№ 1(45) ◆ 2021

УДК 553.551.065:550.84

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЛЕКТОРОВ В КРЕМНИСТЫХ ИЗВЕСТНЯКАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДОВ (СЕРИИ С H_2O_2, HCL И СОЛЯМИ)

М. Ю. Зубков

Западно-Сибирский геологический центр, Тюмень, Россия

Рассмотрены результаты моделирования формирования вторичных коллекторов (гидротермальных силицитов) в кремнистых известняках, широко распространенных в доюрском комплексе Западной Сибири и подвергшихся воздействию гидротермальных флюидов в системах H_2O–H_2O_2 (при температурах 295 и 390 °С и концентрациях H_2O_2 от 29 до 43 %), H_2O–HCl (410 °С и 0,05–1,0N соответственно) и H_2O-соли (400 °С, CO_2 0,48 г/л; NaCl 36,8 г/л, $CaCl_2$3,1 г/л). Установлено, что в системе H_2O–H_2O_2 в реакциях гидротермального синтеза активное участие принимают металлы, входящие в состав автоклава, что в известной степени затрудняет изучение результирующих минеральных ассоциаций. Главными новообразованными (гидротермальными) минеральными фазами являются гематит, ангидрит, самородная сера и сульфаты, а также окислы хрома и никеля; неустойчивыми исходными минералами – доломит, пирит и кальцит. В системе H_2O–HCl неустойчивые минералы те же, а формирование новых (гидротермальных) ассоциаций зависит от кислотности флюида: в ультракислых условиях стабильная ассоциация каолинит-сидеритовая, в более щелочных образуется хлорит. В системе H_2O–соли образуются кислые полевые шпаты, цеолиты, волластонит и натриево-кальциевые карбонаты, разлагаются пирит, доломит, кальцит, иллит и частично биогенный кварц. Во всех экспериментах наблюдалось образование вторичной пористости за счет растворения неустойчивых минералов. Формирующиеся вторичные поры имеют очень мелкие размеры, что обусловливает высокое содержание остаточной воды в этих вторичных коллекторах. Определены основные закономерности формирования по палеозойским кремнистым известнякам вторичных коллекторов – гидротермальных силицитов.

Ключевые слова: *кремнистые известняки, гидротермальные флюиды, системы H_2O–H_2O_2, H_2O–HCl, H_2O–соли, вторичные коллекторы, гидротермальные силициты.*

MODELING OF RESERVOIR FORMATION IN SILICEOUS LIMESTONES UNDER THE INFLUENCE OF HYDROTHERMAL FLUIDS (SERIES WITH H_2O_2, HCL AND SALTS)

M. Yu. Zubkov

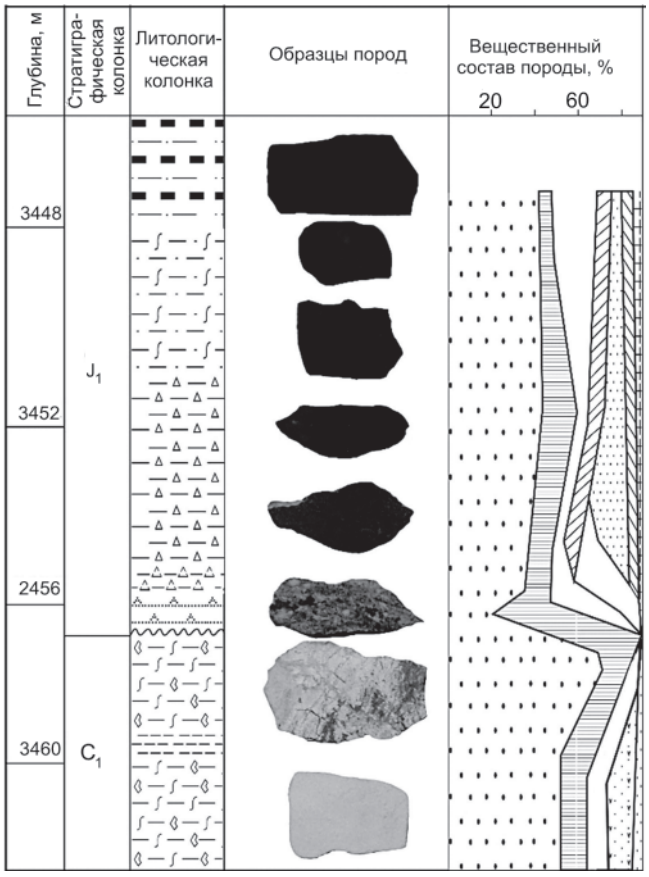
West-Siberian Geological Center, Tyumen, Russia

The results of modeling the formation of secondary reservoirs (hydrothermal silicites) in siliceous limestones with a wide areal distribution in the pre-Jurassic complex of Western Siberia, exposed to hydrothermal fluids in the H_2O-H_2O_2, H_2O-HCl and H_2O-salt systems are considered. Experiments with the hydrogen peroxide were carried out at temperatures of 295 and 390°C and H_2O_2 concentrations from 29 to 43%. Experiments with hydrochloric acid were carried out at a temperature of 410°C, and its concentration varied from 0.05 to 1.0N. Experiments with salts were carried out at a temperature of 400°C, CO_2 concentration of 0.48 g / l and a salt content of 36.8 g / l NaCl and 3.1 g / l $CaCl_2$. It was found that in the first system (H_2O-H_2O_2), metals that compose the autoclave take an active part in reactions of hydrothermal synthesis, that, to a certain extent, complicates the study of resulting mineral associations. Hematite, anhydrite, native sulfur and sulphates, as well as chromium and nickel oxides are the newly formed (hydrothermal) mineral phases in this system. Dolomite, pyrite and calcite are unstable initial minerals. Dolomite, calcite, and pyrite are also unstable minerals in the water-hydrochloric acid system, and the formation of new (hydrothermal) associations depends on the acidity of the fluid: the stable association is the kaolinite-siderite one under ultra-acidic conditions, and chlorite is formed in more alkaline conditions. Acid feldspar, zeolite, wollastonite and sodium-calcium carbonates are formed in the water-salt system. Pyrite, dolomite, calcite, illite and partially biogenic quartz are decomposed. In all experiments, the formation of secondary porosity was observed due to the dissolution of unstable minerals. It is determined that forming secondary pores are very small in size, which leads to a high content of residual water in these secondary reservoirs. The main regularities of the secondary reservoirs formation - hydrothermal silicites - are revealed by Paleozoic siliceous limestones.

Keywords: *siliceous limestones, hydrothermal fluids, systems, H_2O–H_2O_2, H_2O–HCl, H_2O–salts, secondary reservoirs, hydrothermal silicites.*

DOI 10.20403/2078-0575-2021-1-32-48

В предыдущих публикациях автором была обоснована перспективность поисков вторичных коллекторов, названных им гидротермальными силицитами (ГС), которые образуются в кремнистых известняках (КИ), широко распространенных в кровельной части доюрского комплекса Западно-Си-



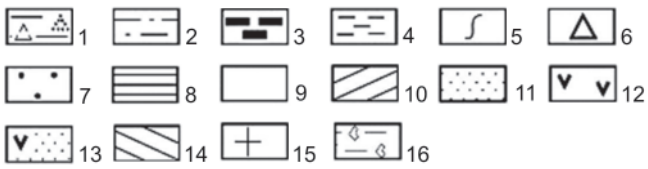


Рис. 1. Литологический разрез по скв. 10П Северо-Варьеганского месторождения с зоной осветления, охватившей нижнекарбоновые отложения, представленные гидротермальными силицитами (ГС) и проникшей в базальные нижнеюрские осадки (по [4] с изменениями)

1 – фангломераты с углисто-глинистым цементом в различной степени осветленные; 2 – алевролиты 3 – уголь; 4 – ГС; 5 – поверхности скольжения; 6 – брекчиевидная текстура; 7 – кварц; 8 – сидерит; 9 – каолинит; 10 – хлорит; 11 – иллит; 12 – мусковит; 13 – иллит с мусковитом; 14 – смешанослойные образования; 15 – ОВ; 16 – гидротермальные силициты

бирского бассейна [4–6]. В этих публикациях было доказано, что ГС образуются в результате тектоногидротермальной проработки исходных КИ [2, 4–6]. Однако полученные результаты дают лишь самые общие представления о роли гидротермальных флюидов (ГФ) в формировании вторичной пористости в КИ. Для более обоснованной реконструкции процесса образования коллекторов в этих породах необходимо как можно более точно восстановить состав и температуру ГФ, воздействовавших на указанные породы. С этой целью автором выполнен большой комплекс экспериментальных работ по моделированию образования вторичных коллекторов в КИ с использованием ГФ, имевших в своем составе CO_2, HCl, H_2O_2, а также солей (NaCl и $CaCl_2$).

Результаты взаимодействия КИ с ГФ, имевшими различную температуру и концентрацию CO_2, были рассмотрены в работе [3]. Однако остался открытым вопрос о причинах осветления исходных почти черных КИ до светло-серого цвета, который имеют образовавшиеся по ним ГС. Более того, зона осветления проникает и в перекрывающие ГС базальные юрские отложения (рис. 1).

Очевидно, что в составе ГФ присутствует окислитель, который окисляет органическое вещество (ОВ) в составе КИ, обусловливающее их темно-серый цвет. Наиболее очевидный окислитель – кислород, поэтому в наших экспериментах в качестве его источника использовалась перекись водорода.

Действительно, наличие кислорода в составе флюидов, отделяющихся от магматических тел, убедительно обосновано В. И. Бгатовым в его небольшой по объему, но богатой фактическим материалом монографии [1].

По этой причине в настоящей публикации рассматриваются результаты воздействия на КИ ГФ, содержащих H_2O_2, помимо HCl и солей.

Эксперименты проводились в Институте геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева под руководством д. г.-м. н., проф. Г. Ю. Шведенкова [6, 11].

Вариации температур и концентраций H_2O_2 и HCl были выбраны по данным, приведенным в публикациях вулканологов [7–9].

В настоящей публикации использованы следующие аббревиатуры: Ам.кр – аморфный кремнезем, Анг – ангидрит, Анк – анкерит, Гем – гематит, ГС – гидротермальные силициты, ГФ – гидротермальный флюид, Дл – доломит, Ил – иллит, Ка – кальцит, Кв – кварц, КИ – кремнистый известняк, Кт – каолинит, ОВ – органическое вещество, Пи – пирит, Сид – сидерит, РСА – рентгеноструктурный анализ, РЭМ – растровый электронный микроскоп, Хл – хлорит, S^o – самородная сера.

Аппаратура и методики

Эксперименты проводились в реакторах (автоклавах) объемом около 10 $см^3$ из нержавеющей стали, давление в которых задавалось по коэффициенту заполнения исходя из соотношения между давлением, объемом и температурой в этой системе [10].

Образцы КИ для экспериментов отобраны из кровельной части доюрского комплекса (C_{1v}) Северо-Варьеганского месторождения с глубины 3480 м. Подготовлены они были следующим образом. С помощью алмазной пилы вырезались прямоугольные столбики сечением около 1 $см^2$ и длиной примерно 2–3 см. Изготовленные образцы помещались в реактор, заливались дистиллированной водой; в зависимости от цели эксперимента добавлялось необходимое количество H_2O_2, HCl, солей, а в последней серии опытов (с солями) также CO_2; затем образцы выдерживались при определенных температурах и давлении.

После проведения экспериментов образцы изучались под бинокуляром и описывались, а затем исследовались с использованием РСА и съемки на РЭМ. Целью последней процедуры было определение изменения структуры порового пространства после гидротермальной обработки. Изменения минерального состава фиксировались главным образом на поверхности образца. Кроме того, исследовалась также часть образовавшихся в процессе эксперимента осадков.

