

УДК 550.42

З. А. Канипова, С. В. Мичурин, В. М. Горожанин, Т. А. Веливецкая, А. В. Игнатьев

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПИРИТА ИЗ НЕФТЕНОСНЫХ ПОРОД АЯЗОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (БАШКИРСКОЕ ПРИУРАЛЬЕ)

Аннотация. Приведены данные по изучению геохимических особенностей и изотопного состава серы пирита из нефтесодержащих отложений Аязовского месторождения нефти в Башкирском Приуралье. Показано, что такой пирит отличается от осадочно-диагенетических разновидностей пирита вмещающих отложений утяжелением изотопного состава в соответствии с изотопным составом девонских нефтей, а также увеличением концентрации Co, Ni, Pb и As. Образование этих пиритов связано с эпигенетическим процессом во время формирования нефтяной залежи. Как показывает детальное изучение зональности пиритовых конкреций локальным изотопным зондом, этот процесс является неравновесным и характеризуется резкими осцилляциями изотопного состава серы, которые могут быть обусловлены восстановлением сульфат-иона водонефтяного флюида в закрытой системе по закону Рэлеевского истощения.

Ключевые слова: пирит, изотопный состав серы, нефтяная залежь, локальный зонд, Приуралье.

Интерес к изучению пирита из нефтеносных пород обусловлен как научными, так и практическими аспектами. Генерация и миграция сероводорода, с которым связано образование аутигенных сульфидов, представляет собой актуальную проблему в нефтяной геологии. H_2S может быть продуцирован при восстановлении растворенного сульфата путем низкотемпературной бактериальной или высокотемпературной термохимической сульфат-редукции. Изучение этих процессов давно привлекает внимание исследователей [Lighthelm et al., 1991; Goldstein, Aizenshtat, 1994]. Вместе с тем, с практической точки зрения, типоморфные минералогические особенности пирита из нефтеносных пород могут быть использованы в качестве поискового признака нефтяных залежей [Алексеева, Каледа, 1984].

Нами проведено изучение пирита по разрезу скважин Рустамовская 1 и 2, пробуренных в пределах площади Аязовского нефтяного месторождения. В задачи исследования входила типизация пирита по морфологическим особенностям, а также определение изотопного состава серы и отличительных геохимических особенностей пирита из продуктивных пластов месторождения. В настоящей статье обсуждаются полученные нами ранее [Канипова и др., 2013] и приводятся новые изотопно-геохимические данные.

Аязовское месторождение располагается в южной части Бымско-Кунгурской впадины в зоне сочленения ее с Юрюзано-Сылвенской депрессией Предуральского краевого прогиба на востоке и северным склоном Башкирского свода на западе. Месторождение находится на территории Республики Башкортостан на границе с территорией Пермского края. Оно открыто в 2009 году. В скважине Рустамовская 1 обнаружен пласт нефтенасыщенных песчаников орловского горизонта франского яруса верхнего девона [Юлбарисов и др., 2010]. В целом разрез скважины представлен карбонатными и терригенными отложениями девона, карбона и перми. Пирит часто встречается в карбонатных породах доманикмендымского уровня (франский ярус верхнего девона), в терригенных и песчано-глинистых прослоях пашийского горизонта и карбонатах тиманского горизонта (франский ярус верхнего девона), а также песчаниках, алевролитах и аргиллитах бобриковского горизонта (визейский ярус нижнего карбона).

Методика исследований

Измерения изотопного состава серы выполнены на масс-спектрометре МИ-1201 в Институте геологии УНЦ РАН. Навеска истертого пирита составляла 5–5,5 мг. Сера пирита окислялась до SO_2 в вакууме при $\approx 770^\circ C$ кислородом оксида меди. В качестве лабораторного стандарта использовалась сера пирита Гайского месторождения, изотопный состав которой был определен относительно нескольких эталонов: троилита Сихотэ-Алиньского метеоро-

© З. А. Канипова, 2014
© С. В. Мичурин, 2014
© В. М. Горожанин, 2014
© Т. А. Веливецкая, 2014
© А. В. Игнатьев, 2014

рита, аттестованного стандартного образца пирита МСА-1, а также стандартного образца морского сульфата. Параллельные измерения изотопного состава серы сульфидов относительно лабораторного стандарта показали его высокую изотопную однородность и хорошую сходимость результатов. Воспроизводимость определений составляла $\pm 0,3\%$.

