

УДК 553.983

А.Ю. Юрченко¹, Н. Такахата², К. Танака³, Ю. Сано⁴, Н.С. Балужкина⁵,
Г.А. Калмыков⁶

ПРИРОДА РАССЕЯННОГО И КОНКРЕЦИОННОГО ПИРИТА В ВЕРХАХ АБАЛАКСКОЙ СВИТЫ САЛЫМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)⁷

Исследованы рассеянные и конкреционные образования пирита в кремнисто-глинисто-карбонатных и карбонатных породах абалакской свиты Салымского нефтяного месторождения. Методы исследования включали: сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА), масс-спектрометрию вторичных ионов высокого разрешения (Nano-SIMS). Выделены три морфологические группы пирита: кубические кристаллы, фрамбоиды и мелкокристаллический пирит, замещающий органические остатки. По распределению стабильных изотопов серы выделены две генетические группы пирита. Источником серы для первой генетической группы служил сероводород, образовавшийся в результате бактериальной сульфат-редукции; для второй — в результате термохимической сульфат-редукции.

Ключевые слова: Западная Сибирь, абалакская свита, рассеянный пирит, конкреционный пирит, изотопный состав серы.

Scattered and concretionary pyrite in silicious-clay-carbonate and carbonate rocks of Abalak formation within Salym oil field has been studied. Methods of investigations included: Scanning Electron Microscopy (SEM), Electron Probe Microanalysis (EPMA), high spatial resolution Secondary Ion Mass Spectrometry (Nano-SIMS). As a result three morphological groups of pyrite precipitates have been distinguished: large cubic crystals, framboids and fine-crystalline pyrite infilling organic remains. According to stable sulphur isotopes distribution two genetic types of pyrite have been subdivided. Sulphur source for the first genetic group was biogenic H₂S; for the second — thermochemical H₂S.

Key words: West Siberia, Abalak formation, scattered pyrite, concretionary pyrite, sulphur isotopes composition.

Введение. Рассеянные и конкреционные обособления пирита широко распространены в разрезе верхов абалакской и баженовской свит в центральной части Западно-Сибирского бассейна [Коробова и др., 2015]. Часто в разрезе абалакско-баженовского комплекса присутствуют линзы и прослои, обогащенные пиритом. В верхах абалакской свиты пирит часто развивается в трещинах и кавернах, встречается в ассоциации с жильным кальцитом [Юрченко и др., 2015]. В работе [Балужкина и др., 2014] показано, что развитие пирита в поровом пространстве может значительно влиять на фильтрационно-емкостные свойства пород.

Детально исследованы три образца из верхов абалакской свиты на Салымском нефтяном месторождении с целью определения генезиса рассеянных и конкреционных образований пирита

и восстановления условий осадконакопления и литогенеза.

Материалы и методы исследований. Исследованы 3 образца из верхов абалакской свиты Салымского месторождения. Образец 1 отобран с глубины 2916,47 м, представлен серой кремнисто-глинисто-карбонатной породой с текстурой массивной, пятнистой за счет обособлений пирита. Наблюдается участок распространения конкреционного пирита размером 2×2,5 см (рис. 1, а). Образцы 2 и 3 отобраны с глубины 2912,49 и 2912,19 м соответственно из слоя КС1, представлены серыми известняками с массивной текстурой, нарушенной брекчированием и трещинами, минерализованными кальцитом и пиритом (рис. 1, б, в). Присутствует конкреционный прослой пирита размером 2×6 см. В обоих образцах, помимо

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, техник; *e-mail:* annette1988@inbox.ru

² Университет Токио, Институт исследования атмосферы и океана, доцент; *e-mail:* ntaka@aori.u-tokyo.ac.jp

³ Университет Токио, Институт исследования атмосферы и океана, науч. с.; *e-mail:* kentaro.tanaka@aori.u-tokyo.ac.jp

⁴ Университет Токио, Институт исследования атмосферы и океана, профессор; *e-mail:* ysano@aori.u-tokyo.ac.jp

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, инженер; *e-mail:* nataliabalushkina@mail.ru

⁶ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, ст. науч. с.; *e-mail:* gera64@mail.ru

⁷ Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-17-00010).