В составе КИ помимо основных породообразующих компонентов (5–45 % биогенного кремнезема и 45–90 % карбонатов) также присутствуют глинистые минералы, представленные преимущественно Ил с небольшой примесью Кт и Хл, суммарное содержание которых варьирует от 5 до 16 %. Кроме Кц в них присутствуют Дл (до 12 %) и Пи (до 6,3 %). В качестве незначительной примеси отмечены обломки полевых шпатов (в среднем около 1,5 %), Сид (до 1,6 %) и ОВ (в среднем примерно 1,4 %) [4].

Опыты объединялись в серии, которые, как правило, проводились при одной и той же температуре, но с различной концентрацией H_2O_2, HCl, а также с солями в составе ГФ, причем при одном и том же давлении (70 МПа). В экспериментах, проводившихся с H_2O_2 в качестве буфера для приведения значений Eh в гидротермальной системе к нейтральной величине, добавлялась пиритовая шихта.

Оценка формирования вторичной пористости осуществлялась лишь на качественном уровне, поскольку она возникала в основном в приповерхностной части образца, так как система образец – ГФ была закрытой и процесс растворения образца флюидом прекращался по мере его насыщения растворяемыми минеральными компонентами. Кроме того, на поверхности образцов после завершения экспериментов часто наблюдалось отложение пленочек и корочек, сложенных новообразованными гидротермальными минералами, которые препятствовали анализу происходивших на поверхности структурных изменений, в частности оценке вторичной пористости.

Поэтому для анализа характера растворения или выщелачивания поверхности образцов КИ под действием ГФ выбирались участки, на которых отсутствовали отложения вторичных минералов гидротермального происхождения.

Результаты экспериментов приведены в таблице.

Результаты исследований

Серия с H_2O_2

Начнем рассмотрение полученных результатов с экспериментов, в которых ГФ имел различную концентрацию H_2O_2.

Первый эксперимент продолжительностью 10 сут проводился с ГФ, имевшим температуру 390 °С, в составе которого присутствовало 37,5 % H_2O_2 (см. таблицу).

После завершения эксперимента наблюдались интенсивные изменения исходного образца и многочисленные новообразованные фазы на его поверхности (рис. 2, а). Из-за этого он приобрел многослойное строение. Нижняя оболочка светло-серого цвета толщиной около 1 мм представляет собой зону выщелачивания из образца неустойчивых минералов и окисления ОВ. Последующие зоны – это новообразованные минеральные ассоциации, имеющие различный цвет и структурные особенности в зависимости от состава слагающих их фаз.

Осветленная поверхность образца покрылась мелкими порами и протяженными микрокавернами. Судя по полученному с его поверхности элементному спектру, она сложена Кв и Ил с небольшой примесью Анг и магнезиального Кц.

Отмечаются также мелкие массивные таблитчатые и ромбовидные кристаллы хромата кальция (хроматит) ярко-желтого цвета (см. рис. 2, а, б). Многочисленные мелкие кристаллы Анг имеют или призматический, или игольчатый габитус (см. рис. 2, в). Встречен также алюмосиликат кальция в форме тонких пластинчатых агрегатов (см. рис. 2, г).

Золотисто-волокнистая блестящая корочка расположенная на его поверхности, оказалась сложенной преимущественно тонкими пластинчатыми кристаллами хромата никеля с небольшой примесью Анг и Ам.кр (рис. 3, а).

В составе новообразованных корочек встречаются округлые агрегаты, состоящие из многочисленных очень мелких чешуевидных кристаллов силиката никеля, на поверхности которых присутствуют хлопья Ам.кр (см. рис. 3, б). Размеры отдельных чешуек силиката никеля варьируют в пределах 0,5–1,5 мкм. Судя по результатам РСА, эти силикаты никеля по параметрам кристаллической решетки близки к виллемсеиту, поэтому условно их формулу можно представить как $Ni_3[Si_4O_{10}](OH)_2$. Тот же минерал встречается и в виде отдельных многочисленных мелких чешуек, на поверхности которых располагаются хлопья Ам.кр, выделившиеся последними в виде закалочной фазы (см. рис. 3, в).

Рядом с крупными кристаллами кальциевого алюмосиликата присутствуют мелкие агрегаты магнезиального алюмосиликата, близкого по своему элементному составу к палыгорскиту, на поверхности которого также присутствуют хлопья Ам.кр (см. рис. 3, г).

В составе осадка, поднятого со дна автоклава, встречаются обломки этого же образца, на осветленной и выщелоченной поверхности которых наряду с бурыми агрегатами Гем встречаются мелкие кристаллы S^o (см. рис. 3, д) и Анг (см. рис. 3, е).

Сопоставление результатов РСА поверхности образца до и после гидротермального воздействия на нее показало, что с его приповерхностной части исчезли Ил, Кт, Дл и Пи. Появились новые минералы гидротермального происхождения: Анг, Гем, соединения хрома и никеля ($NiCrO_4$), хроматит ($CaCrO_4$),

Результаты анализа изменений минерального состава образцов кремнистого известняка после воздействия на него гидротермального флюида с различными температурами и соотношениями H_2O–H_2O_2, H_2O–HCl и с добавлением солей в присутствии CO_2

№ п/п	T, °C	H_2O_2, %	HCl, N	Соли, г/л (NaCl 36,8, $CaCl_2$ 3,1)	Кц		Дл	Сид		Анк	Ил	Кт		Хл		Кв		Ам. кр	Пи	S°	Анг	Гем	Другие минералы гидротермального происхождения
					Исх	Гт		Исх	Гт			Исх	Гт	Исх	Гт	Исх	Гт						
Серия H_2O_2																							
1	390	37,5	–	–	<	+	0	=	н/д	+	0	0	0	н/д	0	+	н/д	+	0	+	+	+	Палыгорскит, хроматит, алюмосиликаты кальция, $NiCrO_4$, $NiSO_4$, виллемсеит
2	295	43	–	–	<	+	0	н/д	н/д	н/д	0	0	0	н/д	0	+	н/д	+	0	+	+	+	$NiSO_4$; осадок: Пи, Кц, Гем, Анг
3	295	29	–	–	<	+	0	н/д	н/д	н/д	0	0	0	н/д	0	+	н/д	+	0	+	+	+	$CrSO_4$, $NiSO_4$; осадок: Пи, Гем, S°, Кц, Анг
4	295	29	–	+	<	н/д	0	н/д	н/д	н/д	0	0	0	н/д	0	+	н/д	+	0	+	+	+	$NiSO_4$, $NiCrO_4$; осадок: Пи, Кв, Ам.кр, Кц, Гем, Анг, $NiSO_4$, $CrSO_4$
5	295	29	–	–	<	+	0	н/д	н/д	н/д	0	0	0	н/д	0	+	н/д	+	0	н/д	+	+	Хроматит, $NiCrO_4$, Cr_2O_3
Серия HCl																							
6	410	–	1,0	–	0	0	0	=	+	н/д	>	=	+	0	0	+	н/д	+	0	0	н/д	0	$CaCl_2 \cdot nH_2O$, NiS; осадок: Ам.кр, $FeCl_2 \cdot nH_2O$, $CaCl_2 \cdot nH_2O$
7	410	–	0,8	–	0	0	0	0	0	0	=	0	0	=	+	>	0	+	<	0	н/д	0	Осадок: $FeCl_2 \cdot nH_2O$, $CaCl_2 \cdot nH_2O$
8	410	–	0,4	–	<	0	0	0	0	0	=	н/д	0	=	+	>	0	+	<	+	н/д	0	Осадок: $CaCl_2 \cdot nH_2O$, Ам.кр
9	410	–	0,2	–	<	0	0	0	0	0	>	н/д	0	=	+	>	0	+	<	н/д	+	0	Осадок: NiS, Cu_2S, $CaCl_2 \cdot nH_2O$
10	410	–	0,1	–	<	0	0	0	0	0	>	н/д	0	=	+	>	0	+	<	н/д	+	0	Осадок: $CaCl_2 \cdot nH_2O$
11	410	–	0,05	–	<	0	0	0	0	0	=	н/д	0	=	+	>	0	+	<	0	+	0	Осадок: Кв, Ам.кр, $CaCl_2 \cdot nH_2O$, Cr_2O_3
Серия соли (CO_2 в ГФ 0,48 г/л, NaCl 36,8г/л, $CaCl_2$ 3,1 г/л)																							
12	400	–	–	+	н/д	0	0	н/д	0	+	0	0	0	н/д	0	<	0	н/д	<	0	0	0	Волластонит, цеолиты, Na–Ca карбонаты, ПШ Осадок: Cu_2O
13	400	–	–	+	<	0	0	н/д	0	+	<	0	0	н/д	0	>	0	н/д	<	0	0	0	Цеолиты, ПШ Осадок: Cu_2O, CuO, NiO
14	400	ГП	–	+	<	0	0	0	0	н/д	0	0	0	0	0	>	0	+	<	0	0	0	Волластонит, цеолиты, Na–Ca карбонаты Осадок: Cu_2O, цеолиты, силикаты Na и Ca, Na–Ca карбонаты

Примечания. 1. Исх – исходная минеральная фаза (МФ), входящая в состав КИ; Гт – новообразованная МФ гидротермального происхождения; ГП – гидротермальные преобразования. 2. Относительное содержание МФ: < – уменьшение, > – увеличение; 0 – исчезновение или отсутствие МФ; + – появление новой МФ гидротермального происхождения, = – сохранение исходной МФ; н/д – нет данных; ПШ – полевые шпаты (кислые плагиоклазы). 3. Строки 5–14 – шихта Пи отсутствует.

