразующими минералами в их составе являются Ил, Кв, КПШ и Пи. Причем по мере перехода от образцов, обладающих яркой люминесценцией через таковые со средней к образцам со слабой

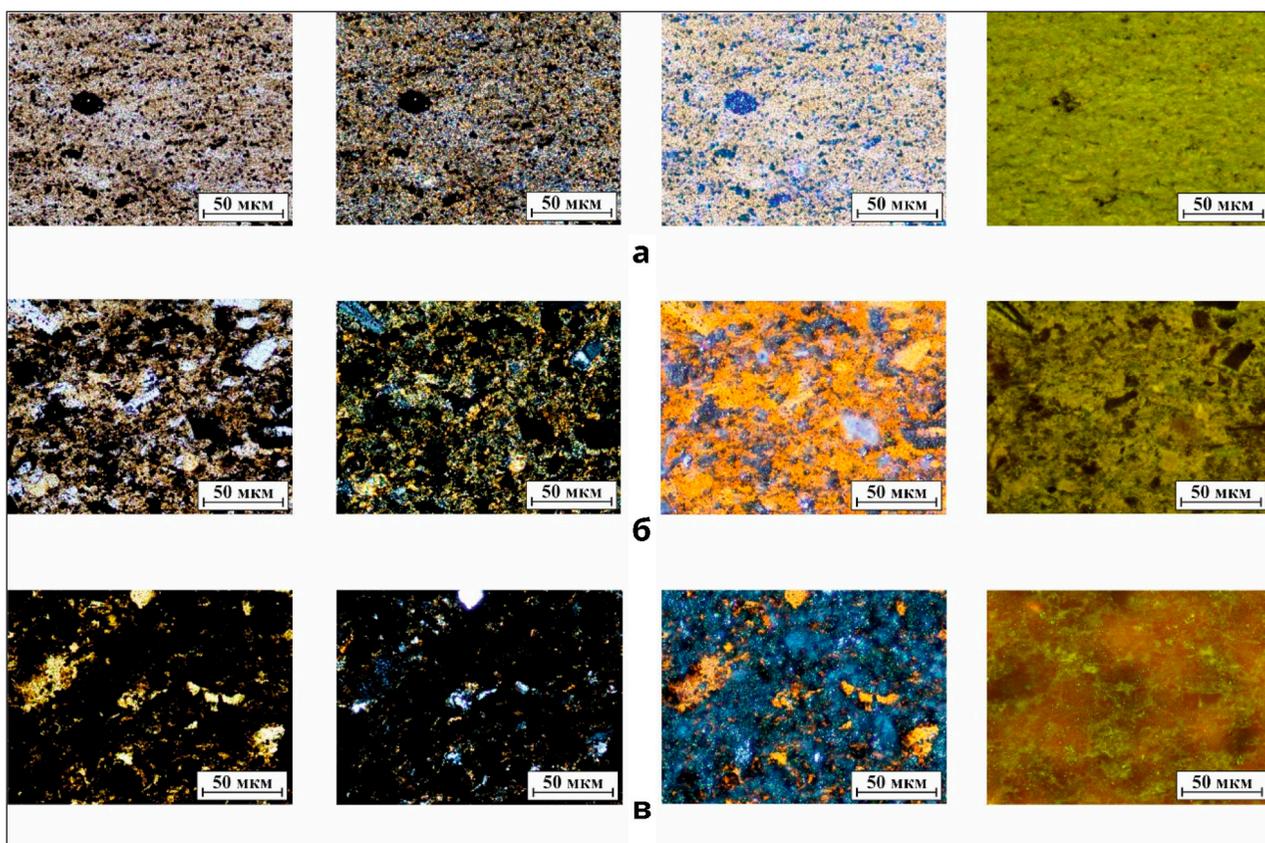


Рис. 5. Фотографии петрографических шлифов образцов, обладающих различной интенсивностью люминесценции: а – яркой; б – средней; в – слабой. Слева направо шлифы сняты: без и с анализатором, в отраженно-проходящем свете и при ультрафиолетовом освещении

люминесценцией наблюдается закономерное уменьшение в их составе Ил, и, напротив, рост содержания Кв, КПШ и Пи (табл. 4, рис. 6).

Таблица 4

Минеральный состав прослоев, люминесцирующих с различной интенсивностью

| Иллит | Кварц | Калишпат | Пирит | Кол-во обр. |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|
| Яркая | | | | |
| $\frac{41-78}{56}$ | $\frac{0-25}{14}$ | $\frac{0-14}{9}$ | $\frac{11-28}{21}$ | 8 |
| Средняя | | | | |
| $\frac{32-37}{34}$ | $\frac{11-20}{16}$ | $\frac{9-18}{13}$ | $\frac{26-46}{37}$ | 6 |
| Слабая | | | | |
| $\frac{10-20}{16}$ | $\frac{19-39}{27}$ | $\frac{18-20}{19}$ | $\frac{32-43}{38}$ | 3 |

Напомним, что из-за того, что экстракция в органических растворителях образцов из ЛП, отобранных из баженовской свиты, не приводит к исчезновению их люминесцирующих свойств, исследователями был сделан вывод о том, что их люминесценция не обусловлена присутствием в них УВ, если не считать предположение о металлоорганических комплексах [1-5]. Действительно, и образцы из ЛП, входящих в состав ДО, после горячей спирто-бензольной экстракции, также сохранили свои люминесцирующие