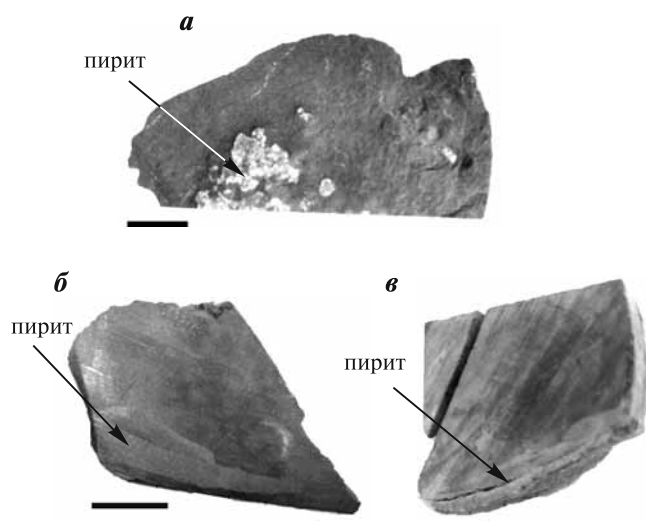


Рис. 1. Фотографии исследованных образцов: *a* — образец 1; *б* — образец 2; *в* — образец 3. Масштаб 1 см

конкреционного пирита, присутствует пирит, рассеянный в основной массе породы.

Морфологию агрегатов пирита исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ; VHX-D510, «KEYENCE»), электронно-зондового микроанализатора (ЭЗМА; JXA8900, «JEOL»). Для проведения детальных химических анализов образцы разрезаны на пластины и кубики размером около 7 мм и залиты эпоксидной смолой. После тщательной полировки поверхность образцов была покрыта тонким слоем золотого напыления. Состав основных и редких элементов анализировался с использованием ЭЗМА при ускоряющем напряжении около 15 кВ и токе ионного пучка 150 и 50 нА соответственно. Замеры изотопного состава серы ($\delta^{34}\text{S}$) и распределение основных элементов (C, O, Si) проводили на масс-спектрометре вторичных ионов высокого разрешения (Nano-SIMS 50, «Cameca»). Методика исследования изотопного состава серы описана в работе [Nashizawa et al., 2010]. Значения $\delta^{34}\text{S}$ указаны в ‰ относительно стандарта VCDT (Vienna Canyon Diablo Troilite).

Результаты исследований и их обсуждение.

С помощью СЭМ и ЭЗМА выделены три морфологические группы пирита: 1) кубические кристаллы со средними размерами 10–20 мкм, до 65 мкм (рис. 2, *a*); 2) фрамбоиды с размерами от 5 до 50 мкм (наиболее часто встречаемый размер 10 мкм) (рис. 2, *б*); 3) мелкокристаллический пирит (размер кристаллов в среднем 5 мкм), замещающий органические остатки (рис. 2, *в*). Кубические кристаллы формируют конкреционные стяжения пирита во всех трех образцах. Фрамбоиды пирита рассеяны в основной массе породы образцов 1 и 3, встречаются как единичные фрамбоиды, так и их ассоциации (образец 1). Размеры фрамбоидов могут различаться до 10 раз даже в пределах одной группы. В пределах одного фрамбоида кристаллы

пирита имеют одинаковый размер. При этом в некоторых фрамбоидах индивидуальные кристаллы пирита четко различимы на изображениях СЭМ (рис. 2, *б*), тогда как среди других обособлений пирита, имеющих сферическую форму, не удастся четко выделять индивидуальные кристаллы пирита. Такие сферические обособления пирита, возможно, относятся к третьей морфологической группе — мелкокристаллическому пириту, заполняющему органические остатки.

С использованием ЭЗМА измерено распределение содержания элементов (Fe, S, Si, As, Cr). В образце 1 наблюдается обогащение фрамбоидного пирита мышьяком и хромом (рис. 3). Обогащение фрамбоидного пирита мышьяком указывает на то, что он кристаллизовался в бескислородных условиях. Обогащение пирита рассеянными элементами также может свидетельствовать о воздействии на породы гидротермальных растворов [Ingham et al., 2014].