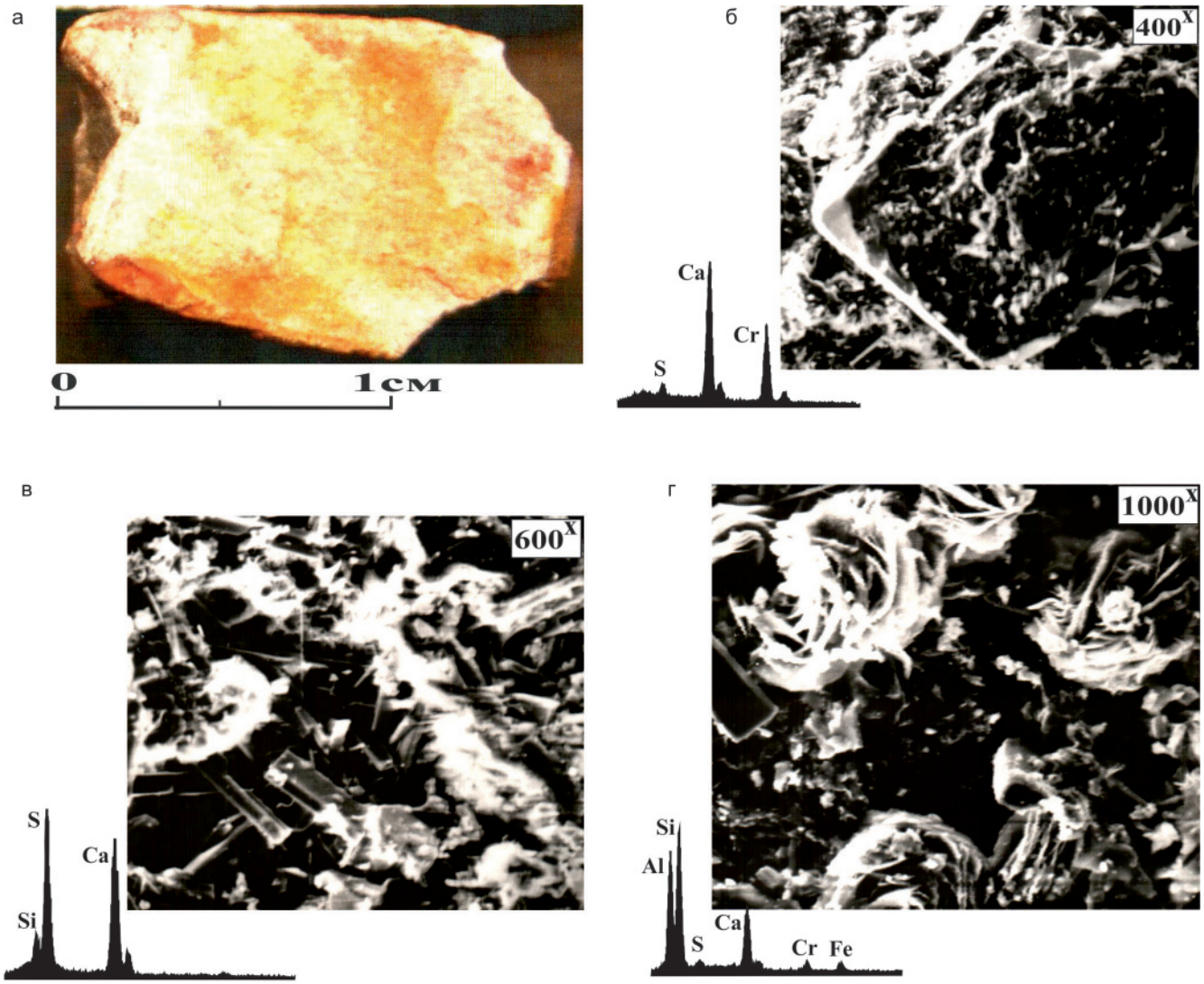


Рис. 2. Фотография образца КИ (а) и снимки РЭМ его поверхности (б–г) после воздействия на него ГФ (температура 390 °С, H_2O_2 37,5 %)

а – внешний вид образца после завершения эксперимента; б – кристалл новообразованного хроматита и его элементный спектр; в – многочисленные мелкие кристаллы гидротермального Анг и их элементный спектр; г – чешуевидные «розочки» алюмосиликата кальция и их элементный спектр; здесь и на последующих рисунках элементные спектры, расположенные рядом со снимками, получены с их площади, если нет иных указаний

алюмосиликаты кальция и магния (вероятно, в виде палыгорскита), силикат никеля (типа виллемсеита), а также S^o (см. таблицу).

Вследствие растворения неустойчивых в рассматриваемых гидротермальных условиях минералов, представленных Дл, Пи, Кт, Ил, а также частично Кц и Кв, в образце формируется дополнительная (вторичная) емкость.

Следующие эксперименты проводились при одной и той же температуре (295 °С) и имели одинаковую продолжительность (6 сут), но разную концентрацию H_2O_2 в составе ГФ с целью анализа влияния на исходный образец гидротерм, характеризующихся различными параметрами Eh (см. таблицу).

В первом эксперименте из этой серии концентрация H_2O_2 в составе ГФ равна 43 % (см. таблицу).

Об изменениях структуры порового пространства поверхности образца после эксперимента судить трудно, так как он сверху почти полностью покрылся корочкой новообразованных минеральных фаз (рис. 4, а). Судя по наличию линейной границы, опоясывающей весь образец, можно заключить, что в процессе проведения эксперимента в реакторе присутствовали две фазы – жидкая и газообразная (см. рис. 4, а). Сверху вниз наблюдается постепенное изменение цвета покрывающей образец корки от буровато-желтой к бурой, почти красной и затем темно-серой. Самая нижняя часть образца покрыта соломенно-желтой пудрой раздробленного Пи (буфер) (см. рис. 4, а).

Непосредственно на границе между газовой и жидкой фазами Гем отлагался в виде многочисленных микросфер (см. рис. 4, б). Своеобразная сферическая форма гематитовых образований обусловлена, вероятно, тем, что его микрокристаллы отлагались на поверхности газовых пузырьков, возникавших на границе жидкой и газовой фаз.

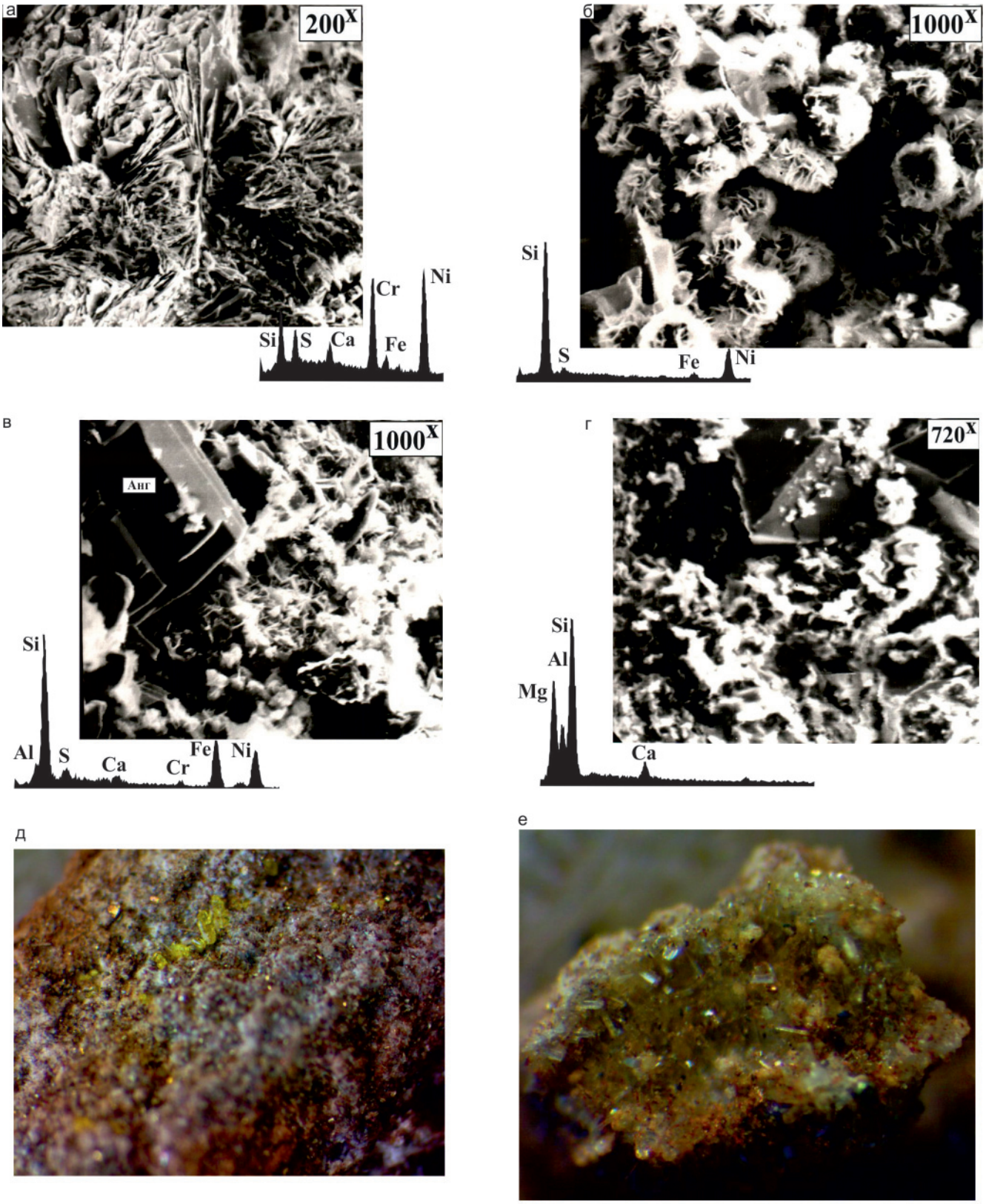


Рис. 3. Снимки РЭМ поверхности того же образца КИ (см. рис. 1) (а–г) и фотографии его обломков, поднятых со дна автоклава (д, е)

а – тонкие пластинчатые кристаллы хромата никеля с присутствующими на их поверхности мелкими агрегатами Ам.кр и Анг; б – пушистые шарообразные агрегаты мелкокристаллического силиката никеля с пленками Ам.кр на их поверхности; в – кристаллы Анг (слева вверху), мелкие пластинчатые кристаллы Гем и многочисленные мелкие чешуевидные кристаллы силиката никеля, на которых присутствуют хлопья Ам.кр (элементный спектр получен с центральной части снимка); г – кристаллы алюмосиликата кальция (вверху) и ватообразная масса, представленная магнезиальным алюмосиликатом типа палыгорскита, на поверхности которого присутствуют хлопья Ам.кр (элементный спектр получен с центральной части снимка); д – обломок образца, на поверхности которого присутствуют желтые кристаллы S^{o}; е – другой обломок того же образца, поверхность которого покрыта многочисленными кристаллами Ан

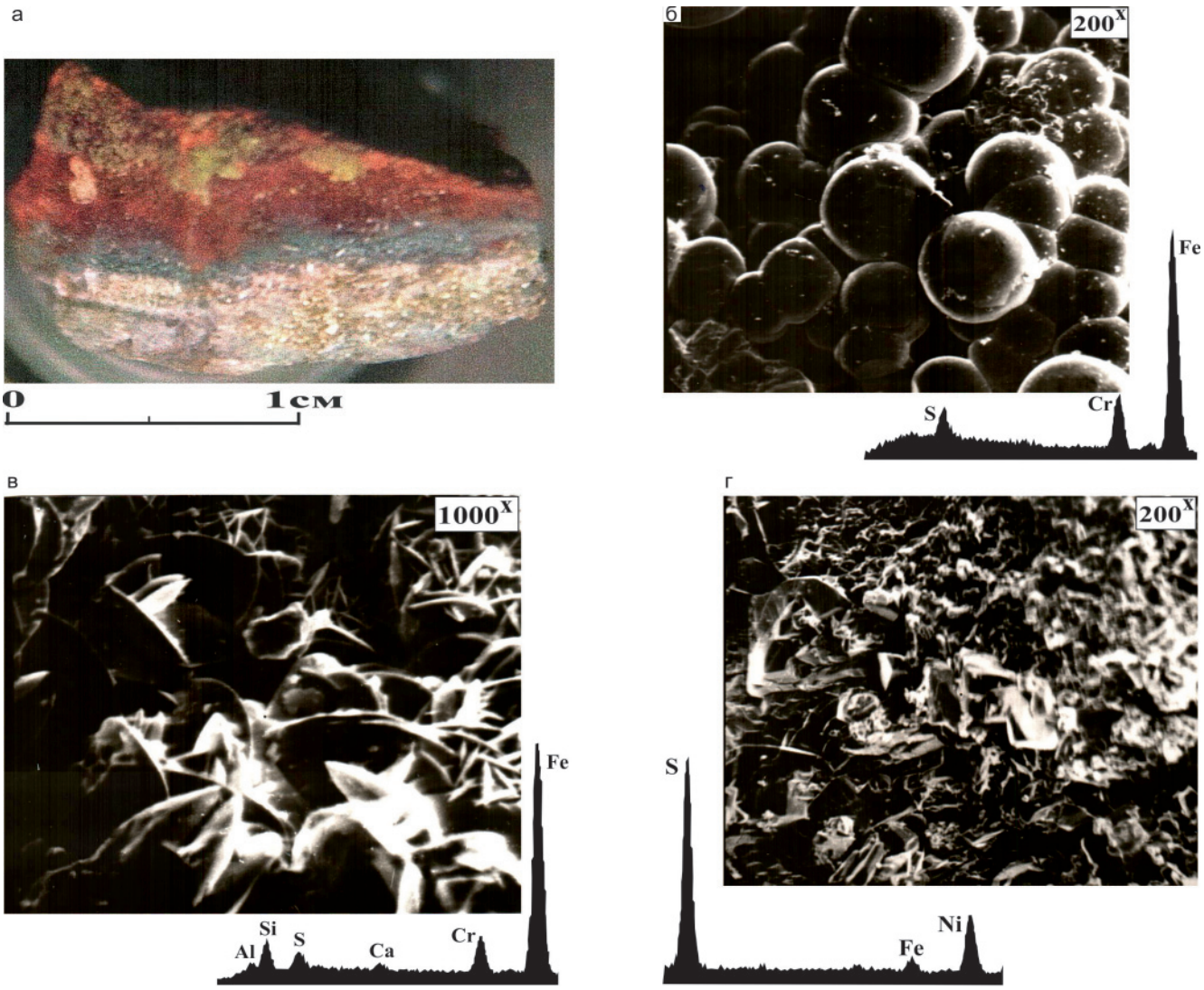


Рис. 4. Фотография образца КИ (а) и снимки РЭМ его поверхности (б–г) после воздействия на него ГФ (температура 295 °С, H_2O_2 43 %)