В одном образце пиритового стяжения (конкреции) диаметром около 1,5 см изотопный состав серы определен методом лазерной абляции с использованием фемтосекундного лазера Integra-C (Quantronix Lasers, США) на масс-спектрометре MAT253 (Thermo Fisher Scientific, Германия) в Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН (г. Владивосток) по методике, описанной в работе [Игнатъев, Веливецкая, 2013]. Изотопный анализ проведен по срезу стяжения точно (45 определений) по двум крестообразно расположенным профилям. Размер (диаметр) лазерного пятна составлял около 100 мкм, шаг определений — около 1 мм. Воспроизводимость повторных анализов составляла $\pm 0,2\%$.

Кроме того, в отдельных образцах пирита измерены концентрации микроэлементов и проведено их рентгеноструктурное и термогравиметрическое изучение. Измерения концентраций микроэлементов в монофракциях пирита выполнены методом ICP-MS на ELAN-9000 (Perkin Elmer, США) в Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург). Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-4-07 в Институте проблем сверхпластичности металлов РАН (г. Уфа, аналитик В.А. Попов). Анализ проведен на порошковых пробах в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (40 kV; 30 mA), размер щелей составлял 2–4–0,25 мм. Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе Q-1500 (МОМ, Венгрия) в Институте геологии УНЦ РАН (аналитик Т.И. Черникова) с нагревом в воздушной среде от 20 до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин.

Результаты и их обсуждение

Морфология выделения пирита. Пирит в породах по разрезу скважины Рустамовская 1 образует линзовидные и нитевидные слойки, а также встречается в виде стяжений, имеющих округлую шаровидную или неправильную форму (рис. 1 а–д). В этих стяжениях, по результатам рентгеноструктурного анализа, марказит не установлен. Следует отметить, что пиритовые нодулы тяготеют к нефтеносному горизонту.

Иногда пирит образует прожилки причудливой формы, которые представляют собой, по-видимому, залеченные ходы илоедов (см. рис. 1 е). По результатам термогравиметрического анализа в этих образцах содержится до 30% органического вещества, которое характеризуется ярко выраженными экзоэффектами на термограммах с начальной температурой около 300 °C.

В целом характерно, что в породах, вскрытых скважиной Рустамовская 1, пирит кубической формы не встречается.

Изотопный состав серы пирита. Результаты определений изотопного состава серы в пирите по разрезу скважин Рустамовская 1 и 2 приведены в таблице 1. Проведенный анализ показывает две обособленные группы значений $\delta^{34}\text{S}$. В пирите из пород нижнего карбона, где признаки нефтеносности отсутствуют, изотопный состав серы колеблется от $-25,1$ до $-1,9\%$. Значительное обогащение легким ^{32}S изотопом этого пирита указывает на его обычное, широко распространенное раннедиагенетическое происхождение. Как известно, в пирите в результате бактериальной сульфат-редукции в раннем диагенезе фиксируется «легкая» сера.

В то же время, в пирите из девонских нефтеносных отложений значения $\delta^{34}\text{S}$ варьируют от 0,4 до 25,7% (табл. 1). Высокие положительные значения $\delta^{34}\text{S}$ показывают обогащенность пирита тяжелым ^{34}S