С помощью Nano-SIMS закартировано содержание элементов (C, O, Si) в мелкокристаллическом пирите, замещающем органический остаток размером 65–100 мкм в образце 3. По распределению элементов можно сделать вывод, что пирит заполняет остаток радиолярии. По распространению кислорода и кремния фиксируются остатки первичного кремнистого вещества в периферийной части обособления. Углерод, вероятно, наследуется из органического вещества радиолярии (рис. 4). Внутренняя часть радиолярии практически полностью заполнена пиритом.

С использованием Nano-SIMS точно измерено распределение стабильных изотопов серы в каждой выделенной морфологической группе пирита в образцах 1 и 3, в общей сложности выполнено 39 замеров. Результаты изотопного исследования приведены на рис. 5.

Фрамбоидный пирит значительно обогащен легким изотопом серы, $\delta^{34}\text{S}$ изменяется от $-52,4$ до $-42,4\%$ (рис. 5, вверху справа). В пределах одного фрамбоида значение $\delta^{34}\text{S}$ может отличаться на 1–2‰. Подобное обогащение пирита легким изотопом серы указывает на его кристаллизацию в результате бактериальной сульфат-редукции. Согласно данным работы [Machel et al., 1995], в процессе бактериальной сульфат-редукции фракционирование изотопов серы может достигать -65% . Сера пирита может быть обогащена легким изотопом серы относительно исходного сульфата на величину от 15 до 65‰.

Кубические кристаллы, формирующие конкреционные стяжения пирита, характеризуются обогащением тяжелым изотопом серы, значение $\delta^{34}\text{S}$ изменяется от $+12,3$ до $+21\%$ в образце 1; в образце 3 составляет $+4,8\%$. Изотопный состав серы в соседних кристаллах пирита может различаться на 5–7‰ (рис. 5, вверху слева). Источником серы для конкреционного пирита служил