Пиролитическая характеристика прослоев, люминесцирующих с различной интенсивностью, отобранных из доманиковых отложений

| $C_{орг}$ | S_1 | S_2 | НП | T_{max} | S_1/S_2 | Кол-во обр. |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|-------------|
| Яркая | | | | | | |
| $\frac{0,99-1,85}{1,51}$ | $\frac{0,099-0,456}{0,206}$ | $\frac{0,522-1,710}{1,217}$ | $\frac{28-118}{82}$ | $\frac{455-490}{472}$ | $\frac{0,08-0,29}{0,18}$ | 8 |
| Средняя | | | | | | |
| $\frac{0,98-1,75}{1,39}$ | $\frac{0,077-0,346}{0,171}$ | $\frac{0,238-1,853}{0,916}$ | $\frac{24-161}{68}$ | $\frac{440-475}{457}$ | $\frac{0,08-0,48}{0,22}$ | 6 |
| Слабая | | | | | | |
| $\frac{1,07-1,49}{1,16}$ | $\frac{0,075-0,392}{0,234}$ | $\frac{0,501-0,973}{0,705}$ | $\frac{47-65}{57}$ | $\frac{449-451}{450}$ | $\frac{0,12-0,47}{0,33}$ | 3 |

Пиролитическая характеристика образцов, отобранных из ДО резко отличается от таковой образцов из ЛП. Они гораздо богаче $C_{орг}$ (в среднем в 4,2 раза), значения S_1 и S_2 в них в среднем больше, чем в ЛП в 5,5 и 6,2 раза соответственно (табл. 6). Средние значения T_{max} немного выше, а величина НП в среднем больше в них, чем в таковых из ЛП в 1,6 раз. Средняя величина отношения S_1/S_2 , напротив, больше в образцах, отобранных из ЛП, чем из ДО в 1,4 раза (см. табл. 6). Это объясняется тем, что в отличие от образцов, отобранных из ЛП, которые имеют приблизительно однотипный вид пирогрaмм, таковые, поднятые из ДО, характеризуются резко различными амплитудами пиков S_1 и S_2 , присутствующих на их пирогрaммах (рис. 7).

Таблица 6

Пиролитическая характеристика образцов доманика и люминесцирующих прослоев в его составе

| Тип породы | $C_{орг}$, % на породе | S_1 , мгУВ/г обр. | S_2 , мгУВ/г обр. | T_{max} , °C | НП | S_1/S_2 |
|----------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------|
| Люмин. прослой | $\frac{0,98-1,85}{1,41}$ | $\frac{0,08-0,39}{0,20}$ | $\frac{0,52-1,85}{1,01}$ | $\frac{440-490}{462}$ | $\frac{10-161}{67}$ | $\frac{0,08-0,47}{0,21}$ |
| Доманик | $\frac{1,05-12,16}{5,92}$ | $\frac{0,01-3,35}{1,1}$ | $\frac{1,96-13,3}{6,21}$ | $\frac{460-488}{467}$ | $\frac{32-197}{103}$ | $\frac{0,004-0,41}{0,15}$ |

Использование пиролизера в комплексе с хромато-масс-спектрометром позволило более детально изучить углеводородный состав пиков S_1 и S_2 в образцах, отобранных из ЛП и ДО без дробного разделения на отдельные УВ. Эти исследования позволили установить, что распределение насыщенных и нефтяных УВ в составе пика S_1 примерно одинаковое в обоих типах образцов, а в составе пика S_2 их распределение значительно отличается (рис. 8а-г). Относительное содержание этих типов УВ в составе пика S_2 образца ДО гораздо меньше, чем в таковом, отобранном из ЛП, и они выделяются раньше и гораздо быстрее, чем в последнем. Распределение гопанов и стеранов одинаковое в обоих типах образцов.

Внимательное изучение петрографических шлифов под микроскопом позволило установить, что, если в ДО присутствует ОВ одного типа, представляющее собой темно-коричневый до черного битум, содержащий в своем составе УВ, скорее всего, в виде «твердого» раствора (пик S_1) [6], то в состав ЛП входят два типа ОВ. Первый – аналогичный тому, что присутствует в ДО, а второй – связан непосредственно с иллитом. Первый тип ОВ в петрографических шлифах ЛП обладает темно-коричневым, почти черным цветом и не люминесцирует в УВ свете, а второй тип, люминесцирующий в УФ свете, придает коричневый оттенок чешуйкам иллита (рис. 9).