а – внешний вид образца после завершения опыта; б – агрегат шарообразного Гем; в – корочка пластинчатых кристаллов Гем; г – многочисленные мелкие кристаллы сульфата никеля

Ниже двухфазной границы (в жидкой фазе) отмечается присутствие многочисленных пластинчатых кристаллов Гем, размеры которых изменяются в широких пределах – от 3–5 до 20–25 мкм (см. рис. 4, в). Наиболее многочисленные скопления мелких кристаллов сульфата никеля и S^o отмечается на поверхности образца чуть выше двухфазной границы. Кристаллы S^o обычно обладают короткопризматическим габитусом (см. рис. 4, г).

В самой верхней части образца на его поверхности отмечается тонкая корочка желтого цвета, сложенная многочисленными мелкими кристаллами S^o.

Анализ фазового состава осадка на дне автоклава показал, что он представлен буферной шихтой Пи, Кц, Гем, сульфатом никеля с примесью Анг.

Во втором опыте концентрация H_2O_2 в ГФ была ниже – 29 % (см. таблицу).

После проведения эксперимента наблюдалось осветление поверхности образца и отложение на нем корочек сложного строения, представленных микроглобулами Гем темно-серого до почти черного цвета и желтыми кристаллами S^o. Отмечены также тонкие прозрачные кристаллы Анг и мелкие чешуевидные кристаллики сульфата хрома (рис. 5, а, б). На увеличенном фрагменте предыдущего снимка видны удлиненные призматические кристаллы Анг (вверху справа), пластинчатые – Гем и волокнистые – сульфата хрома (см. рис. 5, в). Судя по расположению кристаллов Анг на поверхности мелкочешуйчатых агрегатов сульфата хрома, первый кристаллизовался из ГФ позднее (см. рис. 5, б, в).

Присутствуют также многочисленные мелкие кристаллы и их агрегаты желтого цвета, состоящие из S^o с небольшой примесью Гем (черное), сульфата никеля голубовато-зеленоватого цвета и мелких многочисленных кристаллов Анг белого цвета (см. рис. 5, г).

В следующем эксперименте в составе ГФ присутствовал водный раствор следующего состава: 36,8 г/л NaCl, 3,1 г/л $CaCl_2$ и 29 % H_2O_2 (см. таблицу), соответствующим составу пластовой воды, которая была получена из базальных нижнеюрских песчаников, а не из ГС.

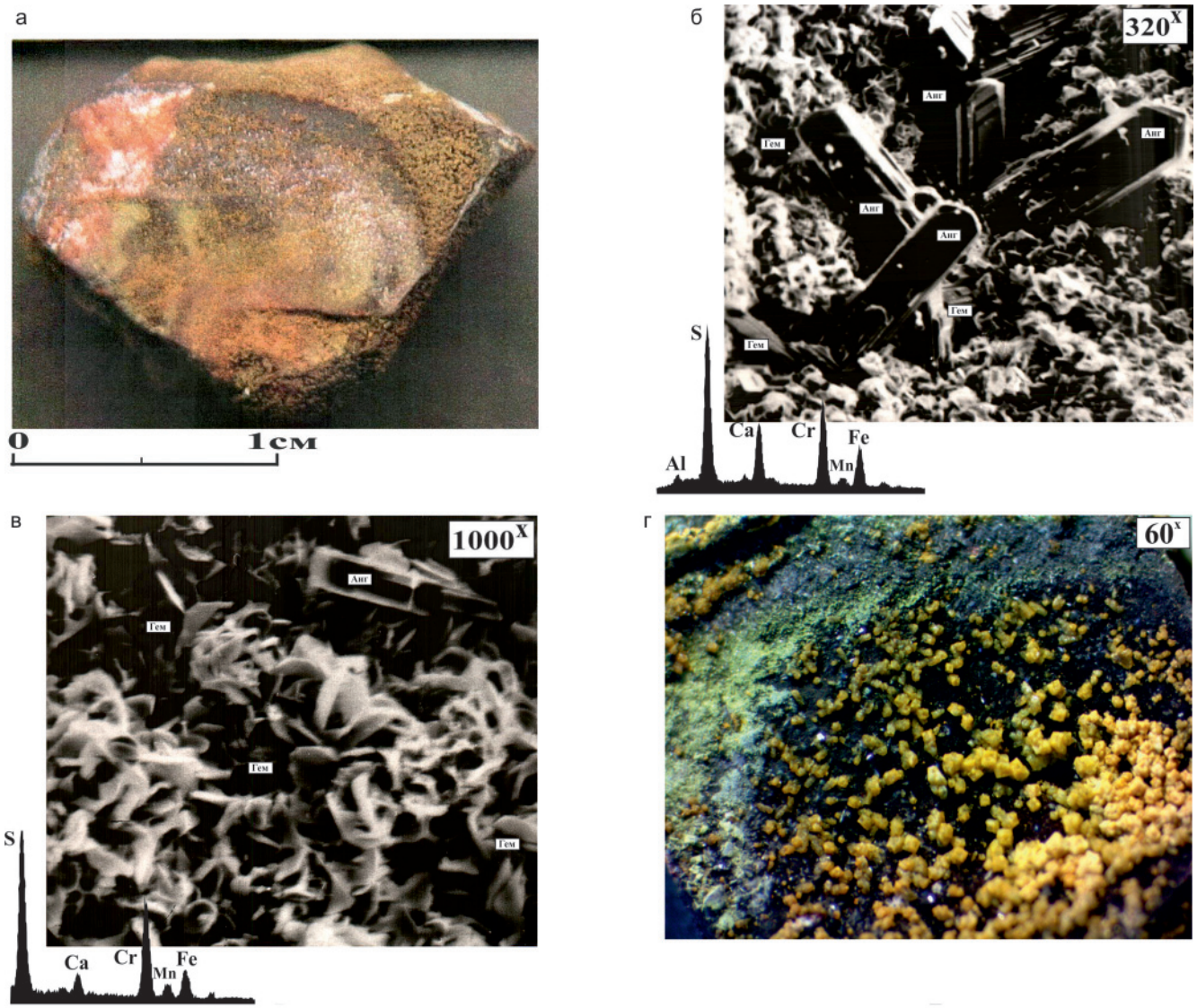


Рис. 5. Фотографии образца КИ (а), увеличенного фрагмента его обломка (г) и снимки РЭМ его поверхности (б, в) после воздействия на него ГФ (температура 295 °С, H_2O_2 29 %)

а – общий вид образца после завершения эксперимента; б – его поверхность, покрытая новообразованными фазами, представленными кристаллами Анг, мелкими чешуеобразными агрегатами сульфата хрома и немногочисленными пластинчатыми кристаллами Гем; в – увеличенный фрагмент предыдущего снимка с кристаллом Анг (вверху), редкими тонкими пластинками Гем и многочисленными чешуевидными кристаллами сульфата хрома; г – поверхность обломка, покрытая многочисленными бесцветными мелкими кристаллами Анг и сульфата хрома, голубовато-зелеными сульфата никеля и многочисленными желтыми – S

Добавление хлоридов натрия и кальция практически не повлияло на фазовый состав новообразованных минералов. Как и в предыдущих опытах, возникли новые фазы: Гем, S^o, мелкие тонкие прозрачные кристаллы Анг, а также небольшое количество мелких чешуевидных агрегатов сульфатов никеля и хрома желтовато-зеленоватого цвета.

По данным РСА в результате гидротермальной обработки образца произошло слабое окремнение его поверхности, из его состава исчезли Дл, Пи, появились тонкие полупрозрачные пленочки Ам.кр, а также новообразованные минеральные фазы (S^o, Гем и Анг) (см. таблицу).

В следующем эксперименте концентрация H_2O_2 в составе ГФ также составляла 29 %, но не добавлялся пиритовый буфер.

После эксперимента извлеченный из автоклава образец носил признаки значительных изменений, которые выразились в интенсивном осветлении и выщелачивании его поверхности, что привело к образованию на ней вторичных микропустот, а также отложению новообразованных минеральных ассоциаций гидротермального происхождения, представленных светло-желтой золотистой блестящей и желтой матовой со слабым серовато-зеленоватым оттенком корочками (рис. 6, а).

На выщелоченной поверхности образца КИ из ГФ отложились мелкие отдельные кристаллы Анг и многочисленные кристаллы слабо магнезиального Кц (см. рис. 6, б).

Анализ новообразований, возникших на поверхности образца, показал их весьма специфи-