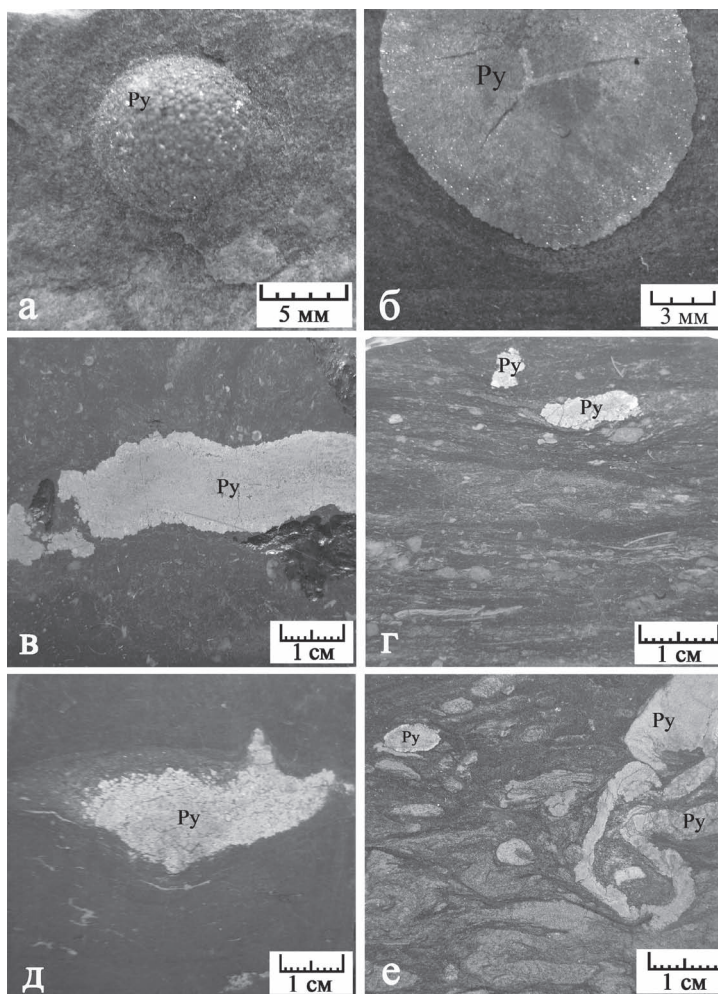
Таблица 1

Изотопный состав пирита из палеозойских отложений Аязовского нефтяного месторождения

№ обр.	Глубина, м	Стратиграфическое положение	Порода	$\delta^{34}\text{S}$, ‰
Скв. Рустамовская 1				
5-1	1085,1	C_1s	Известняк доломитизированный	-1,9
7-6	1708,5	Тульский горизонт, C_1v	Песчаник	-20,3
7-9	1710,8	Тульский горизонт, C_1v	Алевропесчаник нефтенасыщенный	-19,5
8-7а	1716,7	Тульский горизонт, C_1v	Аргиллит	-25,1
8-11	1720,5	Бобриковский горизонт, C_1v	Аргиллит углеродсодержащий	-11,7
13-1	2160,6	D_3fr_2	Аргиллит	-12,8
16-4	2207,9	Тиманский горизонт, D_3fr_1	Алевролит биотурбированный	25,7
16-5ц	2208,7	Пашийский горизонт, D_3fr_1	Песчаник битуминозный	11,1
17-2	2212,9	Пашийский горизонт, D_3fr_1	Песчаник	0,4
Скв. Рустамовская 2				
24-3	2364,8	Саргаевский горизонт, D_3fr_2	Известняк битуминозный	17,7

Рис. 1. Формы выделения пирита из палеозойских отложений, вскрытых скважиной Рустамовская 1

Условные обозначения: а — шаровидное стяжение в песчанике, обр. 16-5а, пашийский горизонт, D₃fg; б — шаровидное стяжение в песчанике, обр. 16-5б, пашийский горизонт, D₃fg; в — прожилок в аргиллите, обр. 8-7а, тульский горизонт, С₁v; г — стяжения овальной формы в аргиллите, обр. 8-7б, тульский горизонт, С₁v; д — стяжение неправильной формы в алевро-аргиллите, обр. 8-11, бобриковский горизонт, С₁v; е — ходы илоедов, заполненные пиритом, обр. 6-3, тульский горизонт, С₁х.



изотопом серы и не могут быть объяснены с точки зрения его раннедиагенетического происхождения. Напротив, такой изотопный состав серы обычно обусловлен эпигенетическими процессами [Виноградов, 2003].

По нашим наблюдениям, пиритовые образования здесь локализуются в пористых нефтенасыщенных разновидностях пород и, вероятно, миграция углеводородов и вторичная эпигенетическая пиритизация являются взаимосвязанными процессами. В этом случае изотопный состав серы, вероятнее всего, обусловлен влиянием нефтесодержащих флюидов, мигрировавших по пласту девонских пород.

Образование сероводорода в пластовых условиях происходит в результате бактериального восстановления сульфатов пластовых вод. В зависимости от количества растворенных в воде сульфатов изотопный состав серы H₂S сильно изменяется. Для ряда регионов России установлены широкие колебания значений δ³⁴S для воднорастворенных сульфатов в пластовых водах — от 4,2 до 41,9‰ [Панкина и др., 1971]. При ограниченном количестве сульфата в замкнутой среде изотопный состав серы сероводорода изменяется в сторону утяжеления по закону Рэлеевского исчерпания. Поскольку в сероводород уходит преимущественно легкий изотоп серы, в остающемся сульфате накапливается тяжелый ³⁴S изотоп. В результате на каждой последующей ступени реакции выделяется все более тяжелый по изотопному составу сероводород. После восстановления 65% от общего количества сульфата сера образующегося H₂S становится уже изотопно тяжелее, чем в исходном сульфате [Виноградов, 2003].