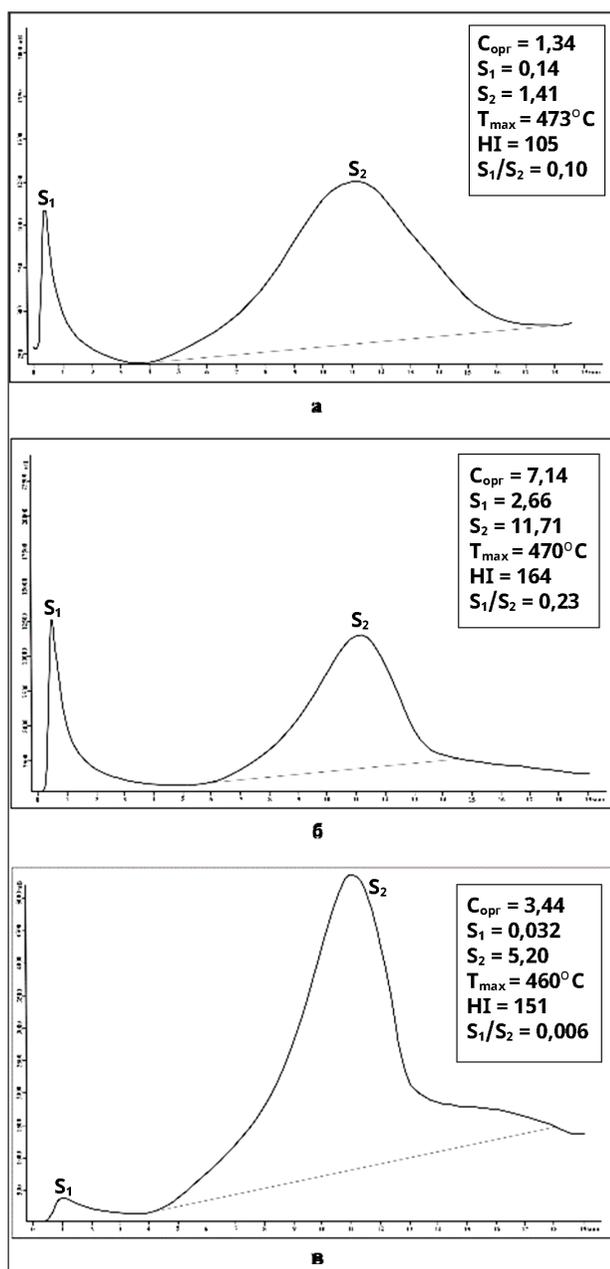


Рис. 7. Пирограммы типичного образца из ЛП (а) и из доманика с большой (б) и маленькой (в) амплитудой пика S_1

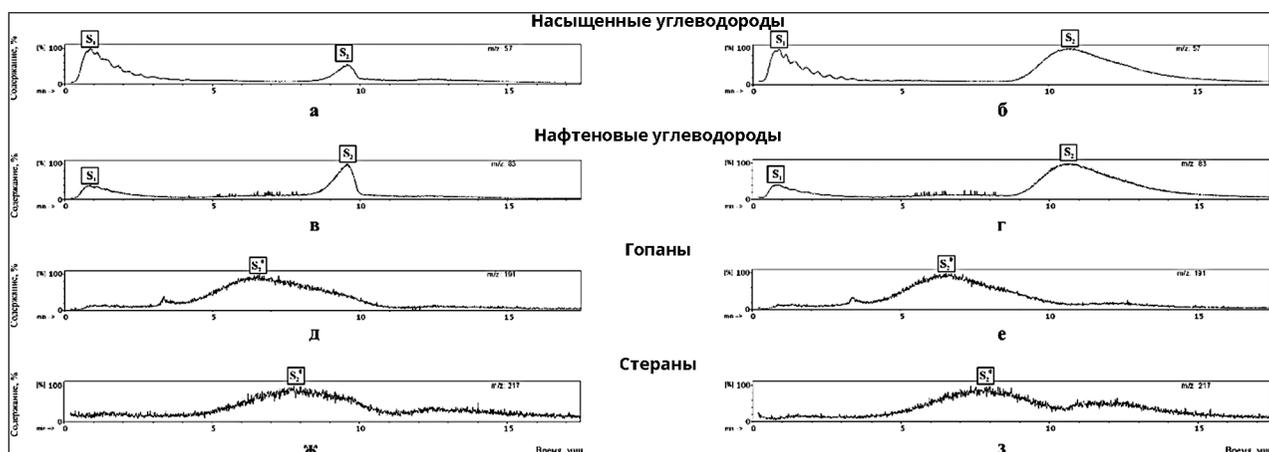


Рис. 8. Масс-хроматограммы по общему току (TIC) образцов, отобранных из доманика (а, в, д, ж) и люминесцирующего прослоя (б, г, е, з); распределения: насыщенных УВ (а, б); нафтеновых УВ (в, г); гопанов (д, е); стеранов (ж, з)

