

УДК 550.42

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ U–Th/He-ДАТИРОВАНИЯ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОГО ПИРИТА ИЗ ПОРОД БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ

© 2023 г. О. В. Якубович^{1,2,*}, Н. А. Васильева^{1,2}, К. Ю. Васильева¹, М. О. Аносова³, член-корреспондент РАН А. Б. Котов², М. М. Подольская³, Б. М. Гороховский²

Поступило 18.06.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принято к публикации 20.07.2023 г.

Впервые U–Th/He-метод применен для определения возраста эпигенетического пирита из нефтематеринских пород баженовской свиты, Западная Сибирь. Показана принципиальная возможность определения возраста постседиментационных процессов в осадочном бассейне по аутигенному пириту U–Th/He-методом. Изохронное значение U–Th/He-возраста пирита ($n = 7$) из доломитов баженовской свиты в пределах Фроловской мегавпадины существенно моложе возраста осадконакопления и соответствует сантон-сеноманским ярусам верхнего мела (90 ± 8 млн лет).

Ключевые слова: пирит, баженовская свита, Западная Сибирь, U–Th/He-датирование, бассейновый анализ

DOI: 10.31857/S2686739723601047, EDN: LBIVUB

Пирит является распространенным минералом в богатых органическим веществом осадочных породах. В нефтеносных бассейнах его образование связывают с непосредственно осадкообразованием, созреванием и миграцией углеводородов, и другими постакумуляционными изменениями [1–4].

Определение возраста постседиментационных процессов в осадочных бассейнах является сложной изотопно-геохимической задачей ввиду отсутствия надежных минералов-геохронометров. По этой причине бассейновое моделирование в настоящее время основывается главным образом на геологических наблюдениях о мощности перекрывающих отложений, наличии перерывов в осадконакоплении и предположениях о палеогеотермическом градиенте [5]. Поэтому привлечение новых изотопных систем для изучения постседиментационных преобразований осадка является важной научно-практической задачей.

Недавние исследования сохранности радиогенного гелия в пирите позволяют рассматривать

этот минерал как U–Th/He-геохронометр [6]. Результаты определения возраста пирита U–Th/He-методом из ряда рудных месторождений подтверждают перспективность такого подхода [7, 8].

В данной работе мы приводим первые результаты определения U–Th/He-возраста эпигенетического пирита из пород баженовской свиты Фроловской мегавпадины (восток Западной Сибири).

Объект исследования. Баженовская свита Западно-Сибирского нефтегазоносного мегабассейна (мощность ~ 30 м) является одной из самых крупных нефтематеринских пород в мире. Ее возраст по многочисленным остаткам фауны определяется как волжский-ранневаланжинский ~ 150 –143 млн лет. Отложения представлены преимущественно породами глинисто-кремнистого состава с карбонатными прослоями и линзами разной мощности; повсеместно породы битуминозные и содержат кристаллы пирита разного размера (от долей мм до нескольких см) и габитуса (фрамбоэдри, октаэдрические или кубические кристаллы, их изометричные или удлиненные сростки) [9]. Комплексный анализ морфологических и изотопно-геохимических особенностей пирита в породах баженовской свиты позволяет выделить несколько этапов его образования, связанных как с действием сульфатредуцирующих бактерий на этапе осадкообразования, так и с более поздними, вероятно, катагенетическими, преобразованиями пород [10, 11].

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: olya.v.yakubovich@gmail.com