Полученные нами данные показывают постепенное обогащение тяжелым ³⁴S изотопом серы пирита в девонских породах по направлению от нефтеносной залежи (0,4 и 11,1‰) в сторону покрышки (17,7 и 25,7‰). Вероятнее всего, это не случайно и связано с постепенным восстановлени-

ем ограниченного количества сульфата. Сульфат-редукция протекала в процессе заполнения пласта-коллектора нефтью, на что указывает возрастание значений δ³⁴S в отложениях покрышки, где в связи с затрудненными условиями миграции ограниченный запас сульфата флюида практически полностью редуцировался до пирита.

С целью проверки сделанных выводов нами проведено детальное исследование изотопного состава серы пиритового стяжения (конкреции, нодуля) из пород вблизи нефтеносной залежи. Результаты представлены на рис. 2–3. Гистограмма полученных значений δ³⁴S пиритового стяжения приведена на рис. 4. По результатам проведенного анализа фиксируется несколько экстремумов. Почти половина изотопных значений отчетливо группируется в интервале от –11,7 до –3,5‰ (см. рис. 4). Другая часть данных располагается на гистограмме в широком интервале от –0,7 до 27,2‰ с относительно слабыми экстремумами в районе 1 и 12–17‰.

При этом отмечается определенная зональность в изотопном составе серы по разрезу изучен-

ного пиритового нодуля. Большинство значений $\delta^{34}\text{S}$ первой группы располагается в его центральной части, тогда как положительные значения фиксируются по направлению от центра к краю (рис. 3). Мы предполагаем, что обогащенная легким ^{32}S изотопом центральная часть пиритового нодуля представляет собой раннедиагенетическое образование. Она послужила заправкой для последующего нарастания на нее более поздней генерации пирита, которая характеризуется «тяжелым» изотопным составом серы. При этом происходило частичное растворение и перекристаллизация раннедиагенетического пирита, в результате чего в образце фиксируются промежуточные околонулевые значения $\delta^{34}\text{S}$.

Образование второй генерации пирита, вероятно, было связано с движением водонефтяного флюида через толщи песчаников. Неоднородное увеличение значений $\delta^{34}\text{S}$ по мере роста стяжения могло быть обусловлено восстановлением сульфат-иона водонефтяного флюида в закрытой системе по закону Рэлеевского истощения. Полученные данные позволяют проверить это предположение, используя моделирование Рэлеевского истощения по уравнению $\delta^{34}\text{S} = (\delta^{34}\text{S}_0 + \varepsilon) + \varepsilon \ln f$, где $\delta^{34}\text{S}_0$ — изо-

топный состав серы в исходном резервуаре (источнике), f — остаточная фракция реакции, ε — фактор изотопного разделения, который связан с коэффициентом изотопного фракционирования соотношением $\varepsilon = (\alpha - 1)10^3$ [McConville et al., 2000; Fallick et al., 2012]. Предполагается, что фактор изотопного разделения остается постоянной величиной.

При проведении расчетов мы не учитывали количество выделенного SO_2 в единичных микролазерных определениях, допуская, что оно приблизительно одинаково. Такой подход не оказывает значительного влияния на результаты [McConville et al., 2000]. Проведенные расчеты дают следующие значения: $\delta^{34}\text{S}_0 = 9,6\text{‰}$, $\varepsilon = -8,4\text{‰}$ при $R_2 = 0,878$. На графике в координатах $\delta^{34}\text{S} - \ln f$ фигуративные точки единичных изотопных определений располагаются близко к линейному тренду (рис. 5), что подтверждает возможность изотопного фракционирования в закрытой системе по закону Рэлеевского истощения.

Ранее исследования изотопного состава серы нефтяных месторождений привели к двум основным выводам: нефть одного месторождения и одного пласта-коллектора в пределах осадочного бассейна

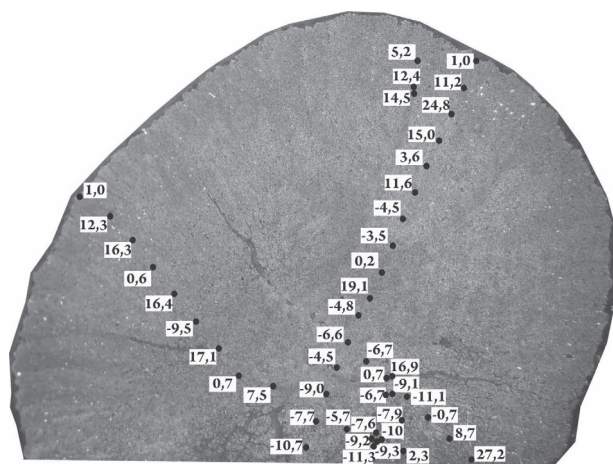


Рис. 2. Изотопный состав серы пиритового стяжения (обр. 16-5б) из пород вблизи нефтеносной залежи Аязовского месторождения