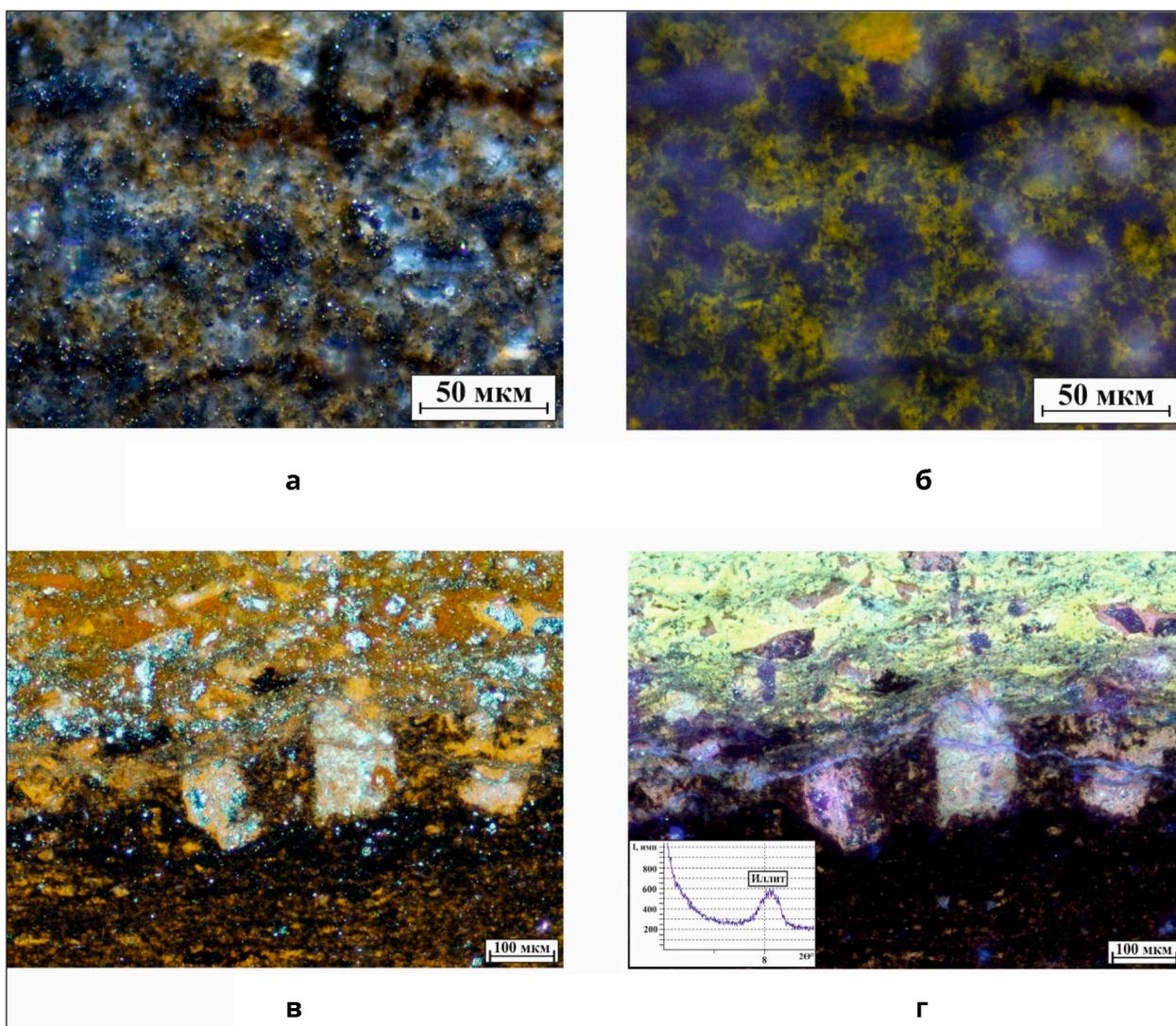


Рис. 9. Фотографии петрографических шлифов люминесцирующих прослоев, снятые в отраженно-проходящем (а, в) и ультрафиолетовом (б, г) свете; на вставке снимка г приведен фрагмент дифрактограммы с главным базальным отражением люминесцирующего иллита, обработанного парами глицерина

Резкое отличие состава и свойств ЛП от вмещающих их пород ДО предполагает какой-то иной источник осадочного материала, из которого они сформировались. Можно было бы представить, что они являются продуктом вулканических извержений (пеплопад), как это предполагается исследователями, изучавшими ЛП в составе БС [1-5]. Однако следующие факты опровергают эту точку зрения.

Во-первых, глинистые минералы, образующиеся из пепла и отложившиеся на дне моря, как правило, характеризуются оптической ориентацией, а в рассматриваемых ЛП, входящих в состав ДО, чешуйки иллита по результатам их изучения с использованием оптического и растрового электронного микроскопа, расположены хаотичным образом (см. рис. 3а, рис. 5 и рис. 10).

Во-вторых, продукты пеплопада распространяются на многие сотни и даже тысячи километров, образуя стратифицированные отложения в морских осадках, а в разрезах ДО, вскрытых скважинами в пределах одной и той же площади, в базовой скважине их число насчитывает 38 слоев, а в остальных их количество не превышает 8-10 слоев.

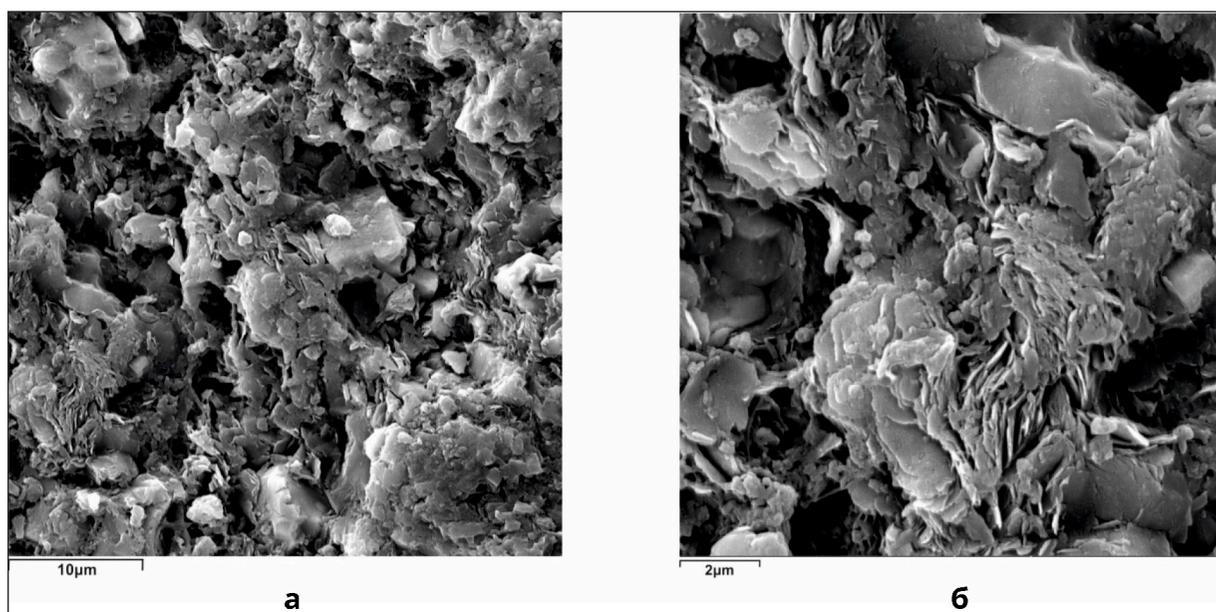


Рис. 10. Снимки РЭМ образцов из люминесцирующего прослая (а, б) с последовательным увеличением слева направо

В-третьих, в базовой скважине в составе образцов ДО, отобранных в непосредственной близости от ЛП в небольшом количестве встречаются обломочные зерна кварца и КПШ (см. табл. 1), в то время как в составе ДО, вскрытых другими скважинами, они практически полностью отсутствуют.