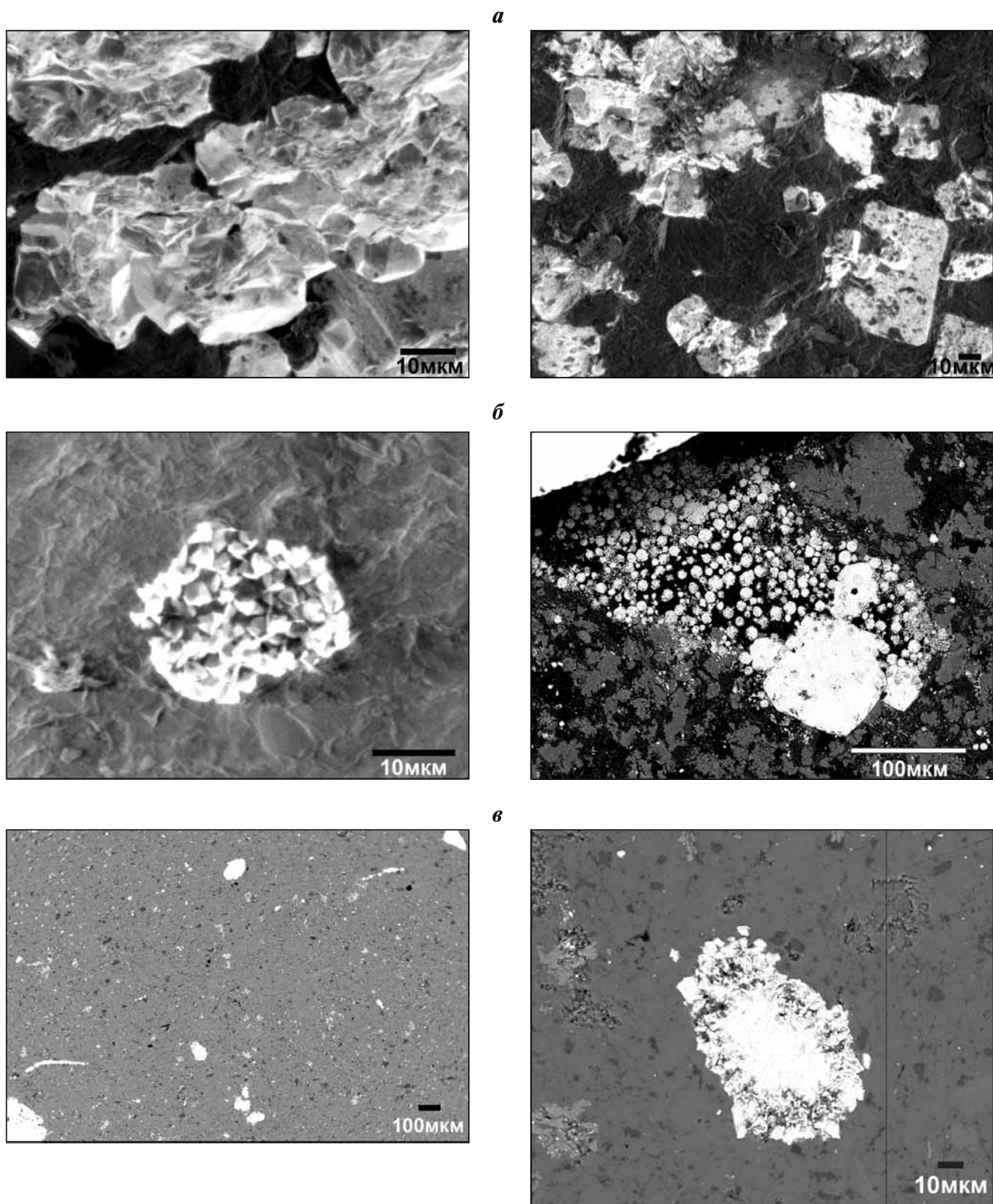


Рис. 2. Морфология образований пирита (фото СЭМ, во вторичных ионах): *a* — кубические кристаллы; *б* — фрамбоиды; *в* — мелкокристаллический пирит, замещающий органические остатки