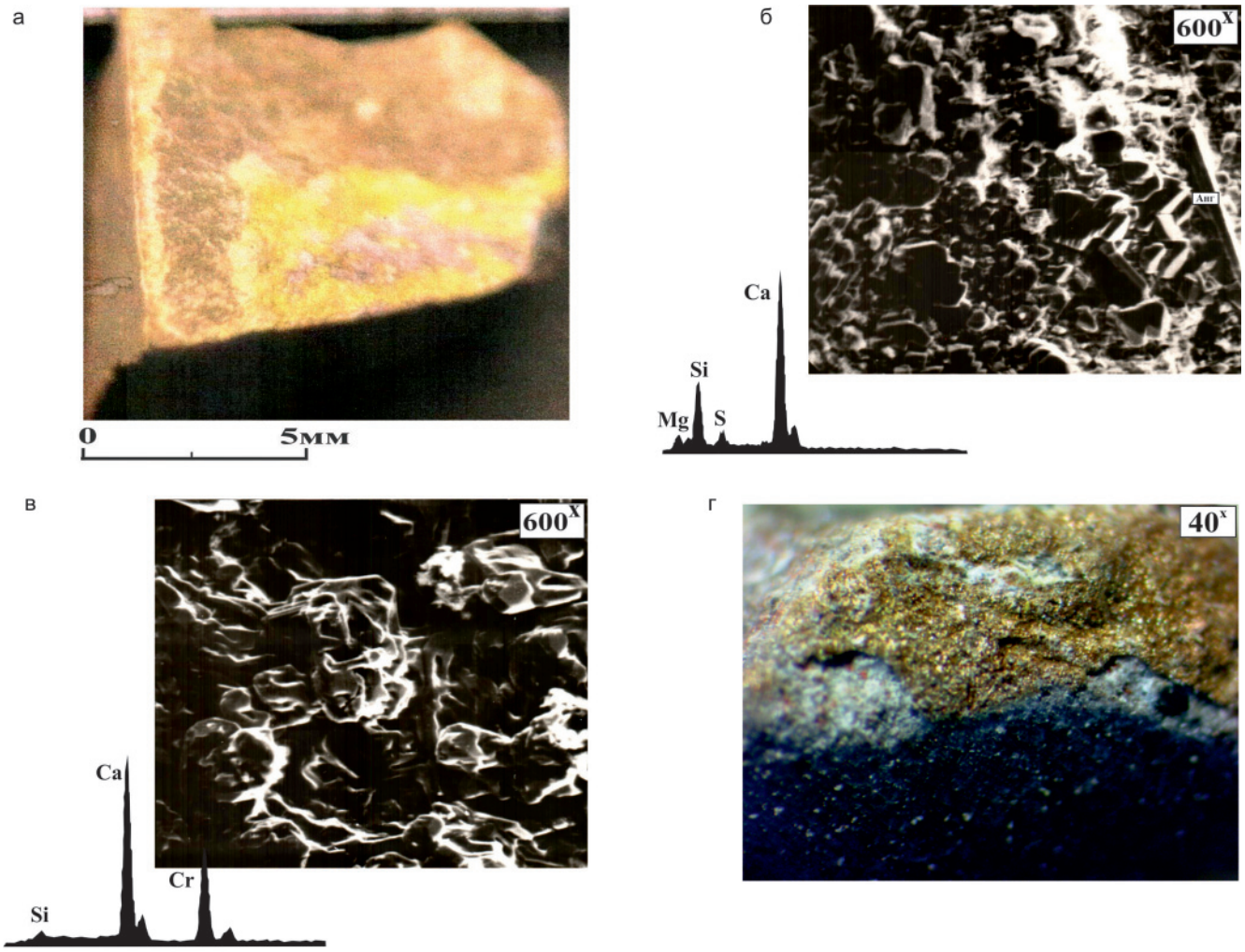


Рис. 6. Фотографии образца КИ (а) и его обломка (г), снимки РЭМ его поверхности (б, в) после воздействия на него ГФ (температура 295 °С, NaCl 36,8 г/л, $CaCl_2$ 3,1 г/л, H_2O_2 29 %)

а – внешний вид образца после завершения эксперимента; б – его выщелоченная окремненная поверхность, на которой отложились новообразованные минералы: справа длинный тонкий кристалл Анг и многочисленные кристаллы слабо магнезиального гидротермального Кц; в – многочисленные агрегаты кристаллов хроматита; г – обломок образца с корочкой золотисто-желтого цвета на поверхности, представленной хроматом никеля

ческий состав, обусловленный тем, что из-за отсутствия пиритового буфера, используемого для поддержания значений Eh вблизи нейтральных, таковым выступили элементы, слагающие корпус автоклава. Поэтому возникли своеобразные фазы, в состав которых вошли хром и никель, выщелоченные ГФ из тела автоклава.

Желтая со слабым зеленоватым оттенком матовая корочка оказалась сложенной кристаллами хроматита (см. рис. 6, в), волокнистые агрегаты золотисто-желтого цвета – чешуевидными новообразованиями хромата никеля, местами покрытые мелкими кристаллами Анг, а также тонкими пленочками Ам.кр, выделившегося из ГФ при его охлаждении в последнюю очередь (см. рис. 6, г).

По результатам анализа поверхностной части образца методом РСА, проведенного после эксперимента, можно заключить, что произошло слабое ее окремнение за счет преимущественного растворения Кц серной кислотой, образовавшейся вследствие окисления Пи. Из состава образца КИ полностью исчез Дл, почти полностью Пи, появился Анг (см. таблицу).

Таким образом, в гидротермальных условиях с высокой величиной Eh наблюдается интенсивное окисление элементов (металлов), входящих в состав самого автоклава. Присутствовавший в КИ Пи окислился до Гем и серной кислоты, которая нейтрализовалась путем взаимодействия с Кц, результатом чего было образование Анг.

В рассматриваемых гидротермальных условиях осуществлялись вынос и переотложение биогенного кремнезема и Кц, что привело к формированию дополнительной вторичной емкости в исходном образце.

Серия с HCl

Следующая серия экспериментов (температура 410 ºС, продолжительность 30 сут) проводились с ГФ, в составе которого, помимо воды, присутствовала кислота (HCl) концентрацией от 0,05 до 1,0 N. Шихта пирита не добавлялась (см. таблицу).

В первом эксперименте этой серии опытов концентрация HCl в составе ГФ составляла 1,0 N. После эксперимента поверхность образца носила следы интенсивного выщелачивания и осветления, кроме того, на ней местами отложилась тонкая пленка бурого цвета, сложенная очень рыхлыми агрегатами хлорида железа (рис. 7, а).

Микроскопический анализ показал, что от выщелоченных с поверхности образца кристаллов Дл остались лишь их отрицательные формы в виде мелких ромбиков, а сама поверхность оказалась сложенной преимущественно Кв, т. е. произошло ее интенсивное окремнение (см. рис. 7, б). Отмечаются хорошо ограненные многочисленные мелкие блестящие кристаллики новообразованного гидротермального Сид, кристаллы которого имеют характерный ромбоэдрический габитус и размеры 25–100 мкм (см. рис. 7, в).

Сопоставление минерального состава образца до и после эксперимента с использованием метода РСА показало, что вследствие воздействия ГФ с его поверхности полностью исчезли Пи, Дл и Кц и образовались новые фазы – Сид, Кт, Ам.кр, в небольшом количестве – сульфид никеля (миллерит). Кроме того, установлено, что в составе осадка на дне реактора основными компонентами являются Ам.кр, хлорид железа ($FeCl_2 \cdot nH_2O$), хлорид кальция ($CaCl_2 \cdot 4H_2O$) и небольшая примесь миллерита (см. таблицу).

В следующем эксперименте концентрация HCl в составе ГФ была 0,8 N.

После эксперимента поверхность образца носила следы явного выщелачивания, кроме того, на ней отложились тонкая корочка светло-бурого цвета, состоящая из мелкозернистых агрегатов, а также небольшие по площади рыхлые агрегаты темно-серого цвета, представленные гидротермальным Mg-Fe Хл и хлоридом кальция.

На участках, свободных от вторичных (гидротермальных) новообразований, хорошо видна морфология возникших вторичных пустот на интенсивно окремненной поверхности образца КИ, размеры которых варьируют в широких пределах – от 1,2–3,8 до 12,5–80 мкм (рис. 8, а). На других участках отмечается отложение Ам.кр или халцедона(?) в форме мелких сферолитов, отдельные сферы которого имеют размеры 5–35 мкм (см. рис. 8, б).

На окремненной поверхности отмечаются тонкие пленочки, сложенные очень мелкими (0,5–1,5 мкм) чешуевидными кристаллами гидротермального Mg-Fe Хл (см. рис. 8, в).

По данным РСА в составе осадка на дне автоклава встречены лишь две фазы – хлориды железа и кальция.

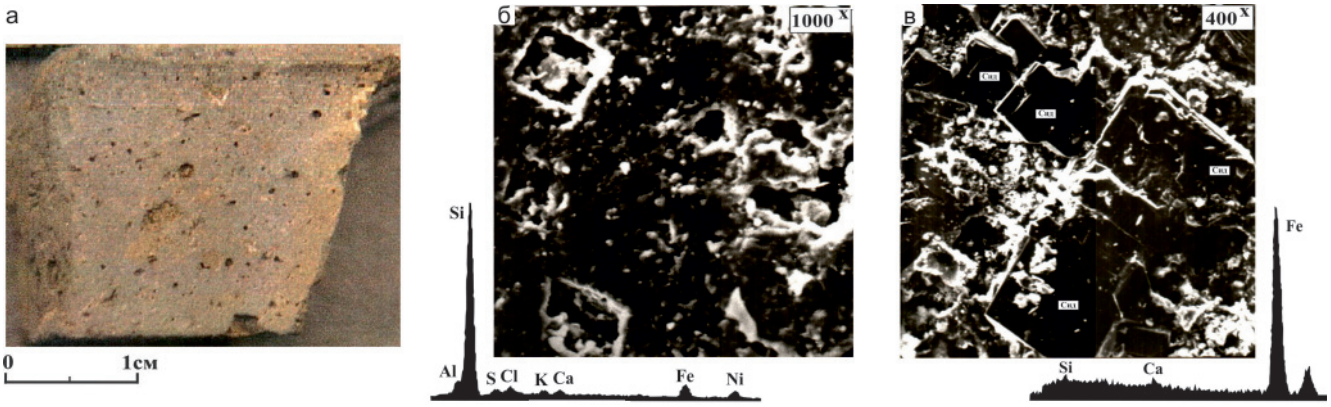


Рис. 7. Фотография образца КИ (а) и снимки РЭМ его поверхности (б, в) после воздействия на него ГФ (температура 410 °С, HCl 1,0 N)

а – общий вид образца после завершения эксперимента; б – его окремненная поверхность с «отрицательными» формами от кристаллов выщелоченного Дл; в – мелкокристаллический агрегат гидротермального Сид и его элементный спектр

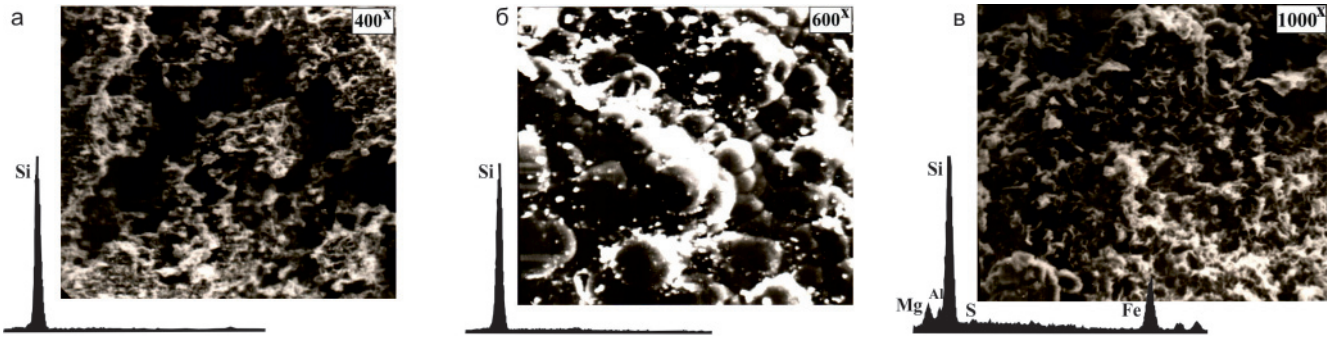


Рис. 8. Снимки РЭМ поверхности образца КИ после воздействия на него ГФ (температура 410 °С, HCl 0,8 N)

а – интенсивно выщелоченный окремненный участок; б – корочка микрооолитового Ам.кр (закалочная фаза); в – выщелоченный, окремненный участок поверхности образца, покрытый микрочешуйчатым гидротермальным Mg-Fe Хл

В следующем опыте концентрация HCl составе ГФ составляла 0,4 N (см. таблицу).

Вследствие воздействия на поверхность образца ГФ, содержащего HCl, она подверглась выщелачиванию, главным образом за счет удаления карбонатного материала, следствием чего было ее окремнение. Микропоры, образовавшиеся за счет растворения карбонатов, часто имеют ромбическую форму, сохранившуюся от кристаллов Дл, присутствовавших здесь до гидротермального воздействия. Однако в отличие от предыдущих экспериментов поверхность образца сохранила темно-серый цвет.