В-четвертых, в составе ЛП присутствует большое количество разноразмерных микрозерен пирита и их агрегатов, часто имеющих форму капелек, содержание которых достигает 40-45 %, в то время как в ДО его концентрация не превышает 8-10 %, составляя в среднем всего 4 %, то есть почти на порядок меньше чем в ЛП (см. рис. 2, 3, 5, 6, 9, табл. 1, 2).

Перечисленные выше факты позволяют предположить, что ЛП — это разновидность продуктов деятельности древних морских черных курильщиков, то есть результат подводной гидротермальной деятельности. Однако здесь необходимо отметить, что минеральный состав ЛП заметно отличается от такового современных и известных древних черных курильщиков, в которых кроме пирита, присутствуют другие разновидности сульфидов, а также кремнезем, барит [7].

Тем не менее, выполненное физико-химическое моделирование в системе морская вода-магматическая порода, позволило установить, что при невысоких температурах (110 °С и ниже), если магматическая порода имеет кислый состав (например, представлена дацитом), то возможно образование, по крайней мере, монтмориллонита [7].

Таким образом, если предположить, что происходит взаимодействие высокоэнтропийных гидротермальных флюидов, отделяющихся от кислой интрузии, богатой калием и феррическими минералами, содержащими большое количество железа, то становится возможным выщелачивание из них элементов, необходимых для образования иллита и пирита. Вероятнее всего, что сера, вошедшая в состав пирита, также имеет эндогенное происхождение, как и в установленных современных и древних черных курильщиках, а также гидротермальных отложениях вулканических районов [7-9].

Помимо растворенных компонентов гидротермальные флюиды выносят вместе с собой также мелкие обломки минералов, входящих в состав этих интрузивов. Самые

крупные обломки и агрегаты пирита выпадают первыми и даже частично погружаются в осадок ДО, имеющий на тот момент еще рыхлую консистенцию. Причем обломки кварца носят следы выщелачивания, а зерна КПШ покрываются сверху тонкой пленкой иллита, которая люминесцирует в УФ свете (рис. 9в, г).

Следует также обратить внимание на тот немаловажный факт, что отделяющиеся от магматических тел высокоэнталийные гидротермальные флюиды взаимодействуют не только с этими телами, выщелачивая из них подвижные компоненты, но и проникая в ДО, вызывают активную генерацию нафтидов, присутствующим в их составе ОВ [10, 11]. Таким образом, образуется не просто гидротермальный, но гидротермально-нафтидный флюид. Именно из такого водно-нафтидного флюида, происходит образование люминесцирующего иллита.

Попробуем разобраться, насколько возможно присутствие УВ, а также гетеросоединений в межслоевом пространстве иллита. Для этого используем результаты пиролитических исследований и данные о минеральном составе ЛП. Проведем расчеты с использованием усредненных данных, приведенных в табл. 2 и 6, причем для удобства эти расчеты выполним на примере «усредненного» образца весом 100 г.

Объем такого образца из-за высокого содержания в нем пирита (в среднем 31 %) составит всего 30 см³, а объем иллита в его составе – 20 см³. Оставшиеся 10 см³ – это объем, занимаемый Пи, Кв и КПШ.

Оценим размеры элементарной ячейки иллита вдоль оси с, то есть в перпендикулярном направлении по отношению к алюмокремнекислородным (АКК) слоям. Примем «толщину» АКК слоев в нем равной примерно 9,5 Å [12].

Чтобы приблизительно оценить ширину межслоевого пространства в структуре рассматриваемых кристаллов иллита воспользуемся результатами микрозондового анализа. Исходя из химической формулы иллита содержание калия в нем равно примерно 8 %, а в исследованных глинистых чешуйках его концентрация варьирует в пределах от 4,32 до 9,83, составляя в среднем 5,73 %. Поэтому можно предположить, что примерно 28,4 % от объема межслоевого пространства, этих чешуек, вместо К⁺, занимают нафтиды.

Тогда на самом деле межслоевое пространство в кристаллах иллита не будет постоянным и будет изменяться приблизительно от около 3 Å (где присутствует только К⁺) [12] до примерно 5 Å, где расположились цепочечные и кольцевые молекулы нафтидов [13]. Поэтому средний размер (ширина) межслоевого пространства в таких кристаллах иллита составит примерно 3,57 Å, а размер их элементарной кристаллической ячейки по оси с будет равен около 13,1 Å. Принимая эти условия, получим, что объем межслоевого пространства в элементарной кристаллической ячейке иллита составит 27,3 % от всего её объема.

Возвращаясь к «усредненному» образцу ЛП весом 100 г, в котором объем иллита составляет 20 см³, получим, что объем межслоевого пространства в нем равен примерно 5,46 см³, а доля этого пространства, занятая нафтидами – 1,55 см³. Если перевести среднюю величину $S_{орг}$, присутствующего в образцах, отобранных из ЛП (см. табл. 6) в нафтиды, то получим их среднее объемное содержание близким к 1,91 см³. Разница между полученными средними значениями суммарного объемного содержания нафтидов в ЛП и их долей, присутствующей в межслоевом пространстве иллита, составляет 0,36 см³. Полученная разница – это усредненный объем битума, присутствующего между чешуйками иллита, а также зернами пирита, кварца и КПШ в составе «среднего» ЛП весом 100 г. Именно асфальто-смолистые компоненты битума вносят свой вклад в пик S₂, доля которых составляет примерно 25 % от всей площади пика S₂. Остальные 75 % этого пика – это УВ, выделяющиеся при пиролизе нафтидов, находящихся в межслоевом пространстве иллита (см. рис. 9).