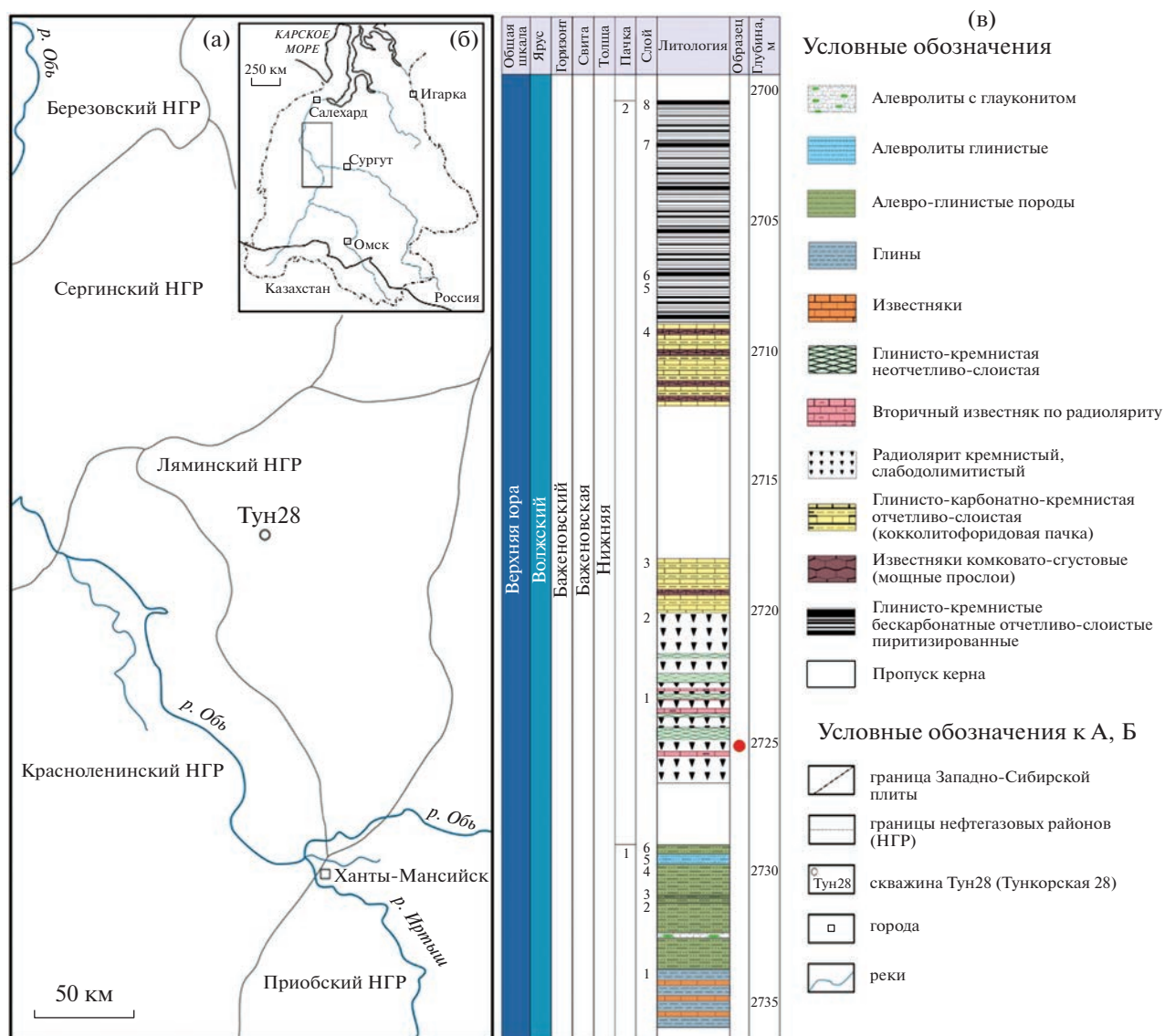


Рис. 1. Положение скважины Тун28 в пределах Западно-Сибирского мегабассейна (а, б) и стратиграфическая колонка (в). Красной точкой показано место отбора пробы.

Методика. Для определения U–Th/He-возраста несколько крупных (1 мм) зерен пирита были механически выделены (отколоты) из фрагмента керна скважины Тун28 (Фроловская мегавпадина; рис. 1); вмещающие породы представлены апорадиолариевым известняком. Глубина отбора пробы 2725 м (102°C). Степень зрелости органического вещества, определенная методом пиролиза, МК2, что соответствует середине главной зоны нефтеобразования (100–130°C).

Анализ фрагмента керна в полированном аншлифе с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного детектором AzTec Energy 350, (РЦ “Геомодель”, СПбГУ) показал наличие в пирите включений кальцита,

доломита, кварца, альбита, сфалерита, рутила и апатита (рис. 2).

