

МУЛЬТИИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ МЕЗОАРХЕЙСКИХ КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАРЕЛЬСКОГО КРАТОНА: ЗНАЧИМОСТЬ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИСТОЧНИКОВ СЕРЫ, БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ГЕНЕЗИСА МЕСТОРОЖДЕНИЙ

С.В. Высоцкий¹, Т.А. Веливецкая¹, А.В. Игнатъев¹, **Л.В. Кулешевич²**, А.И. Слабунов²

¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, Россия

²Институт геологии КарНЦ, 185910, Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11, Россия

В данном исследовании мы показываем, что большинство сульфидов в изученных месторождениях Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса Карельского кратона Фенноскандинавского щита имеют ненулевые значения $\Delta^{33}\text{S}$. Это указывает на различные пропорции сульфата в морской воде и элементарной серы, образовавшихся в результате УФ-фотолиза, и включенных в руды. Наши результаты показывают, что систематика изотопов серы сульфидов в основном отражает смешение между масснезависимо фракционированными резервуарами серы с положительным и отрицательным $\Delta^{33}\text{S}$. Пирит обеднен изотопом ^{34}S , что было интерпретировано как свидетельство микробного восстановления сульфата. Вариации положительных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ месторождения Лекса и общая тенденция увеличения содержания $\Delta^{33}\text{S}$ со стратиграфической высотой в отдельных скважинах, скорее всего, отражают изменение температуры и перемешивание флюидов на протяжении жизни гидротермальной системы. Присутствие сульфидов со значительными отрицательными аномалиями $\Delta^{33}\text{S}$ предполагает, что атмосферная сера и сульфат морской воды, а не вулканическая сера, были доминирующим источником для минеральных систем изученных месторождений. Представленные здесь данные требуют, чтобы мезоархейская морская вода, по крайней мере локально, содержала сульфаты.

Изотопы серы, масснезависимое фракционирование, колчеданные месторождения, архей, Карельский кратон

MULTIPLE SULFUR ISOTOPE COMPOSITIONS IN MESOARCHEAN SULFIDE DEPOSITS OF THE KARELIAN CRATON: IMPLICATIONS FOR DETERMINING THE SULFUR SOURCE, BIOGEOCHEMICAL PROCESSES, AND DEPOSIT GENESIS

S.V. Vysotskiy, T.A. Velivetskaya, A.V. Ignatiev, **L.V. Kuleshevich**, A.I. Slabunov

In the present paper we demonstrate that most sulfides of the studied deposits of the Archean Sumozero–Kenezero greenstone belt within the Karelian Craton on the Fennoscandian Shield have nonzero $\Delta^{33}\text{S}$ values. This indicates that proportions of seawater sulfate and elemental sulfur in Mesoarchean included into the ores and resulting from UV photolysis, are different. Our results show that systematics of sulfur isotopes of sulfides generally reflects the mixing of mass-independently fractionated sulfur reservoirs with positive and negative $\Delta^{33}\text{S}$ values. Pyrite is depleted in ^{34}S isotope, which was interpreted as evidence for microbial sulfate reduction. Variations in the positive $\Delta^{33}\text{S}$ anomalies of the Leksa deposit and the general tendency for $\Delta^{33}\text{S}$ sulfide content to increase with stratigraphic levels in certain boreholes most likely reflect the change in temperature and the fluid mixing throughout the life of the hydrothermal system. The presence of sulfides with strongly negative $\Delta^{33}\text{S}$ anomalies suggests that atmospheric sulfur and seawater sulfate, rather than volcanic sulfur, were the prevailing source for mineral systems of the studied deposits. The presented data require the Mesoarchean seawater to contain sulfates at least locally.

Sulfur isotopes, mass-independent fractionation, massive sulfide deposits, Archean, Karelian Craton

ВВЕДЕНИЕ

Вулканогенно-осадочные колчеданные месторождения представляют собой скопления сульфидных минералов и являются важным источником Ag, Au, Cu, Pb и Zn [Barrie, Hannington, 1999; Allen, Weihed, 2002; Ross, Mercier-Langevin, 2014]. Колчеданные месторождения формировались на протяжении от архея до настоящего времени [Смирнов, 1976; Groves et al., 2005]. Считается, что они генетически связаны с подводной вулканической активностью и образуются при осаждении рудных минералов

из смеси холодной морской воды и восходящих горячих обогащенных металлами гидротермальных растворов (флюидов) на границе морская вода—порода или вблизи нее [Ohmoto, Rye, 1974, 1983; Смирнов, 1976; Solomon, Walshe, 1979; Lister, 1980; Ohmoto et al., 1983; Лисицын и др., 1992; Гринчук, 2000; и др.].