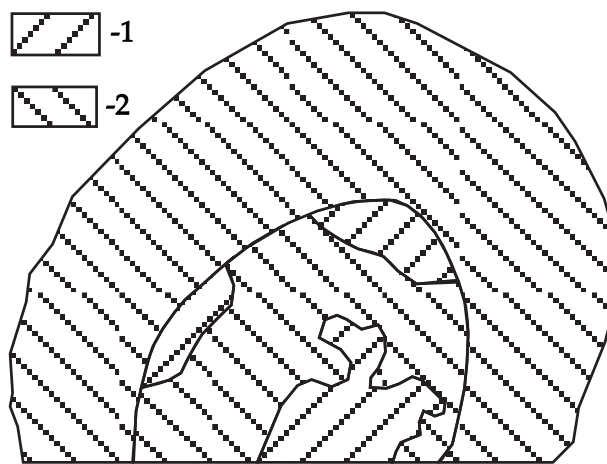


Рис. 3. Изотопный состав серы по срезу пиритового стяжения (обр. 16-5б)

Условные обозначения: 1 — область со значениями $\delta^{34}\text{S}$ от $-11,3$ до $-0,7\text{‰}$; 2 — область со значениями $\delta^{34}\text{S}$ от $0,2$ до $27,2\text{‰}$.

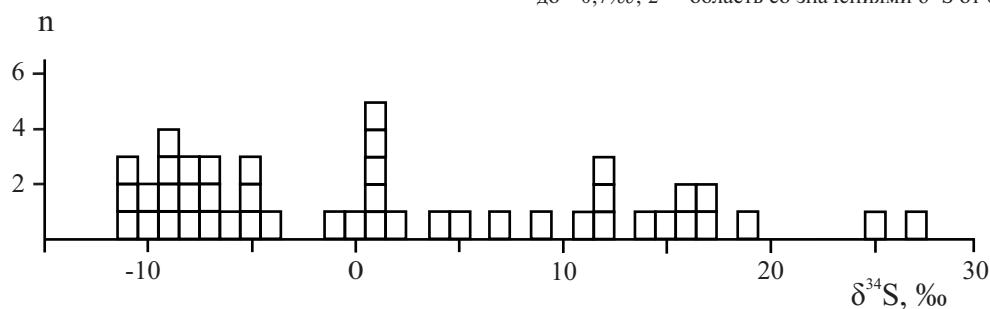


Рис. 4. Гистограмма значений $\delta^{34}\text{S}$ пиритового стяжения (обр. 16-5б)

характеризуется близкими значениями $\delta^{34}\text{S}$, а нефти в коллекторах разного возраста могут сильно различаться по этому параметру [Harrison, Thode, 1958; Панкина, 1966]. Из этого следует, что изотопный состав серы может быть использован для определения источников нефти и для реконструкции процессов формирования нефтяных залежей.

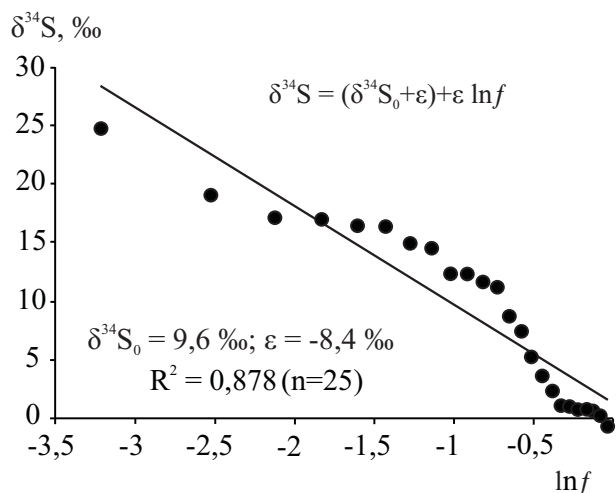


Рис. 5. Диаграмма $\delta^{34}\text{S} - \ln f$, отражающая модель Рэлеевского изотопного фракционирования

Для нефтей Среднего Поволжья Волго-Уральской области установлены следующие пределы значений $\delta^{34}\text{S}$: девонских — от 6,4 до 10,2, нижнекаменноугольных — от 3,1 до 5,7, среднекаменноугольных — от нуля до 2,8 и нижнепермских — от $-2,8$ до $-1,0\text{‰}$ [Панкина, 1966]. Интересно отметить, что полученное нами расчетное значение $\delta^{34}\text{S}_0$ в исходном резервуаре (источнике), равное $9,6\text{‰}$, совпадает с изотопным составом серы нефтей из девонских отложений Среднего Поволжья. Учитывая, что нефтеносная залежь Аязовского месторождения приурочена к пашийскому горизонту верхнего девона, такое сходство также подтверждает правильность высказанных предположений.