В образовавшихся порах и микрокавернах размерами от 1–2 до 130–150 мкм и на поверхности образца отмечаются агрегаты новообразованных фаз, представленных микроглобулярным Ам.кр или халцедоном(?), хлоридами кальция и железа, а также, вероятно, S^o.

Сопоставление результатов РСА поверхности образца до и после гидротермального воздействия показало, что после эксперимента на ней образовались вторичные минеральные ассоциации, представленные в основном Ам.кр и железистым Хл, а в осадке присутствует практически один лишь хлорид кальция с небольшой примесью Ам.кр (см. таблицу).

В следующем опыте концентрация HCl в составе ГФ была 0,2 N (см. таблицу).

После эксперимента отмечалось интенсивное выщелачивание поверхности образца и образование на ней микропустот. Выщелоченная поверхность образца, судя по результатам ее элементного анализа, сложена Кв с небольшой примесью Ил и железистого Хл, а также, вероятно, Анг. Наиболее выщелоченные участки состоят только из кварца, причем рыхлые агрегаты в новообразованных порах и кавернах имеют тот же кремнистый состав (скорее всего, Ам.кр).

В порах отмечаются тонкие пленки, сложенные отдельными мелкими чешуйками, а также их агрегатами, имеющими часто сферическую форму, которые представляют собой гидротермальный железистый Хл. Кроме того (судя по результатам элементного анализа), присутствуют свободный кремнезем (вероятно, в аморфной форме), а также сульфиды никеля и меди (миллерит и халькозин).

По данным РСА после проведения эксперимента с поверхности образца исчез Дл, резко уменьшилось содержание Кц, но выросла концентрация Кв и Ам.кр, появились железистый Хл и хлорид кальция.

В следующем эксперименте концентрация HCl в составе ГФ была 0,1 N.

После проведения эксперимента, так же как и в предыдущих опытах, наблюдалось выщелачивание поверхности образца, а также образование на нем темно-серых и светло-бурых корочек, которые часто заполняют образовавшиеся пустоты (рис. 9, а).

По данным микроскопических исследований на поверхности образца после воздействия ГФ образовались вторичные поры и микрокаверны разных размеров – от 50 до 70 мкм (см. рис. 9, б). Вследствие интенсивного выщелачивания карбонатного материала с поверхности образца она приобрела практически чисто кремнистый состав с небольшой примесью Ил, а на ней отложились вторичные (гидротермальные) плоские кристаллы Анг и пленочный Mg-Fe Хл, отдельные чешуйки которого имеют размеры 1–3 мкм (см. рис. 9, в). При большом увеличении хорошо видны микропоры (от 1–2 до 10–15 мкм), образовавшиеся за счет выщелачивания карбонатов.

По данным РСА после воздействия на образец ГФ произошло интенсивное окремнение его поверхности за счет растворения кислым флюидом карбонатов. Отмечается полное выщелачивание Дл и достаточно интенсивное – Кц, а также Пи. На поверхности образовались новые минеральные фазы гидротермального происхождения – пленки и микросферолиты Ам.кр, кристаллы Анг и железистый и/или Mg-Fe Хл.

В осадке по данным РСА присутствует главным образом хлорид кальция (см. таблицу).

В последнем эксперименте концентрация HCl в составе ГФ была всего 0,05 N.

Вероятно, образец находился в двухфазной области. Нижняя его часть имеет слабый буроватый оттенок, а верхняя – темно-серый. Обе части выщелочены довольно слабо. Отмечаются тонкие пленки светло-зеленого цвета (окись хрома) и очень мелкие удлиненные плоские прозрачные кристаллы (Анг).

Анализ снимков РЭМ показал, что на поверхности образца отсутствуют крупные поры, основная масса пустот, возникших вследствие выщелачивания карбонатного материала ГФ, имеет размеры в среднем 2–6 мкм. Судя по элементному спектру с поверхности образца, она сложена преимущественно Кв с небольшой примесью Анг и Mg-Fe Хл.

При большом увеличении хорошо видны кристаллы Анг и войлокоподобные агрегаты Mg-Fe Хл (см. рис. 9, г). Судя по высокому пику кремния на элементном спектре, можно предположить, что войлокоподобная масса Хл лежит на окремненной поверхности образца и выделилась позднее, чем произошло ее окремнение.

По данным РСА после реакции КИ с ГФ с его поверхности полностью исчез Дл, почти полностью – Пи, резко уменьшилось содержание Кц, но увеличилось содержание Кв и Ам.кр, появился Анг, Mg-Fe Хл, в следовой концентрации фиксируется Ил (см. таблицу).

По результатам изучения методом РСА осадок на дне автоклава представлен в основном хлоридом кальция и небольшим количеством Ам.кр.

Серия с солями и CO_2

В отличие от рассмотренных ранее экспериментов в последней серии опытов в составе ГФ при-

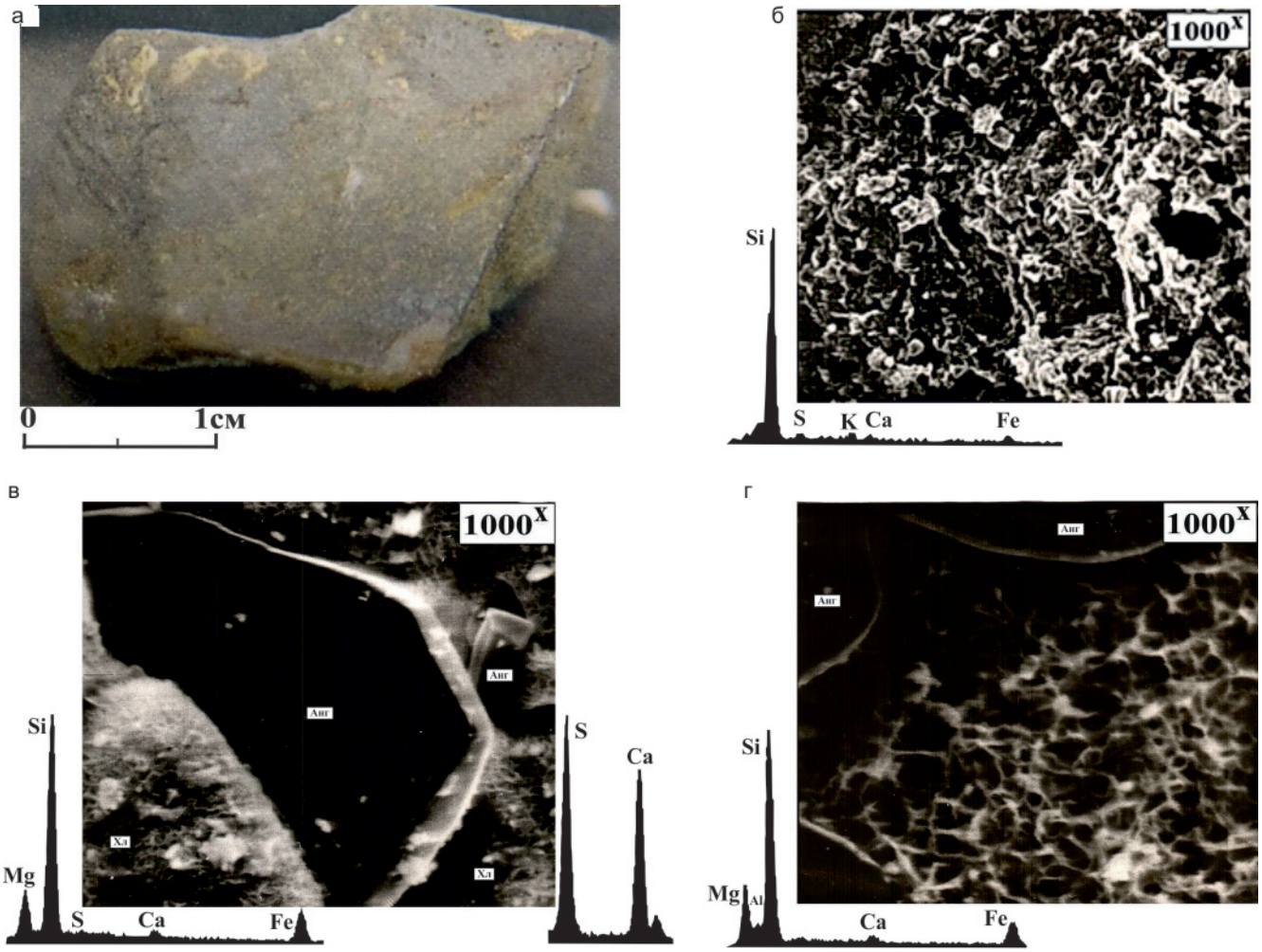


Рис. 9. Фотография образца КИ (а) и снимки РЭМ (б, в) его поверхности после воздействия ГФ (температура 410 °С, HCl 0,1 N), г – снимок РЭМ поверхности другого образца КИ после воздействия на него ГФ (температура 410 °С, HCl 0,05 N)

а – общий вид образца после завершения эксперимента; б – интенсивно выщелоченный и окремненный участок его поверхности; в – кристаллы Анг и пленочный микрочешуйчатый Mg-Fe Хл гидротермального происхождения (его элементный спектр слева, спектр с кристалла Анг справа); г – участок поверхности другого образца с кристаллами Анг (слева и вверху) и микрочешуйчатым Mg-Fe Хл, с которого получен элементный спектр

сутствовало большое количество солей (хлоридов натрия и кальция). Значение минерализации ГФ, как уже упоминалось (из-за отсутствия данных о минерализации пластовых вод в гидротермальных силицитах), была выбрана по аналогии с таковой пластовых вод в базальных песчаниках Северо-Варьеганского месторождения – 36,8 г/л NaCl и 3,1 г/л $CaCl_2$. Кроме того, в составе ГФ присутствовало 0,48 г/л CO_2. Эксперименты проводились при температуре 400 °С в течение 10 сут (см. таблицу). Шихта пирита не добавлялась. Во всех опытах после вскрытия автоклава наблюдалось вскипание раствора и выделение газа.

Анализ результатов первого эксперимента показал, что после опыта отмечались осветление и следы выщелачивания поверхности образца КИ. Кроме того, на его поверхности образовались микрокристаллические агрегаты новых минеральных фаз гидротермального происхождения.

Сравнение результатов анализа РСА образца до и после эксперимента показало, что с его поверхности исчезли Кв и Ил, зато появился кислый плагиоклаз, вероятно, Анк. Из новообразованных минералов можно отметить также кальциевый силикат типа волластонита (рис. 10, а) и натриево-кальциевый карбонат ($Na_2Ca(CO_3)_2$).

По данным РСА в составе осадка преобладают окислы меди и никеля (куприт, тенорит и бунзенит).

В следующем эксперименте после его завершения наблюдались слабое осветление и выщелачивание поверхности образца. Кроме того, на его поверхности, так же как и в предыдущем опыте, образовались микрокристаллические агрегаты новых минеральных фаз гидротермального происхождения.

Сравнение результатов анализа РСА образца до и после эксперимента показало, что доля Кв на его поверхности немного увеличилась, а Кц, напротив, уменьшилась. С поверхности образца исчезли Дл, Ил и Пи. Из новообразованных минералов можно отметить цеолиты и натриево-кальциевый карбонат (см. рис. 10, б, в).