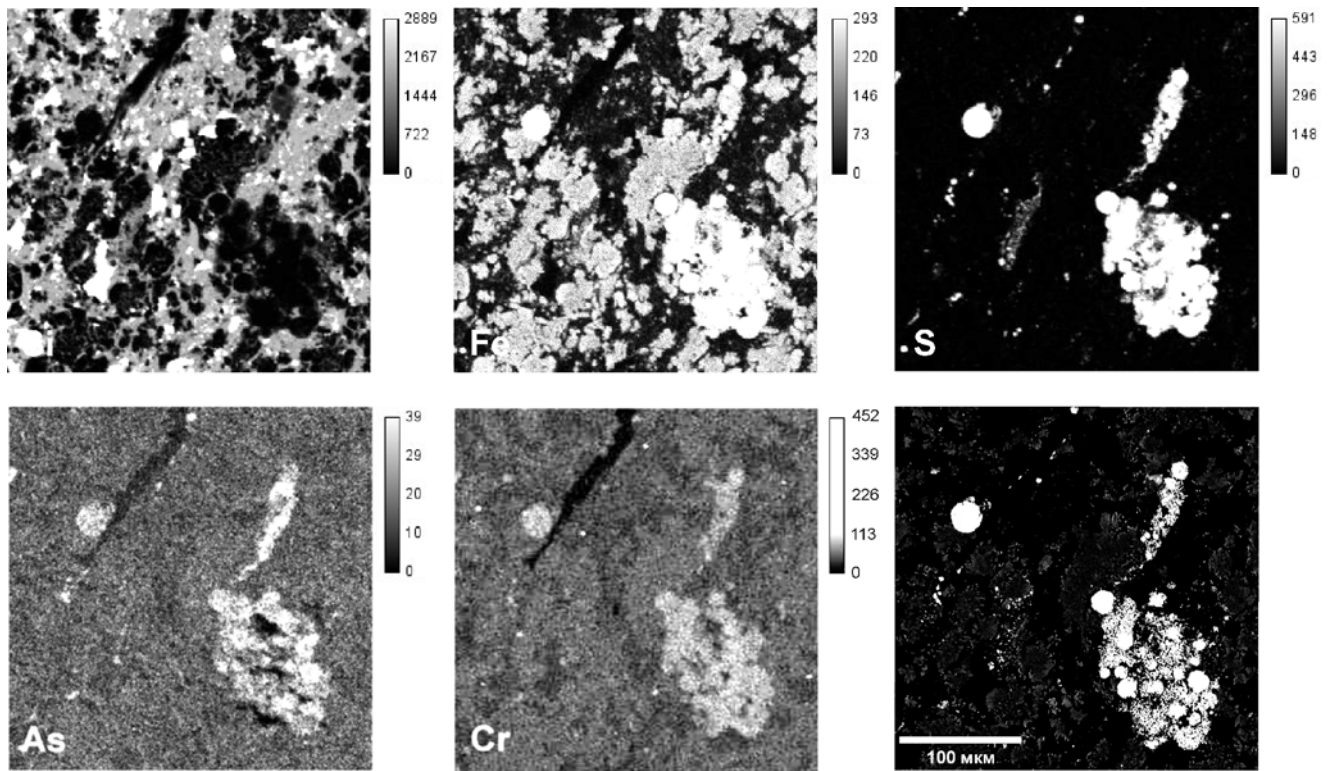


Рис. 3. Распределение основных и редких элементов в фрамбоидном пирите и матрице образца 1. Справа внизу изображение во вторичных ионах