Геохимические особенности пирита. Распределение микроэлементов в пирите может быть использовано для типизации различных генераций пирита и для оценки условий его образования. В природных пиритах Co, Ni и Cu могут становиться основными элементами в твердых растворах по направлению к катириту (CoS_2), бравоиту ($(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})\text{S}_2$) и фукучилиту (Cu_3FeS_8); As может входить в структуру пирита до 5%, а такие элементы как Pb, Zn, V, Ti, Sb, Se, Ag, Sn, Tl, Ga, Bi, Ge, Mo, Cd обнаруживаются в нем на уровне 10–5000 г/т [Vaughan, Craig, 1978].

Содержания микроэлементов в пирите из пород, вскрытых скважиной Рустамовская 1, приведены

в таблице 2. По результатам анализа видно, что пириты из девонских нефтеносных отложений (образцы 16-4, 17-2) по сравнению с пиритами из пород нижнего карбона (образцы 7-9, 8-7, 8-11) сильно, почти на порядок, обогащены Co, Ni и Pb (рис. 6). Кроме того, в них устанавливаются также более высокие концентрации As, Sb, Ag, Tl, Ga и Bi.

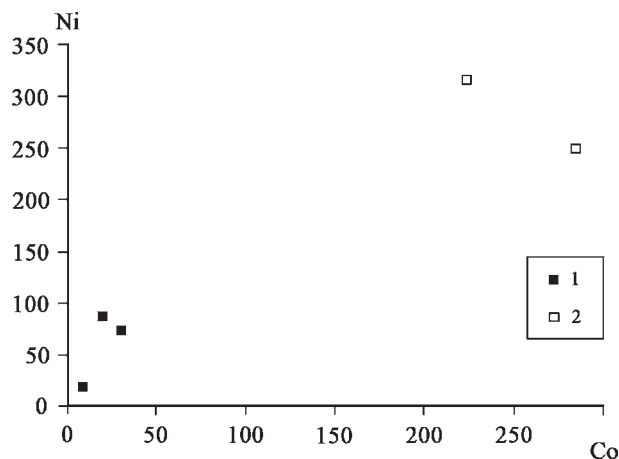


Рис. 6. График содержания кобальта и никеля в пиритах из пород нижнего карбона (1) и девонских нефтеносных отложений (2) по разрезу скважины Рустамовская 1

Высокие концентрации Pb (227–631 г/т) в пирите из нефтеносных девонских пород, вероятно, связаны с наличием в нем микровключений галенита. Экспериментальные исследования последнего времени показывают, что Pb является «несовместимым» элементом для пирита, однако он хорошо адсорбируется на его поверхности [Таусон и др., 2010].

Наиболее вероятно, что увеличение в пирите из девонских пород Sb, Ag и Tl также связано с присутствием микровключений галенита. Sb и Ag как элементы-примеси сульфидов более характерны для галенита, чем для пирита. Они могут обнаруживаться в галените на уровне 1–3% [Vaughan, Craig, 1978]. Увеличение содержания Tl может быть связано с тем, что при выпадении минералов свинца из обогащенных им растворов он увлекает за собой практически весь находящийся в растворе таллий [Иванов, 1966].

В настоящее время провести сравнительный анализ распределения микроэлементов в нефти Аязовского месторождения и в пиритах из пород нефтеносного горизонта этого месторождения невозможно из-за отсутствия геохимических данных по нефти. Тем не менее можно отметить, что такие элементы, как Ni, Pb, Co и As часто встречаются в высоких концентрациях в нефтях. М.Я. Шпирт и С.А. Пуланова [2010], например, приводят обоб-

Таблица 2

Содержание микроэлементов (г/т) в пиритах по разрезу скважины Рустамовская 1

Элемент	Обр. 7-9	Обр. 8-7а	Обр. 8-11	Обр. 16-4	Обр. 17-2
Co	30,40	20,10	9,18	285,09	223,53
Ni	73,82	87,76	19,94	250,50	316,55
Cu	<по	96,50	<по	43,45	41,63
Pb	23,70	23,48	9,84	226,60	630,91
Zn	<по	4,44	35,46	19,14	11,78
V	1,77	6,71	16,00	3,42	1,84
Ti	85,41	34,07	21,38	32,37	90,19
As	12,92	0,63	<по	162,72	18,83
Sb	0,48	0,10	<по	2,02	1,65
Se	1,73	3,45	<по	5,90	2,35
Ag	0,42	0,22	0,28	0,95	2,80
Sn	0,13	0,19	0,16	0,45	0,11
Tl	0,54	0,41	1,24	3,59	1,93
Ga	0,36	0,51	0,51	0,67	0,76
Bi	0,04	0,06	0,14	2,88	0,08
Ge	0,69	1,05	1,15	1,02	0,87
Mo	7,24	11,54	2,82	12,23	3,62
Cd	0,09	<по	<по	0,03	<по
Te	<по	<по	<по	<по	<по
Th	0,60	0,42	0,19	0,46	0,90
U	0,13	0,07	0,08	0,03	0,13