Напомним еще раз критерии, которые позволяют предполагать, что образцы из ЛП обладают своим уникальным свойством люминесцировать в УФ свете благодаря присутствию в межслоевом пространстве иллита прочно связанных с ним нефтидов:

- увеличение интенсивности люминесценции по мере роста содержания в образцах, отобранных из ЛП, иллита;
- сохранение люминесцирующих свойств образцов из ЛП в УФ свете после горячей спирто-бензольной экстракции;
- по мере увеличения интенсивности люминесценции образцов в них отмечается рост амплитуды пика S_2 , значений C_{opt} , NI и величины T_{max} (см. табл. 5);
- попытка насытить межслоевое пространство глинистого минерала, идентифицированного как иллит, глицерином по известной методике [14] не привела к появлению дополнительных пиков на дифрактограммах в малоугловой области, то есть в его составе отсутствуют набухающие (например, монтмориллонитовые) слои, в которых могли бы присутствовать нефтиды.

Таким образом, в составе ЛП присутствует только иллит, в межслоевом пространстве которого кроме катионов K^+ находятся нефтиды, их присутствие приводит к увеличению ширины его базальных рефлексов на дифрактограммах (вставка на рис. 9г).

Основываясь на полученных результатах попытаемся восстановить механизм формирования ЛП, входящих в состав ДО.

Поднимающееся из астеносферы магматическое тело (назовем его условно батолитом) формирует над собой зону напряжения (сжатия) при превышении величины которого прочности перекрывающих его пород происходит их дробление [15]. Вследствие этого в сформировавшейся зоне деструкции происходит падение давления, что вызывает выделение из батолита газообразных продуктов, состоящих, главным образом из H_2O , CO_2 , CO , H_2 , N_2 , NH_3 , S_2 , H_2S , SO_2 , COS , SO_3 , HCl , HF . Причем H_2O составляет порядка 95 % молекулярного состава выделяющихся из этого батолита газов [8, 9].

Этот высокоэнтальпийный флюид по возникшей над батолитом зоне тектонического дробления, проникая сначала в породы фундамента, а затем и осадочного чехла, мобилизует воду, содержащуюся в порах и трещинах этих пород в результате чего, образуется высокотемпературный гидротермальный флюид [8, 10, 11]. Благодаря высокой концентрации в нем кислых компонентов он активно выщелачивает из окружающих пород большинство породообразующих элементов и постепенно насыщается ими.

Как уже отмечалось ранее, попадая в ДО, он вызывает активное образование из содержащегося в них ОВ нефтидов и превращается из гидротермального в гидротермально-нафтидный флюид.

Так как на заключительном этапе при остывании гидротермального флюида в нем преобладает CO_2 [9], то в первую очередь благодаря именно его переходу в газообразное состояние происходит «вскипание» вырвавшегося из глубин в морскую толщу гидротермального флюида. Этот процесс вызывает два главных следствия.

Во-первых, происходит резкое охлаждение гидротермально-нафтидного флюида вследствие проявления эффекта Джоуля-Томпсона и увеличение его концентрации, что вызывает быструю спонтанную кристаллизацию «протоиллита», а также образование микрозерен пирита и их агрегатов.

Во-вторых, протекает калиевый метасоматоз, вызванный резким ощелачиванием гидротермально-нафтидной среды, из которой выделился CO_2 , что и приводит к образованию именно «протоиллита», а не каких бы то ни было других глинистых минералов.

Напомним, что этот процесс обусловлен тем, что растворимость хлоридов калия по сравнению с хлоридами натрия при ощелачивании и понижении температуры

падает значительно резче. В этих же условиях отмечается интенсивное отложение гидротермального пирита [16].

Рассмотрим более подробно механизм образования кристаллов иллита, содержащих в себе нафтиды.

В соответствии с законами химической кинетики образование слоистых силикатов и алюмосиликатов происходит путем протекания нескольких последовательных и параллельных реакций [17, 18]. Первоначально из гидротермального флюида формируется достаточно прочный двумерный АКК каркас, что обусловлено образованием сильных ковалентных связей между атомами, входящими в его состав [18]. Поскольку поверхности этого двумерного каркаса имеют некомпенсированный отрицательный заряд, то между ними становится возможным вхождение молекул-включений, обладающих положительным зарядом или, катионов.

Установлено, что в гидротермальных условиях водные силикаты и алюмосиликаты первоначально образуются как промежуточные метастабильные фазы в поле устойчивости безводных фаз (в нашем случае «протоиллит» в поле иллита) [17]. Но при достаточно высоких температурах (более 100 °С) «протоиллит», например, в форме монтмориллонита, неустойчив, так как вода, которая должна войти в его межслоевое пространство из-за слабости водородных связей с двумерными АКК пакетами не в состоянии там остаться. Поэтому появляется возможность войти в межслоевое пространство этой метастабильной кристаллической структуры нафтидов, имеющих достаточно большой молекулярный вес и обладающих значительным числом водородных связей.