По данным РСА а составе осадка отмечается большое количество новых минеральных фаз, из

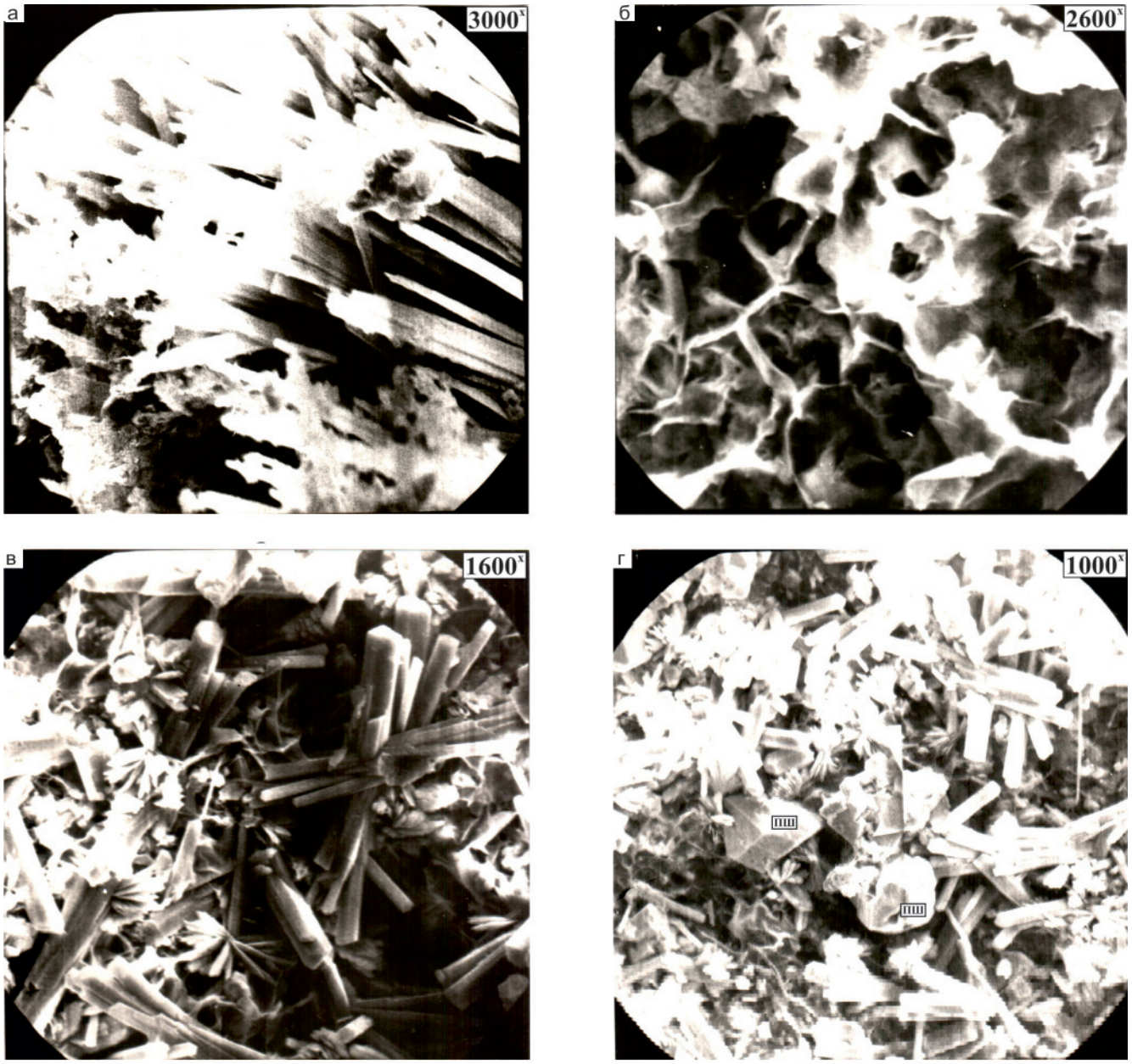


Рис. 10. Снимки РЭМ поверхности образцов КИ после воздействия на них ГФ (температура 400 °С, NaCl 36,8 г/л, $CaCl_2$ 3,1 г/л, CO_2 0,48 г/л)

а – кристаллы гидротермального волластонита; б – пленки кальциево-натровых карбонатов; в – многочисленные агрегаты кристаллов цеолитов; г – кристаллы гидротермальных минералов, представленных кислыми плагиоклазами (ПШ) и цеолитами

которых более-менее уверенно удалось диагностировать двуокись меди (куприт), цеолиты и упомянутые кальциево-натровые карбонаты (см. таблицу).

После завершения следующего опыта также наблюдались осветление и выщелачивание поверхности образца, а на его поверхности образовались микрокристаллические агрегаты новых минеральных фаз гидротермального происхождения.

Сравнение результатов анализа РСА образца до и после эксперимента показало, что доля Кв на его поверхности уменьшилась, почти полностью исчезли Пи и Ил, полностью – Дл, зато появились кислый плагиоклаз и, вероятно, Анк. Таким образом, из новообразованных минералов на поверхности образца можно надежно выделить цеолиты и плагиоклазы (см. рис. 10, г). В составе осадка, помимо неидентифицированных алюмосиликатов, присутствуют окислы меди (преобладают) и никеля.

Последний эксперимент этой серии проводился с образцом КИ, который частично был подвергнут гидротермальной проработке в природных условиях. После опыта наблюдалось слабое осветление и выщелачивание его поверхности. Кроме того, на ней, как и в предыдущих опытах, образовались микрокристаллические агрегаты новых минеральных фаз гидротермального происхождения.

Сравнение результатов анализа образца методом РСА до и после эксперимента показало, что доля Кв на его поверхности заметно увеличилась, а Кц – уменьшилась. Глинистые минералы отсут-

ствуют. Из новообразованных минералов можно отметить, волластонит, цеолиты и, вероятно, Na-Ca силикаты и карбонаты.

По данным РСА в составе осадка отмечаются куприт и хорошо окристаллизованные минеральные фазы, предположительно представленные цеолитами, а также силикатами и карбонатами натрия и кальция (см. таблицу).

Обсуждение результатов

Эксперименты, проведенные с участием H_2O_2, продемонстрировали, что кислород, выделяющийся при ее разложении, очень активно реагирует не только с образцами КИ, но и с пиритовой шихтой, добавляемой в автоклавы в качестве буфера, и с металлами, входящими в состав реакторов. Несмотря на то что образование этих фаз вряд ли возможно в природных условиях (в гидротермальной системе с участием КИ), кратко рассмотрим условия их образования, которые могут заинтересовать геологов-рудников.

Так, в высокотемпературном эксперименте (390 °С) отмечается образование хромата никеля, хроматита и виллемсеита. Те же минеральные фазы (кроме виллемсеита) образовались и в более низкотемпературном (295 °С) эксперименте, проводившемся без добавления пиритовой шихты. Интересно, что в этих опытах среди новообразованных соединений отсутствуют сульфаты никеля и хрома, которые отмечаются в других низкотемпературных экспериментах с добавлением пиритовой шихты. Следовательно, высокая температура или отсутствие шихты Пи вызывают образование примерно одних и тех же минеральных ассоциаций, характеризующихся отсутствием сульфатов хрома и никеля и образованием вместо них хроматов никеля и кальция (хроматита).

В отличие от всех остальных опытов, в которых фиксировался рост концентрации кварца в приповерхностной части образцов, в высокотемпературном эксперименте отмечалось уменьшение содержания кварца на его поверхности. Это объясняется возникновением с его участием виллемсеита и алюмосиликатов кальция и магния, из-за образования которых отмечается уменьшение содержания Ил в составе образца после завершения эксперимента, поскольку алюминий в исходном образце входил преимущественно в состав Ил.

В эксперименте с отсутствием пиритовой шихты не обнаружена S^o. Вероятно, в этом случае вся сера, которая высвобождалась при окислении Пи, входившего в состав исходного образца КИ, расходовалась на образование Анг.

Следует обратить внимание на следующее. Поскольку Анг возникает в результате взаимодействия Кц с серной кислотой, образующейся вследствие окисления Пи перекисью водорода, результатом этой реакции является образование угольной кислоты, которая частично диссоциирует на воду и CO_2, поэтому в составе ГФ обязательно появляется углекислота, хотя CO_2 в него не добавлялась.

Интересно, что в составе осадка, образовывавшегося в экспериментах с H_2O_2, отсутствует Кв. Такой феномен объясняется очень слабой растворимостью Кв в кислых ГФ (за счет образования серной кислоты вследствие окисления Пи перекисью водорода), поэтому из-за преимущественного растворения Кц наблюдается окремнение поверхности образцов.

Общим для всех выполненных экспериментов с участием H_2O_2 является появление в качестве новообразованных (гидротермальных) фаз Анг, Гем, Ам.кр и S^o (S^o не была встречена лишь в опыте при отсутствии шихты Пи).

В результате взаимодействия ГФ, в составе которого была H_2O_2, с образцами КИ, участвовавшими в экспериментах, формировалась вторичная пористость за счет растворения Дл, Пи, Кц и в меньшей мере биогенного кремнезема, что и привело к формированию в них дополнительной вторичной емкости.

Так как в составе ГС не встречены Гем и S^o, можно заключить, что в составе природных ГФ не содержалось таких высоких концентраций O_2, как в экспериментах, хотя Анг в небольших количествах все же в ГС присутствует [4, 6].

Как и следовало ожидать, наиболее интенсивное формирование вторичной пористости наблюдалось в высокотемпературных экспериментах с различной концентрацией в составе ГФ HCl, которая активно реагировала с КИ с образованием угольной кислоты, частично разлагавшейся на воду и CO_2. Поэтому, несмотря на то что в составе исходного ГФ CO_2 отсутствовала, она обязательно появлялась в результате реакции кислоты с карбонатами.

Следует обратить внимание, что в эксперименте с самой высокой концентрацией HCl (1 N) отмечалась новообразованная минеральная ассоциация, отличная от других экспериментов с более низкой концентрацией HCl, представленная Сид и Кт.

В остальных экспериментах с более низкой концентрацией кислоты возникала совершенно другая гидротермальная ассоциация минералов (железистый и Mg-Fe Хл). В опытах, проводившихся в системе H_2O–CO_2, граница перехода Хл ↔ Сид+Кт отмечается при более низкой температуре (315–360 °С) [3]. Следовательно, в ультракислых гидротермальных условиях ассоциация Сид+Кт сохраняет устойчивость, по крайней мере до температуры 410 °С (см. таблицу).

Поскольку в ГС вторичный (гидротермальный) Хл отсутствует, а Сид и Кт, напротив, встречаются, то можно заключить, что природный ГФ, скорее всего, обладал ультракислыми свойствами.

Если в опытах с концентрацией HCl в составе ГФ от 1 N до 0,4 N в составе осадка отмечены хлориды и кальция, и железа, то при более низких концентрациях встречается только хлорид кальция. Кроме того, при самых низких содержаниях HCl (0,05–0,1 N) среди новообразованных минеральных фаз появ-

лялся Анг. Следовательно, можно предположить, что Анг в составе ГС возникал на заключительном этапе гидротермальной проработки КИ кислым ГФ, когда его pH повышался с ультракислых до кислых, возможно, и нормальных значений. Именно Анг включал в свой состав серу, высвобождающуюся при разложении пирита.

Поскольку при реакции HCl с карбонатами обязательно образуется CO_2, которая, как было показано в [3], при температурах примерно 295 °С и выше начинает проявлять свойства окислителя, то следовало бы ожидать появления в рассматриваемой серии опытов окислов меди, никеля и хрома. Однако вместо них в составе осадка отмечаются сульфиды меди и никеля (см. таблицу). Лишь в эксперименте с самой низкой концентрацией HCl (0,05 N) появляется окись хрома и отсутствуют сульфиды меди и никеля. Из этого следует, что в сильно кислой среде окислительные свойства CO_2 подавляются.