В основе U–Th/He-метода лежит альфа-распад изотопов урана, тория и членов их радиоактивных семейств. По количеству гелия, накопленного минералом, зная концентрацию урана и тория в образце, можно определить его возраст. Ядерно-физические особенности U–Th/He-метода, связанные с большой длиной пробега альфа-частицы, исключают накопление гелия в зернах размером менее 20 мкм, а для надежного определения возраста этим методом предпочтительно использовать зерна размером более 200 мкм, чтобы вкладом этого эффекта можно было пренебречь [12].

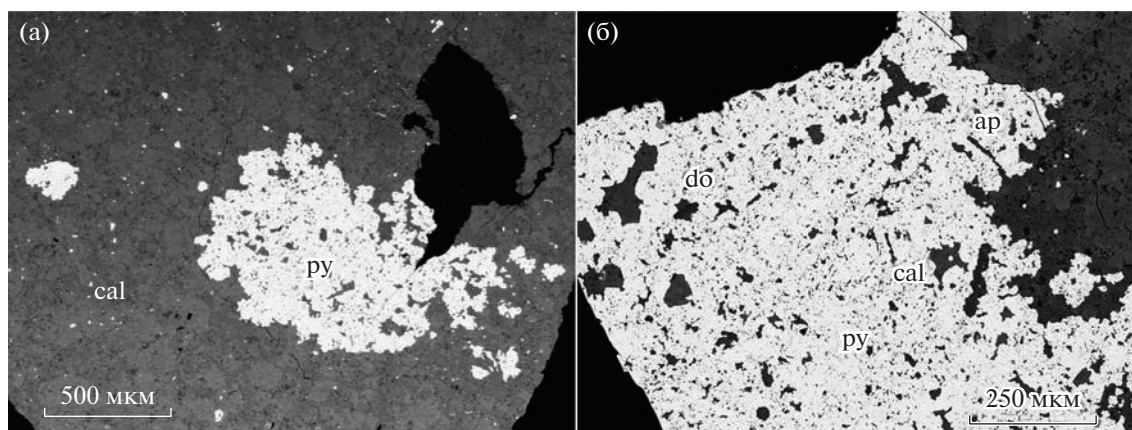


Рис. 2. Электронная микрофотография фрагмента апорадиолариевого известняка доломитов баженовской свиты с крупным выделением пирита. (а) общий вид; (б) укрупненное изображение пирита. py – пирит; cal – кальцит; do – доломит; ap – апатит.

Для определения U–Th/He-возраста фрагменты пирита размером 500–1000 мкм помещались в кварцевую ампулу, которая запаивалась в условиях вакуума (10^{-3} торр). Концентрация радиогенного гелия определялась на магнито-секторном масс-спектрометрическом комплексе МСУ-Г-01-М в ИГГД РАН. Содержание U и Th измерялось методом изотопного разбавления с использованием комбинированного трассера ^{230}Th – ^{235}U . Соотношения изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ измерялись в ГЕОХИ РАН на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ELEMENT XR [7]. Пустые кварцевые ампулы использовались для определения фоновых концентраций урана, тория и гелия (холостой опыт). Апатит Дуранго – международный стандарт для U–Th/He-метода – использовался для мониторинга качества аналитических данных. Расчет U–Th/He-возраста выполнялся в программе IsoplotR [13].

Результаты. В общей сложности нами было изучено шесть фрагментов пирита из образца керна скважины Тун28 с глубины 2725 м. Для всех зерен большая часть гелия (>90%) выделилась при температуре >400°C, что указывает на связь гелия с кристаллической решеткой пирита. Содержание гелия в пирите варьирует в диапазоне $(3.6–6.9) \times 10^{-6}$ см³/г; концентрация урана 0.24–0.58 мкг/г. Th/U лежит в диапазоне от 0.6 до 0.7 (табл. 1).

Рассчитанное значение U–Th/He-возраста соответствует верхнему мелу (сантон-сеноманские ярусы). Изохронное значение U–Th/He-возраста пирита 90 ± 8 млн лет (рис. 3), существенно моложе, чем возраст баженовской свиты (~150–143 млн лет).

Существует два основных фактора, которые могли бы привести к омоложению U–Th/He-возраста: (а) потери гелия; (б) привнос урана, тория.