Действительно, если в молекуле воды или легких УВ число водородных связей невелико – от 2-4 до 10-15, то в более крупных молекулах, например, нормальных C_{17} их уже 36, а в C_{30} – 62! Поэтому, благодаря наличию большого количества сравнительно слабых, но многочисленных водородных связей и резкому снижению температуры гидротермально-нафтидного флюида, достаточно крупные молекулы нафтидов могут на первом (метастабильном) этапе войти в межслоевое пространство двумерного АКК каркаса «протоиллита».

Снижение давления и температуры, сопровождающееся ощелачиванием гидротермально-нафтидного флюида (вследствие выделения из него растворенного углекислого газа) вызывает описанный ранее калиевый метасоматоз, в результате которого происходит «сшивание» двумерных пакетов с присутствующими в их межслоевом пространстве нафтидами достаточно сильными ионными связями $K^+...O^{2-}$. Происходит образование микрокристаллов иллита с искаженной кристаллической структурой вдоль оси c , что отчетливо проявляется на его дифрактограммах (см. рис. 6 и вставку на рис. 9г).

Благодаря прочной ионной связи $K^+...O^{2-}$ молекулы нафтидов оказываются надежно запечатанными в межслоевом пространстве АКК пакетов иллита, поэтому даже горячая спиртобензольная экстракция не приводит к растворению нафтидов, присутствующих в его микрокристаллах.

При анализе минерального состава ЛП, входящих в состав БС, не случайно основное внимание обращалось на содержание в них именно иллита и ССО. Так как если допустить такой же механизм образования нафтидосодержащего иллита в ЛП, присутствующих в БС, то именно их присутствием можно объяснить люминесценцию этих прослоев. Действительно, всеми исследователями минерального состава ЛП, входящих в БС, было установлено в них присутствие иллита и ССО(?). Причем содержание последних варьирует от 11-30 % до 60-80 % [1-4].

Кроме того, прокаливание образцов ЛП, отобранных из БС, при 550 °С привело к смещению главного базального отражающего рефлекса иллита на дифрактограммах в сторону увеличения значений 2θ , что свидетельствует об уменьшении межслоевого

расстояния в его кристаллической структуре [4]. То есть произошло удаление из межслоевого пространства молекул нафтидов, размеры которых заметно больше, чем катиона K^+ . Это подтверждается также исчезновением люминесценции у прокаленных образцов [3].

Поэтому можно смело предполагать, что люминесценция описываемых прослоев, присутствующих в БС, как и таковых в составе ДО, при освещении их УФ светом вполне может быть связана именно с иллитом, а не с цеолитом или металлоорганическими соединениями.

Следует также обратить внимание на то, что авторы [1-5] не приводят однозначных доказательств присутствия в ЛП монтмориллонита или ССО, в состав которых он входит. Действительно, на дифрактограмме насыщенного глицерином образца ЛП отсутствуют характерные рефлексы монтмориллонита в малоугловой области [1, 4]. Поэтому вполне вероятно, что в их составе на самом деле нет ССО, а присутствует только иллит.

Кроме того, в результате высокотемпературного отжига образцов с преимущественным содержанием иллита и предполагаемыми ССО (при 550 °С) произошло небольшое смещение пика базального рефлекса иллита в более высокоугловую область [4], что свидетельствует об удалении нафтидов из межслоевого пространства иллита и приобретении им более упорядоченной (правильной) кристаллической структуры с уменьшением межслоевого расстояния.

Лишь в кремнистом типе концентрация иллита составляет всего 1-2 % [3]. Поэтому для этого типа ЛП можно предположить, что УВ присутствуют в микрокристаллах кварца в виде мельчайших включений нефтяной эмульсии. Подобное явление наблюдалось при исследовании кристаллов гидротермального кварца желтого цвета, отобранного из трещин в карбонатном пласте KC_1 на Салымском месторождении, в котором присутствовали микровключения нефтяной эмульсии [10, 11].

Интересно, что при определении температуры гомогенизации включений нафтидов в кристаллах кварца при достижении температуры 320-360 °С они взрывались и их содержимое вырывалось наружу [10, 11]. Исчезновение люминесценции кремнистых литологических типов ЛП происходило примерно при тех же температурах [3]. Поэтому можно предположить, что исчезновение люминесценции при нагревании кремнистых ЛП до 300 °С и выше также связано с тем, что эти микровключения нафтидов взрывались и они (нафтиды) выделялись в атмосферу.

В заключение отметим, что все авторы, исследовавшие ЛП в составе БС утверждают, что они являются продуктом извержения вулканов (пеплопад) и указывают на возможность стратификации этих прослоев на всей территории Западной Сибири, однако однозначных доказательств того, что ЛП в разрезе БС являются стратифицированными нет. Поэтому можно предположить, что ЛП в БС, так же, как и в ДО, имеют подводное гидротермальное происхождение.

Выводы

1. Однозначно доказано, что люминесценция ЛП, встречающихся в разрезе ДО, связана с присутствующим в их составе иллитом.

2. В свою очередь, наиболее вероятной причиной люминесценции самого иллита является наличие в его межслоевом пространстве нафтидов, которые настолько прочно связаны в его межслоевом пространстве сильными ионными связями $K^+...O^{2-}$, что даже горячая спирто-бензольная экстракция не способна удалить их из него.

3. Наиболее вероятным представляется подводный гидротермальный механизм образования ЛП в ДО, сопровождающийся калиевым метасоматозом, а высокое

содержание в них разноразмерных зерен пирита сближает их в некотором отношении с черными курильщиками.

4. Предполагается, что люминесценция прослоев в баженовской свите также, как и в доманиковых отложениях, обусловлена присутствием нафтидов в межслоевом пространстве иллита, а не цеолитами и металлоорганическими соединениями.

5. Люминесценция кремнистых прослоев, вероятно, связана с присутствием в микрокристаллическом кварце в виде микроскопических включений нефтяной эмульсии.