Примечание: <по — содержание ниже предела обнаружения.

щающие данные о том, что минеральное вещество нефтей значительно обогащено по сравнению с кларками Hg, Mo, Se, Au, V, Ni, Zn, Cs, Co, As, Ag, Cu. Для нефтей из отложений палеозойского возраста в центральной части Волго-Уральской области максимальное концентрирование в минеральном веществе имеют V, Ni, Pb, Br, Sn, Zn, Cu. При этом указанные авторы считают, что информация о концентрации свинца и ртути в нефтях недостаточно надежна. В то же время, на нефтяных месторождениях Татарстана отмечаются как повышенные концентрации свинца до 2 г/т, что выше средних содержаний Pb в нефти — 0,17–0,31 г/т [Биглов, Иванов, 2009], так и низкие содержания свинца на уровне 0,04–0,1 г/т [Иванов и др., 2013].

Заключение

Таким образом, проведенное изучение позволяет сделать следующие выводы. Пирит, встречающийся в нефтяных коллекторах Аязовского месторождения, отличается по морфологии выделения и изотопно-геохимическим характеристикам от осадочно-диагенетического пирита вмещающих отложений. Пирит вблизи залежи характеризуется изотопным составом серы, соответствующим сере водонефтяного флюида. Отличительными особенностями пирита из продуктивных девонских нефтеносных отложений являются высокие концентрации Co, Ni, Pb и As, которые могут быть обусловлены воздействием водонефтяного флюида.

Литература:

- Алексеева М.А., Каледа Г.А. Признаки нефтеносности карбонатных пород-коллекторов // Геология нефти и газа. — 1984. — № 10. — С. 14–17.
- Биглов К.Ш., Иванов К.С. Геохимия нефти Зюзеевского месторождения Татарстана // Ежегодник—2008. — Екатеринбург, 2009. — С. 120–123. — (Тр. ИГГ УрО РАН; Вып. 156).
- Виноградов В.И. Некоторые черты эпигенеза с позиций изотопной геохимии // Литология и полезные ископаемые. — 2003. — № 4. — С. 391–411.
- Иванов В.В. Геохимия рассеянных элементов Ga, Ge, Cd, In, Tl в гидротермальных месторождениях. — М.: Недра, 1966. — 365 с.
- Иванов К.С., Биглов К.Ш., Ерохин Ю.В. Микроэлементный состав нефтей республики Татарстан (на примере Ромашкинского месторождения) // Вестник / ИГ Коми НЦ УрО РАН. — 2013. — № 8. — С. 2–6.
- Игнатъев А.В., Веливецкая Т.А. Новый локальный метод для определения изотопного состава серы в сульфидах с использованием изотопного масс-спектрометра с лазерной абляцией // Масс-спектрометрия. — 2013. — № 10(4). — С. 255–263.
- Канипова З.А., Мичурин С.В., Горожанин В.М. Изотопный состав серы пирита из нефтеносных пород Аязовского месторождения (Башкирское Приуралье) // III Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов памяти акад. А.П. Карпинского. — СПб: ВСЕГЕИ, 2013. — С. 756–759.
- Панкина Р.Г. Изотопный состав серы Средневожских серных месторождений в связи с их генезисом // Советская геология. — 1966. — № 8. — С. 150–153.
- Панкина Р.Г., Максимов С.П., Шпильман И.А., Шутов Г.Я. О генезисе сероводорода Оренбургского

газоконденсатного месторождения // Геология нефти и газа. – 1971. – № 1. – С. 11–19.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И., Липко С.В., Пастушкова Т.М. Распределение химических форм тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb) между пиритом и гидротермальным раствором // Геохимия. – 2010. – № 6. – С. 651–656.

Шпирт М.Я., Пуанова С.А. Особенности микроэлементного состава углей, сланцев и нефтей различных осадочных бассейнов // Химия твердого топлива. – 2010. – № 4. – С. 57–65.