Во всех проведенных экспериментах с кислотой наблюдалось полное растворение Дл, в значительной степени – Кц, а также разложение Пи. В результате этих процессов на поверхности образцов отмечалось образование вторичной пористости и ее практически полное окремнение. Размер пор имел очень широкий диапазон – от первых мкм до десятых долей мм, причем первые значительно преобладали над последними. Из этого можно заключить, что в формирующихся вторичных коллекторах (ГС) будет содержаться большое количество остаточной воды, а значит, содержание УВ в них будет не очень высоким. Иначе говоря, формирующиеся в КИ гидротермальные силициты будут характеризоваться невысокой нефте- и газонасыщенностью, что подтверждается фактическими данными определения их коллекторских свойств [4].

Анализ результатов экспериментов, проведенных с высокотемпературным (400 °С) ГФ, содержавшим в своем составе соли (NaCl и $CaCl_2$) и небольшое количество CO_2, позволил установить следующие самые общие закономерности.

В результате взаимодействия солесодержащего ГФ, в составе которого также присутствовала CO_2, с образцами КИ произошло полное растворение Дл, частичное – Кв, Кц, Пи и Ил, и в результате сформировалась небольшая по величине вторичная пористость.

Возникли следующие гидротермальные минералы: кислый плагиоклаз, силикат кальция, волластонит, цеолиты, натриево-кальциевые карбонаты, Анк, а также окислы меди и никеля (куприт, тенорит и бунзенит).

Появление последних в составе образовавшихся фаз предполагает наличие у CO_2 в высокотемпературных условиях окислительных свойств:

$$Ni^0 + 2Cu^0 + 2CO_2 = NiO + Cu_2O + 2CO,$$
$$Cu_2O + CO_2 = 2CuO + CO.$$

Следовательно, в результате протекания этих реакций происходит образование большого количества CO, что подтверждается хроматографическим анализом газовой фазы, образовавшейся в этих опытах [3].

В ГС не встречены новообразованные минеральные фазы (цеолиты, плагиоклазы, волластонит, Na-Ca карбонаты), из чего можно заключить, что состав природных ГФ характеризуется очень низкой концентрацией солей. Поэтому приравнивать минерализацию современных пластовых вод в базальных юрских песчаниках к таковой ГФ, внедрявшихся в КИ с формированием ГС, категорически нельзя. Эти ГФ, скорее всего, обладали очень низкой минерализацией [7–9].

Следует отметить, что в более низкотемпературных условиях (295 °С) в присутствии в составе ГФ тех же солей и отсутствии CO_2, описанной минеральной ассоциации не возникло, как, впрочем, не было и других значимых изменений исходного образца КИ. Неожиданно также и то, что цеолиты, которые считаются довольно низкотемпературными минералами, в наших экспериментах формировались при высоких температурах (410 °С).

Во всех проведенных экспериментах Пи оказался неустойчивым и разлагался, превращаясь (в зависимости от температуры и состава ГФ) или в Гем, или в железосодержащие карбонаты, или, наконец, в Хл. Сера, освобождавшаяся при его разложении (не считая реакций с металлами в составе автоклава), шла на образование Анг, либо выделялась в форме S^o или в виде различных соединений, например H_2S и/или COS, входила в состав ГФ.

В соответствии с полученными результатами моделирования, можно с большой долей уверенности утверждать, что природные ГФ, воздействовавшие на КИ с образованием по ним ГС, характеризовались следующими свойствами:

– они содержали в составе низкие концентрации кислорода;

– в случае отсутствия в составе ГФ кислых компонентов их температура не превышала 360 °С;

– в случае присутствия большого количества кислых компонентов (HCl, HF и т. п.), т. е. ГФ были ультракислыми (что более вероятно), их температура могла достигать 400 °С и выше;

– они являлись слабоминерализованными с низким содержанием солей, так как в ГС не встречены новообразованные (гидротермальные) цеолиты, плагиоклазы, силикаты и алюмосиликаты, а также карбонаты Ca и Na;

– максимальное значение вторичной пористости и степень окремнения КИ наблюдаются при воздействии на них кислых ГФ; наиболее вероятно, что природные ГФ имели кислый или даже очень кислый состав;

– на кислый состав природных ГФ указывает также слабая растворимость кварца в таких кислых флюидах и, напротив, высокая растворимость Кц и Дл, которые полностью отсутствуют в ГС;

– самыми устойчивыми минералами по отношению к кислым ГФ в составе КИ являются Кв и Ил,

все остальные минералы (Кц, Дл, Пи, Хл, полевые шпаты) ими растворяются, в результате чего формируется вторичная пористость (25–30 % и даже более) [4];

– новообразованными минералами в составе ГС, имеющими гидротермальное происхождение, являются микрокристаллический Кв, Сид, Кт и Анг.

Следует обратить внимание на следующий факт, подтвержденный экспериментально: при высоких температурах (400 °С) CO_2 проявляет свойства окислителя по отношению к металлам, превращаясь в CO, однако в кислых ГФ ее окислительные свойства подавляются.

Слабое осветление поверхности КИ отмечается в подавляющем большинстве проведенных экспериментов. Однако лишь в опытах с H_2O_2 наблюдается наиболее интенсивное обеление поверхности образцов КИ, поэтому можно допустить, что в составе природных ГФ все же присутствует небольшое количество O_2 и/или по мере нейтрализации (увеличения pH) ГФ CO_2 вновь приобретает свойства окислителя.

При воздействии на КИ кислых или ультракислых ГФ, которые отделяются от магматических тел кристаллизующихся долеритов, внедрившихся в них (как на Северо-Варьеганском и Ханты-Мансийском месторождениях), образуется большое количество углекислоты и катионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, активно взаимодействующих с этими телами долеритов, вызывая их интенсивную карбонатизацию [4]. Другая часть образовавшихся при разложении КИ летучих по зонам дробления поднимается вверх, образуя ареолы вторичной карбонатизации в нижнеюрских отложениях. Поэтому обширные зоны вторичной карбонатизации в базальных юрских отложениях, под которыми залегают палеозойские КИ, особенно широко развитые в пределах поднятий, могут свидетельствовать о том, что под ними находятся ГС, содержащие УВ залежи.

По результатам опытов, можно назвать и второй важный признак возможного присутствия в кровле ДК вторичных коллекторов типа ГС (и не только их), имеющих тектоно-гидротермальное происхождение, – это наличие гидрохимической аномалии.

Но наиболее важным является третий признак ГС, позволяющий диагностировать их в разрезе доюрского комплекса, – их высокая пористость и, соответственно, очень низкая плотность. Благодаря этому они легко выделяются при сейсморазведочных работах по повышенной «временно́й» мощности, которая обусловлена резким снижением скорости распространения сейсмических волн в ГС по сравнению с окружающими их очень плотными, а значит и «высокоскоростными», КИ [2, 3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Бгатов В. И.** История кислорода земной атмосферы. – М.: Недра. 1985. – 88 с.

2. **Зубков М. Ю.** Вторичные коллекторы тектоно-гидротермального происхождения в кровельной части доюрского комплекса Западно-Сибирской плиты и способы их прогноза // Геология нефти и газа. – 2015. – № 6. – С. 78–95.

3. **Зубков М. Ю.** Гидротермальное моделирование формирования вторичных коллекторов в кремнистых известняках (система H_2O–CO_2) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2020. – № 3. – С. 43–58.

4. **Зубков М. Ю.** Гидротермальные силициты – перспективный нефтегазопоисковый объект доюрского фундамента Западно-Сибирской плиты // Геология и нефтегазоносность нижних горизонтов чехла Западно-Сибирской плиты. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 1990. – С. 87–101.

5. **Зубков М. Ю., Федорова Т. А.** Гидротермальные вторичные коллекторы в черных сланцах // Геология нефти и газа. – 1989. – № 6. – С. 71–79.

6. **Зубков М. Ю., Шведенков Г. Ю.** Экспериментальное моделирование процесса формирования вторичных коллекторов под действием гидротермальных флюидов различного состава // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО: Пятая науч.-практ. конф. В 2 т. Т 1. –Ханты-Мансийск, 2002. – С. 323–332.

7. **Мархинин Е. К.** Вулканы и жизнь. – М.: Мысль, 1980. – 198 с.

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

9. **Соколов В. А.** Геохимия природных газов. – М.: Недра, 1971. – 336 с..

10. **Справочник** физических констант горных пород / под ред. С. Кларка-мл. – М.: Мир, 1969. – 544 с.

11. **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 Simposium «Thermodynamics of natural processes» and Russian Symposium «Thermodynamics in geology». – Novosibirsk, 1992. – P. 148.

REFERENCES

1. Bgatov V.I. *Istoriya kisloroda zemnoy atmosfery* [History of oxygen in the Earth's atmosphere]. Moscow, Nedra Publ., 1985. 88 p. (In Russ.).

2. Zubkov M.Yu. [Secondary reservoirs of tectonic-hydrothermal origin in the roof of the pre-Jurrasic complex in the West-Siberian plate and its forecast methods]. *Geologiya nefti i gaza – Russian Oil and Gas Geology*, 2015, no. 6, pp. 78–95. (In Russ.).

3. Zubkov M.Yu. [Hydrothermal modelling of formation of secondary reservoirs in siliceous limestones (H_2O-CO_2 System)]. *Geologiya i mineralno-syryevyye resursy Sibiri – Geology and mineral resources of Siberia*, 2020, no. 3, pp. 43–58. (In Russ.).

4. Zubkov M.Yu. [Hydrothermal silicites as a promising exploration target of the pre-Jurassic basement of the West-Siberian Plate]. *Geologiya i neftegazonosnost nizhnikh gorizontov chekhla Zapadno-*

Sibirskoy plity [Geology and petroleum potential of the lower horizons of the West Siberian plate cover]. Novosibirsk, SNIIGGiMS Publ., 1990, pp. 87–101. (In Russ.).

5. Zubkov M.Yu., Fedorova T.A. [Hydrothermal secondary reservoir capacity in black shales]. *Geologiya nefti i gaza – Russian Oil and Gas Geology,* 1989, no. 6, pp. 71–79 (In Russ.).

6. Zubkov M.Yu., Shvedenkov G.Yu. [Experimental modeling of the formation of secondary reservoirs under the influence of hydrothermal fluids of various composition]. *Puti realizatsii neftegazovogo potentsiala KhMAO* [Ways of realizing the oil and gas potential of the Khanty-Mansi Autonomous Okrug]. Khanty-Mansiysk, 2002, pp. 323–332. (In Russ.).

7. Markhinin E.K. *Vulkany i zhizn* [Volcanoes and the life]. Moscow, Mysl Publ. 198 p. (In Russ.).

8. Naboko S.I. [Formation of modern hydrotherms and metamorphism of solutions and rocks]. *Voprosy vulkanizma* [Studies of volcanism]. Moscow, AS USSR Publ., 1962, pp. 52–62. (In Russ.).

9. Sokolov V.A. *Geokhimiya prirodnykh gazov* [Geochemistry of natural gases]. Moscow, Nedra Publ., 1971. 336 p. (In Russ.).

10. Klark C., ed. *Spravochnik fizicheskikh konstant gornykh porod* [Handbook of physical constants]. Moscow, Mir Publ., 1971. 336 p. (In Russ.).

11. 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 Simposium «Thermodynamics of natural processes» and Russian Symposium «Thermodynamics in geology»*, 13–20 September 1992. Novosibirsk, Russia, p. 148.

© М. Ю. Зубков, 2021