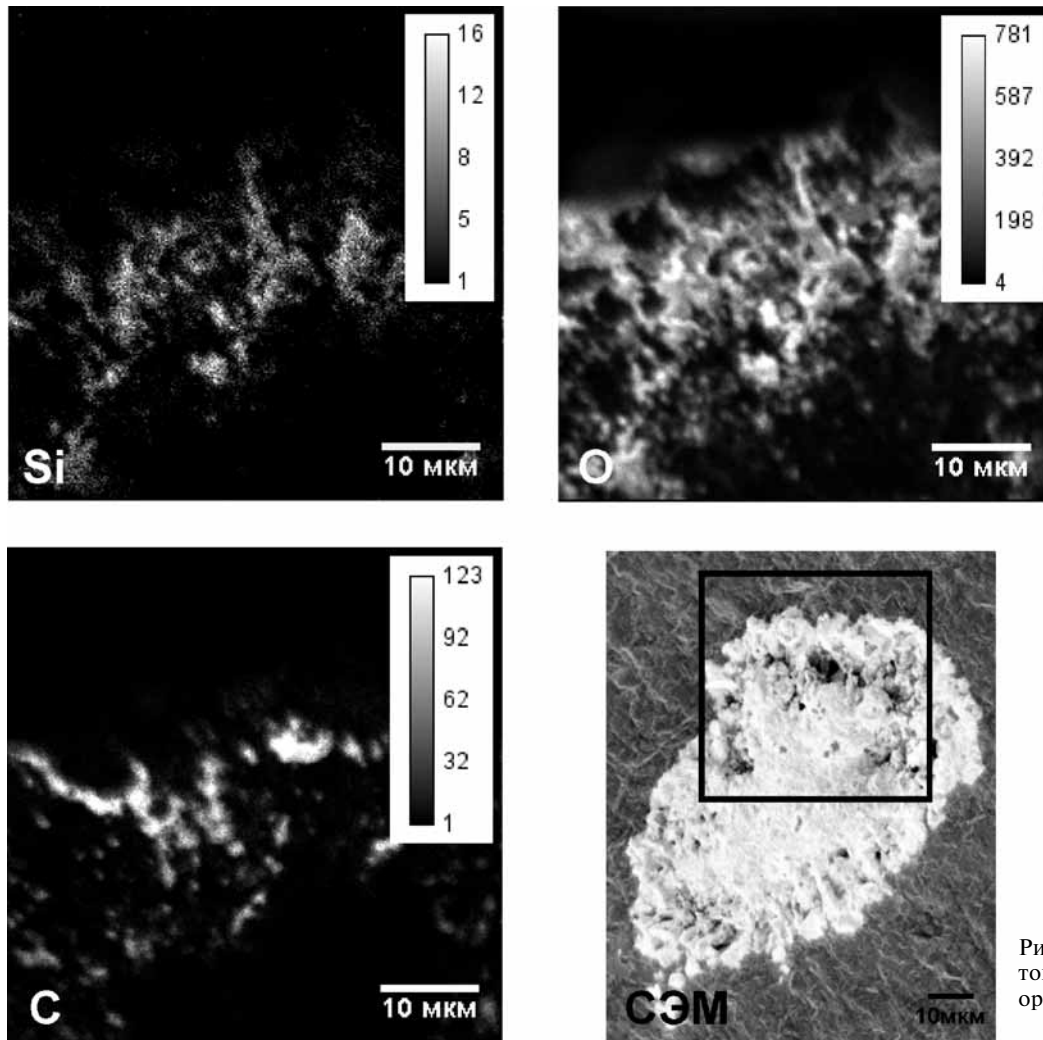


Рис. 4. Распределение элементов в пирите, заполняющем органический остаток в образце 3