Таблица 1. Содержание ^4He , U, Th и U–Th/He-возраст пирита из скважины Тун28, баженовская свита, Западная-Сибирь

обр.	ID	Навеска, мг	He, 10^{10} ат	1σ	U, 10^{10} ат	1σ	Th, 10^{10} ат	1σ	Th/U	U–Th/He, млн лет	$\pm (2\sigma)$
1	1008	2.56	42.8	0.6	299	4	219.4	2.7	0.7	95	3
2	1014	2.03	36.0	0.4	295	5	183.3	2.5	0.6	83	3
3	1023	4.16	73.7	0.4	607	14	420	9	0.7	81	3
4	1026	4.46	80.9	0.4	637	16	392	38	0.6	86	4
5	1074	1.2	21.3	0.6	124.5	2.6	239	61	–	92	6
6	1077	3.7	66.8	0.7	434	7	278	10	0.7	104	4
7	обоб*	18.1	321.4	3	2397	48	1731	124	–	89	3
Qu	холостой опыт	28–56	1.1	0.4	1.3	1.2	6.0	4.4			

* Обобщенное (“pooled”) значение возраста [14]. ** Th/U-отношение в образце 5 не рассчитывалось из-за большой ошибки определения содержания тория в нем.

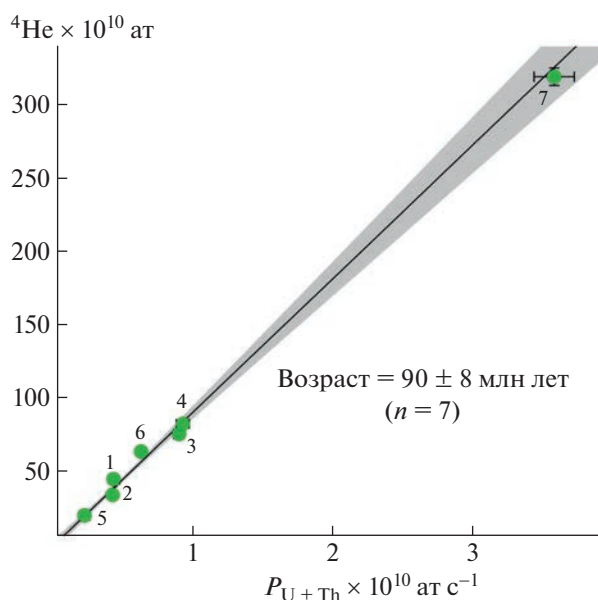


Рис. 3. U–Th/He-изохрона для эпигенетического пирита из баженовской свиты (скважина Тун28). Ошибки соответствуют 2σ . По оси абсцисс отложена современная скорость образования изотопа ${}^4\text{He}$ в образце [14].

Температура закрытия U–Th/He-изотопной системы в пирите оценивается как $>400^\circ\text{C}$ [6], что существенно выше, чем температура преобразования пород баженовской свиты. Косвенно, высокая сохранность радиогенного гелия в пирите подтверждается и результатами U–Th/He-датирования пирита из месторождения Узельга. Метаморфизм пренит-пумпеллитовой фации, проявленный в пределах этого месторождения, не привел к перезапуску U–Th/He-изотопной системы в пирите [8].

В пирите содержится достаточно много включений карбонатных минералов (рис. 2), которые также могут содержать примесь урана [15]. В случае, если размер этих включений больше 20 мкм, то в них может накапливаться радиогенный гелий. Также радиогенный гелий может быть имплантирован в такие включения. Сохранность гелия в карбонатных минералах существенно ниже, чем в пирите, поэтому существует вероятность его частичной потери. Однако полученные значения возраста характеризуются неплохой воспроизводимостью, несмотря на неоднородное распределение включений. Вероятно, подобные включения “капсулированы” оболочкой пирита от окружающей среды, поэтому потери гелия из них не происходит. Аналогичный механизм используют для объяснения высокой сохранности гелия в газовой-жидких включениях в пирите [16].

Пирит известен как отличный сорбент урана из водных растворов [17]. В случае, если пирит взаимодействовал с содержащими уран поровыми/грунтовыми водами, то его поверхность могла

сорбировать некоторое количество урана. Однако, так как для датирования были выбраны относительно крупные фрагменты пирита, то отношение их площади поверхности к объему незначительно. Учитывая, что отсутствует корреляция между содержанием урана и U–Th/He-возрастом образца, этот сценарий кажется маловероятным. Следовательно, полученное значение U–Th/He-возраста пирита отражает время его образования, соответствующее сантон-сеноманскому ярусу верхнего мела.