6. Происхождение люминесцирующих прослоев в составе БС, так же, как и в ДО, скорее всего, связано с подводной гидротермальной деятельностью, а не с пеплопадом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булатов, Т. Д. Туфогенные прослои в отложениях баженовской свиты в центральной части Западной Сибири / Т.Д. Булатов, Е.Е. Оксенойд, Л.В. Семечкова, Э.А. Вторушина, М.Н. Вторушин, Р.И. Баширов, Л.Л. Нестерова. – Текст : непосредственный // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО – Югры : материалы XXI научно-практической конференции ; под ред. А.В. Шпильмана, В.А. Волкова. – Ханты-Мансийск, 2018. – Т.2. – С. 189-198.

2. Кондрашова, Е. С. Вулканогенные прослои в баженовской свите Западно-Сибирского осадочного бассейна / Е.С. Кондрашова. – Текст : непосредственный // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 62-73.

3. Кондрашова, Е. С. Геохимия и минералогия аномально люминесцирующих прослоев баженовской свиты Западно-Сибирского осадочного бассейна : специальность 25.00.09 «Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / Кондрашова Елена Сергеевна ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 2021. – 23 с. – Текст : непосредственный.

4. Кузьмина, Е. С. Туфогенный прослой в баженовском горизонте в параметрической скважине № 1 Баженовская / Е.С. Кузьмина, Э.А. Вторушина, Е.Е. Оксенойд, М.Н. Вторушин, С.Н. Еремина. – Текст : непосредственный // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО – Югры: материалы XXII научно-практической конференции ; под ред. А.В. Шпильмана, В.А. Волкова. – Ханты-Мансийск, 2019. – Т. 2 – С. 283-291.

5. Панченко, И. В. Туфы и туффиты в баженовском горизонте (Западная Сибирь) / И.В. Панченко, В.А. Камзолкин, А.В. Латышев, И.Д. Соболев. – Текст : непосредственный // Эволюция осадочных процессов в истории Земли : материалы VIII Всероссийского литологического совещания (Москва, 27-30 октября 2015 г.). – Москва : РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. – С. 258-261.

6. Зубков, М. Ю. «Твёрдые растворы» углеводородов в составе битумов баженовской свиты и экстрактов, установленные по данным ядерно-магнитного резонанса / М.Ю. Зубков. – Текст : непосредственный // «Каротажник». НТВ АИС. – 2015. – Вып. 9 (255). – С. 3-13.

7. Третьяков, Г. А. Сопоставление минеральных ассоциаций в курильщиках разных типов по данным парагенетического анализа и физико-химического моделирования / Г.А. Третьяков, В.В. Масленников. – Текст : непосредственный // Минералогия. – 2017. – Т.3. – № 1. – С. 71-81.

8. Набоко, С. И. Формирование современных гидротерм и метаморфизм растворов и пород / С.И. Набоко. – Текст : непосредственный // Вопросы вулканизма. – М.: Изд. АН СССР. – 1962. – С. 52-62.

9. **Мархинин, Е. К.** Вулканизм: монография / Е.К. Мархинин. – М.: Недра. – 1985. – 288 с. – Текст : непосредственный.
10. **Зубков, М. Ю.** Связь битуминизации баженовской свиты с гидротермальными процессами (Западная Сибирь) / М.Ю. Зубков. – Текст : непосредственный // Горные ведомости. – 2018. – № 6 (160). – С. 6-24.
11. **Зубков, М. Ю.** Битумы в составе верхнеюрских отложений Западной Сибири и их связь с гидротермальными процессами / М.Ю. Зубков. – Текст : непосредственный // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2019. – № 1 (37). – С. 9-24.
12. **Брэгг, У. Л.** Кристаллическая структура минералов : пер. с англ. / У.Л. Брэгг, Г.Ф. Кларингбулл ; предисл. д-ра геол.-минерал. наук В. А. Франк-Каменецкого. – М.: «Мир», 1967. – 390 с. – Текст : непосредственный.
13. **Тиссо, Б.** Образование и распространение нефти / Б. Тиссо, Д. Вельте ; пер. с англ. А. И. Конюхова [и др.] ; под ред. Н. Б. Вассоевича и Р. Б. Сейфуль-Мулюкова. – М.: «Мир», 1981. – 502 с. – Текст : непосредственный.
14. **Дриц, В. А.** Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов / В.А. Дриц, Б.А. Сахаров. – Текст : непосредственный // Труды АН СССР. Геол. ин-т. – Вып. 295. – М.: Наука, 1976. – 256 с.
15. **Зубков, М. Ю.** Применение методов экспериментальной тектоники в нефтяной геологии на примере месторождений Западной Сибири / М.Ю. Зубков. – Текст : непосредственный // Геотектоника. – 2019. – № 3. – С. 92-109.
16. **Набоко, С. И.** Физико-химические условия гидротермальной калишпатизации и альбитизации / С.И. Набоко. – Текст : непосредственный // Проблемы петрологии и генетической минералогии. В 2 т. – Т. II – М.: Наука, 1970. – С. 88-98.
17. **Калинин, В. Д.** Кинетические исследования системы Реакция: серпентин форстерит + тальк + вода / В.Д. Калинин, М.Ю. Зубков. – Текст : непосредственный // Геология и геофизика. – 1981. – Т. 22. – № 9 – С. 73-82.
18. **Алесковский, В. Б.** Химия твердых веществ: учебное пособие для хим. спец. вузов / В.Б. Алесковский. – М.: Высшая школа, 1978. – 256 с. – Текст : непосредственный.