Юлбарисов И.М., Юлбарисов Э.М., Барыкин М.В. В орловском горизонте Быско-Кунгурской впадины открыта «рукавообразная» залежь // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: Материалы VIII Межрегиональной научно-практической конференции Республики Башкортостан. – Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. – С. 179–182.

Goldstein T.P., Aizenshtat Z. Thermochemical sulfate reduction: a review // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1994. – V. 42, No 1. – P. 241–290.

Harrison A.G., Thode H.G. Sulfur isotope abundances in hydrocarbons and source rocks of the Uinta Basin // Utah. Bull. AAPG. – 1958. – V. 42. – P. 2642–2649.

Fallick E., Boyce A.J., McConville P. Sulphur stable isotope systematics in diagenetic pyrite from the North Sea hydrocarbon reservoirs revealed by laser combustion analysis // Isotopes in Environmental and Health Studies. – 2012. – V. 48, No 1. – P. 144–165.

Lighthelm D.J., De Boer R.B., Brint J.F., Schulte W.M. Reservoir souring: an analytical model for H₂S generation and transportation in an oil reservoir owing to bacterial activity, in proceedings offshore Europe // Proceedings of the SPE Offshore Europe Conference. – Society of Petroleum Engineers Inc. – 1991. – P. 369–378.

McConville P., Boyce A.J., Fallick A.E., Harte B., Scott E.M. Sulphur isotope variations in diagenetic pyrite from core plug to sub-millimetre scales // Clay Minerals. – 2000. – V. 35(1). – P. 303–311.

Vaughan D.J., Craig J.R. Mineral chemistry of metal sulfides. – Cambridge: University Press, 1978. – 494 p.

Сведения об авторах:

Канипова Залия Азатовна, Институт геологии Уфимского научного центра Российской академии наук (ИГ УНЦ РАН), г. Уфа. E-mail: Zaliya.Kanipova@mail.ru.

Мичурин Сергей Васильевич, Институт геологии Уфимского научного центра Российской академии наук (ИГ УНЦ РАН), г. Уфа. E-mail: s_michurin@mail.ru.

Горожанин Валерий Михайлович, Институт геологии Уфимского научного центра Российской академии наук (ИГ УНЦ РАН), г. Уфа. E-mail: Gorozhanin@ufaras.ru.

Веливецкая Татьяна Алексеевна, Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук (ДВГИ ДВО РАН), г. Владивосток. E-mail: velivetskaya@mail.ru.

Игнатьев Александр Васильевич, Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук (ДВГИ ДВО РАН), г. Владивосток. E-mail: ignatiev@fegi.ru.

ISOTOPE-GEOCHEMICAL CHARACTERISTIC OF THE PYRITE FROM OIL-BEARING BEDS IN AYAZ OIL DEPOSIT (BASHKIRIAN PRE-URALS)

Z. A. Kanipova, S. V. Michurin, V. M. Gorozhanin, T. A. Velivetsckaya, A. V. Ignatiev

Kanipova Zaliya Azatovna, Institute of geology of the Ufimian scientific centre (IG USC RAS), Ufa, Russia. E-mail: Zaliya.Kanipova@mail.ru.

Michurin Sergey Vasilievich, Institute of geology of the Ufimian scientific centre (IG USC RAS), Ufa, Russia. E-mail: s_michurin@mail.ru.

Gorozhanin Valery Michailovich, Institute of geology of the Ufimian scientific centre (IG USC RAS), Ufa, Russia. E-mail: Gorozhanin@ufaras.ru.

Velivetsckaya Tatiana Alexeevna, Far East Geological Institute (FEGI FEB RAS), Vladivostok, Russia. E-mail: velivetskaya@mail.ru.

Ignatiev Alexandr Vasilievich, Far East Geological Institute (FEGI FEB RAS), Vladivostok, Russia. E-mail: ignatiev@fegi.ru.

Abstract. The data on geochemical distribution and sulfur isotope content in pyrites from oil-bearing sandstone of Ayaz oil deposit located in Bashkirian Pre-Urals are given. It is shown that this pyrite differs from sedimentary-diagenetic one in host rocks in heavier isotope content in accordance with isotope content and high concentration of Co, Ni, Pb, As of the Devonian oil. Formation of these pyrites is connected with epigenetic process when oil deposit was formed. According to detailed study of pyrite zonation by laser microprobe, this process was unequilibrated because of sharp sulfur isotope oscillations, which can be connected with sulfate-ion reduction in closed oil-water system according to Rayleigh fractionation.

Keywords: Pyrite, sulfur isotope, local isotope zonation, oil deposit, Pre-Urals.