Для значений U–Th/He-возраста пирита наблюдается незначительная овердисперсия относительно аналитической ошибки, которая может отражать вклад минеральных включений, либо указывать на наличие разновозрастных генераций пирита и/или его длительное формирование.

Геологическая интерпретация результатов U–Th/He-датирования затруднена в связи с тем, что данных о связи образования этого пирита с каким-либо из этапов созревания и/или миграции углеводородов недостаточно. Можно лишь ограничиться общими соображениями о том, что мощность перекрывающих отложений пород баженовской свиты в пределах Фроловской мега-впадины к сантон-сеноманскому времени составляла порядка 1500–1800 м, что могло обеспечить нагрев толщи до температуры $60\text{--}100^\circ\text{C}$ [18, 19]. Такая температура соответствует начальной стадии метакатагенеза (МК1). Альтернативно образование пирита можно связать с тектонической активизацией, так как именно в посттуронское время в Западно-Сибирском бассейне начинает

формирование крупная Колтогорско-Уренгойская депрессия [20].

ВЫВОДЫ

На примере эпигенетического пирита из карбонатов баженовской свиты показана принципиальная возможность U–Th/He-датирования аутигенного пирита. Результаты U–Th/He-датирования эпигенетического пирита ($n = 6$) из отложений баженовской свиты в пределах Фроловской мегавпадины указывают на его формирование в сантон-сеноманское время (90 ± 8 млн лет) на 55–60 млн позже осадконакопления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность И.В. Панченко (ЗАО “МиМГО”) за предоставленные образцы и сопроводительную документацию и С.Ю. Лапшину (ГЕОХИ РАН) за помощь в проведении лабораторных исследований.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-77-10088 и госзадания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Страхов Н.М.* Основы Теории Литогенеза; Бушинский Г.И., Ред.; Издательство Академии наук СССР: Москва, 1960.
2. *Berner R.A.* Sedimentary Pyrite Formation: An Update // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1984. V. 48. № 4. P. 605–615. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90089-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90089-9)
3. *Leventhal J.S.* Carbon-Sulfur Plots to Show Diagenetic and Epigenetic Sulfidation in Sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1995. V. 59. № 6. P. 1207–1211. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00036-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00036-Y)
4. *Machel H.G., Krouse H.R., Sassen R.* Products and Distinguishing Criteria of Bacterial and Thermochemical Sulfate Reduction // *Appl. Geochemistry*. 1995. V. 10. № 4. P. 373–389. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00008-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00008-8)
5. *Hantschel T., Kauerauf A.I.* Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling; 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-72318-9>
6. *Якубович О.В., Гедз А.М., Викетьев И.В., Котов А.Б., Гороховский Б.М.* Миграция Радиогенного Гелия в Кристаллической Решетке Сульфидов и Возможности Их Изотопного Датирования // *Петрология*. 2019. V. 27. № 1. P. 1–22. <https://doi.org/10.1134/S0869590318050084>
7. *Yakubovich O., Vikentyev I., Ivanova E., Podolskaya M., Sobolev I., Tyukova E., Kotov A.* U–Th–He Geochronology of Pyrite from Alteration of the Au–Fe–Skarn Novogodnee-Monto Deposit (Polar Urals, Russia) – The Next Step in the Development of a New Approach for Direct Dating of Ore-Forming Processes // *Geosciences*. 2021. V. 11. № 10. P. 408. <https://doi.org/10.3390/geosciences11100408>
8. *Yakubovich O., Podolskaya M., Vikentyev I., Fokina E., Kotov A.* U–Th–He Geochronology of Pyrite from the Uzelga VMS Deposit (South Urals) – New Perspectives for Direct Dating of the Ore-Forming Processes // *Minerals*. 2020. V. 10. № 629. P. 1–20. <https://doi.org/10.3390/min10070629>
9. *Zanin Y.N., Eder V.G., Zamirailova A.G.* Composition and Formation Environments of the Upper Jurassic-Lower Cretaceous Black Shale Bazhenov Formation (the Central Part of the West Siberian Basin) // *Mar. Pet. Geol.* 2008. V. 25. № 3. P. 289–306. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2007.07.009>
10. *Эдер В.Г.* Пиритизация пород зон перехода черносланцевой толщи к вмещающим отложениям на примере баженовской свиты Западной Сибири // *Литология и полезные ископаемые*. 2020. № 3. С. 257–271. <https://doi.org/10.31857/s0024497x20030027>
11. *Idrisova E., Gabitov R., Karamov T., Voropaev A., Liu M.C., Bogdanovich N., Spasenyykh M.* Pyrite Morphology and $\Delta 34S$ as Indicators of Deposition Environment in Organic-Rich Shales // *Geosci*. 2021. V. 11. № 9. <https://doi.org/10.3390/geosciences11090355>
12. *Farley K.A., Wolf R.A., Silver L.T.* The Effects of Long Alpha-Stopping Distances on (U–Th)/He Ages // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. № 21. P. 4223–4229. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00193-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00193-7)
13. *Vermeesch P.* *IsoplotR*: A Free and Open Toolbox for Geochronology // *Geosci. Front.* 2018. V. 9. № 5. P. 1479–1493. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.04.001>
14. *Vermeesch P.* Three New Ways to Calculate Average (U–Th)/He Ages // *Chem. Geol.* 2008. V. 249. № 3–4. P. 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.01.027>
15. *Jahn B., Ming, Cuvellier H.* PbPb and UPb Geochronology of Carbonate Rocks: An Assessment // *Chem. Geol.* 1994. V. 115. № 1–2. P. 125–151. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90149-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90149-X)
16. *Burnard P.G., Polya D.A.* Importance of Mantle Derived Fluids during Granite Associated Hydrothermal Circulation: He and Ar Isotopes of Ore Minerals from Panasqueira // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. № 7. P. 1607–1615. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.008>
17. *Descostes M., Schlegel M.L., Eglizaud N., Descamps F., Miserque F., Simoni E.* Uptake of Uranium and Trace Elements in Pyrite (FeS₂) Suspensions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74. № 5. P. 1551–1562. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.12.004>
18. *Nieuwenhuis G., Lengyel T., Majorowicz J., Grobe M., Rosstron B., Unsworth M.J., Weides S.* Regional-Scale Geothermal Exploration Using Heterogeneous Industrial Temperature Data; a Case Study from the Western Canadian Sedimentary Basin // *Proc. World Geotherm. Congr.* 2015. № April, 1–5.
19. *Genter A., Giot D., Guillouf-frottier L., Calcagno P., Courtois N., Courrioux G., Dagallier A., Giraud-petelet E., Goyeneche O., Lieutenant N., Martelet G., Negrel P.,*