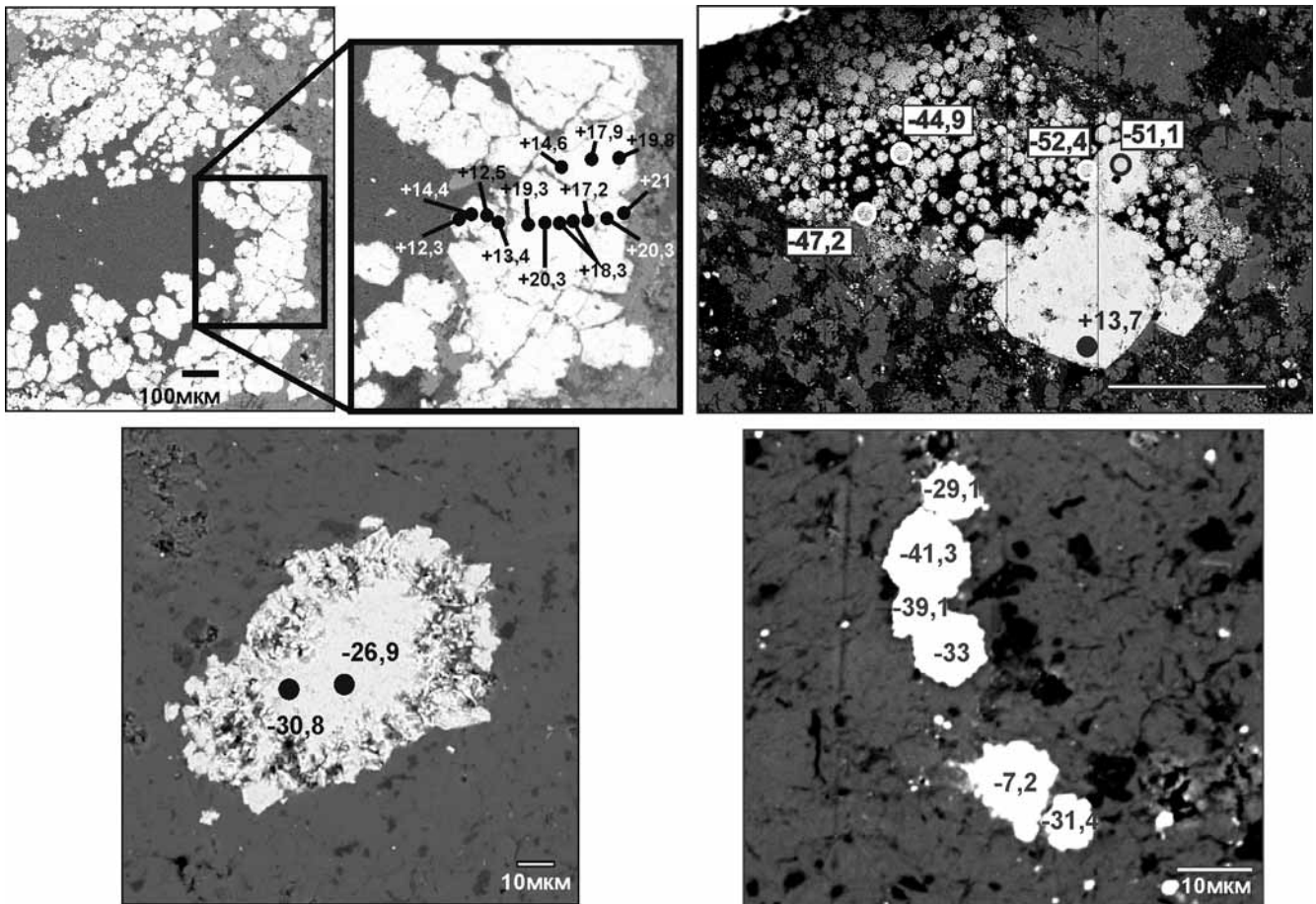


Рис. 5. Распределение стабильных изотопов серы в разных морфологических группах пирита, нанесенное на изображения образцов во вторичных ионах: *слева сверху* — крупные зерна конкреционного пирита в образце 1; *справа сверху* — Группа фрамбоидов и крупные кристаллы пирита в образце 1 (фрамбоиды пирита обведены белыми кружками); *внизу* — пирит, заполняющий органические остатки в образце 3. Значения $\delta^{34}\text{S}$ указаны в ‰ относительно VCDT

сероводород, образовавшийся в результате термохимической сульфат-редукции.

Пирит, замещающий остаток радиоларии в образце 3, характеризуется значениями $\delta^{34}\text{S}$ от -27 до -31‰ (рис. 5, внизу слева). Обогащение легким изотопом серы может указывать на кристаллизацию пирита с использованием бактериального сероводорода.

В образце 3 присутствуют другие сферические и удлиненные обособления пирита, возможно, также развивавшиеся по органическим остаткам. Значения $\delta^{34}\text{S}$ в них изменяются в широких пределах — от -41 до $-7,2\text{‰}$ (в среднем -30‰) (рис. 5, внизу справа). Кристаллизация пирита могла также происходить с участием бактериального H_2S .

Заключение. В результате исследований выделены три морфологические группы образований пирита: кубические кристаллы, формирующие конкреционные обособления пирита; фрамбоиды; мелкокристаллический пирит, заполняющий органические остатки.

По данным распределения элементов установлено обогащение фрамбоидного пирита такими рассеянными элементами, как мышьяк и хром, что

указывает на его кристаллизацию в бескислородных условиях, возможно, в условиях воздействия гидротермальных растворов. Установлено, что в случае округлого обособления мелкокристаллического пирита минерал замещает остаток радиоларии.

По распределению стабильных изотопов выделены 2 генетические группы пирита, источником серы для которых служил, во-первых, сероводород, образовавшийся в результате бактериальной сульфат-редукции (пирит представлен фрамбоидами и мелкокристаллическими обособлениями) и, во-вторых, сероводород, образовавшийся в результате термохимической сульфат-редукции (крупные стяжения и конкреции пирита).

Из-за выборочного использования в процессе бактериальной сульфат-редукции легкого изотопа серы в осадках происходило накопление тяжелого изотопа, который на более поздних стадиях литогенеза участвовал в кристаллизации конкреционного пирита. В результате конкреционный пирит характеризуется относительным обогащением тяжелым изотопом серы — до $+20\text{‰}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Балушкина Н.С., Калмыков Г.А., Белохин В.С. и др. Кремнистые коллекторы баженовского горизонта Средне-Назымского месторождения и структура их пустотного пространства // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2014. № 2. С. 35–43.

Коробова Н.И., Макарова О.М., Калмыков Г.А. и др. Основные типы разрезов нефтеносной баженовской свиты на северо-востоке Сургутского свода // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 5. С. 54–61.

Юрченко А.Ю., Балушкина Н.С., Калмыков Г.А. и др. Строение и генезис известняков на границе абалакской и баженовской свит в центральной части Западно-Сибирского бассейна // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 5. С. 62–68.

Ingham E.S., Cook N.J., Cliff J. et al. A combined chemical, isotopic and microstructural study of pyrite from roll-front uranium deposits, Lake Eyre Basin, South Australia // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2014. Vol. 125. P. 440–465.

Machel H.G., Krouse H.R., Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction // *Applied Geochem.* 1995. Vol. 10. P. 373–389.

Nishizawa M., Maruyama Sh., Urabe T. et al. Micro-scale (1.5 μ m) sulphur isotope analysis of contemporary and early Archean pyrite // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2010. Vol. 24. P. 1397–1404.

Поступила в редакцию
06.04.2016