Rocher P., Serra H., Serrano O., Laplaige P. Low to Medium Temperature Geothermal Resources in the Limagne Basin (France) // *Proceeding World Geotherm. Congr.* 2005. № April, 24–29.

20. *Конторович В.А.* Мезозойско-Кайнозойская Тектоника и Нефтегазоносность Западной Сибири // *Геология и геофизика.* 2009. Т. 50. № 4. С. 461–474.

FIRST RESULTS OF U–Th/He DATING OF EPIGENETIC PYRITE FROM ROCKS OF THE BAZHENOV FORMATION, WESTERN SIBERIA

**O. V. Yakubovich^{a,b,#}, N. A. Vasilyeva^{a,b}, K. Yu. Vasilyeva^a, M. O. Anosova^c,
Correspondent Member of the RAS A. B. Kotov^b, M. M. Podolskaya^c, and B. M. Gorokhovskiy^b**

^a*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation*

^b*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation*

^c*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: olya.v.yakubovich@gmail.com*

U–Th/He method was applied to determine the age of epigenetic pyrite from the oil source rocks of the Bazhenov Formation, Western Siberia. Results indicate the possibility to date the post-sedimentation processes in a sedimentary basin by authigenic pyrite U–Th/He dating. The U–Th/He isochron age of pyrite ($n = 7$) from the dolomites of the Bazhenov Formation within the Frolovskaya megadepression is much younger than the age of sedimentation and corresponds to the Santonian–Cenomanian stages of the Upper Cretaceous (90 ± 8 Ma).

Keywords: pyrite, Bazhenov formation, Western Siberia, U–Th/He dating, basin analysis