Богатые металлами флюиды, циркулирующие в рудно-магматических системах и формирующие колчеданные месторождения содержат значительные концентрации серы. В этих флюидах S существует в различных степенях окисления (от S^{2-} до S^{6+}) и фазах (минералы, жидкости и газы) и участвует во многих химических реакциях, что приводит к изотопному фракционированию между сосуществующими S-содержащими минералами и хорошо подходит для геохимических исследований [Гриненко, Гриненко, 1974; Гринчук, Леин, 1991; Butle et al., 1998; Seal, 2006; Schauble, 2008; и др.]. Изотопы S записывают ценную информацию об источнике вещества, участвовавшего в рудообразовании, а также о его физической и химической эволюции (например, об изменении pH, окислительно-восстановительного потенциала и температуры).

При формировании месторождений сера может поступать из разных источников — магматических и осадочных пород, атмосферы, морской воды. Представление о геохимических резервуарах, из которых поступает сера, и некоторых геохимических процессах может дать масс-зависимое фракционирование серы (MDF-S; отслеживается по изменению $\delta^{34}S$) [Herzig et al., 1998; Богданов и др., 2002; Леин и др., 2003; Bortnikov et al., 2003; Викентьев, 2004; и др.]. Однако одного $\delta^{34}S$ недостаточно для всесторонней характеристики динамических минеральных систем, в которых химические процессы, такие как растворение, осаждение, разложение жидкой фазы и окислительно-восстановительные реакции, являются изменяющимися параметрами, которые регулируют мобилизацию, перенос и осаждение металлов [Hutchison et al., 2020]. Часто бывает сложно выяснить, какой из этих конкурирующих процессов вызывает изотопную изменчивость.

Открытие и теоретическое понимание масс-независимого фракционирования (MIF-S) малораспространенных изотопов серы (^{33}S и ^{36}S) [Farquhar et al., 2000; Farquhar, Wing, 2003] предоставили новый инструмент для изучения процессов рудообразования и источников серы в архее. Это имеет важные последствия для понимания цикла серы в архее, происхождения различных микробных метаболизмов, химии гидротермальных и поверхностных вод [Bekker et al., 2009; Golding et al., 2011; Selvaraja et al., 2017].

Масс-независимое фракционирование серы (отслеживается по изменению $\Delta^{33}S$) является химически консервативным индикатором, представляющим отклонение от процессов масс-зависимого фракционирования. MIF-S — это метка, сообщающая молекулам серы, которые фотохимически взаимодействовали с УФ-лучами в атмосфере. До подъема содержания кислорода во время Великого кислородного события (GOE) около ~2.4 млрд лет сера с этой меткой накапливалась в осадочных породах [Farquhar et al., 2000]. Следовательно, MIF-S — это процесс, который происходит в атмосфере, но также является изотопной меткой, сохраненной в **единственном первичном резервуаре серы** — архейских супракрустальных породах, где фотолитическая сера концентрировалась и накапливалась в сульфидах и сульфатах.

На метку $\Delta^{33}S$ не влияют динамические геохимические процессы, ее можно только разбавить [Высоцкий и др., 2019a]. Таким образом, комбинация $\delta^{34}S$ и $\Delta^{33}S$ в минеральной системе позволяет нам различать как источники серы, так и меняющиеся химические параметры среды (например, pH, P , T , f_{O_2} , f_{S_2}). Это очень важно, поскольку отслеживание изменений химических параметров флюида, содержащего рудные металлы, является ключом к пониманию процессов, управляющих их осаждением [Ohmoto, 1986].

В этой статье мы обсуждаем процессы, которые повлияли на формирование мезоархейских (~2.9 млрд лет) колчеданных месторождений и зафиксированы мультиизотопными особенностями серы. Изученные месторождения расположены в архейском Сумозерско-Кенозерском зеленокаменном поясе Карельского кратона Фенноскандинавского щита [Куликов и др., 2017]. Месторождения слабо переработаны наложенными тектоническими и метаморфическими процессами: степень их метаморфизма не превышает зеленосланцевой фации [Кулешевич, 1992]. В некоторых из них хорошо сохранились первичные текстуры и, вероятно, реликты первичной биоты [Высоцкий и др., 2019б].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Геологическое положение месторождений

Рассматриваемые вулканогенно-осадочные колчеданные месторождения и рудопроявления находятся в Каменноозерской структуре архейского Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса, который расположен в юго-восточной части Карельского кратона (рис. 1, а). Именно здесь, в пределах Водлозерского террейна, известны наиболее древние (3.1—2.9 млрд лет) зеленокаменные комплексы [Слабунов и др., 2006; Куликов и др., 2017]. Сумозерско-Кенозерский пояс относится к числу наиболее крупных структур этого класса: простирается на ~400 км при ширине до 50 км [Puchtel et al., 1999; Кулешевич и др., 2005; Слабунов и др., 2006; Ранний докембрий..., 2006]. Этот пояс представляет собой систему тектонических пластин (см. рис. 1, б), сложенных относительно слабометаморфизованными

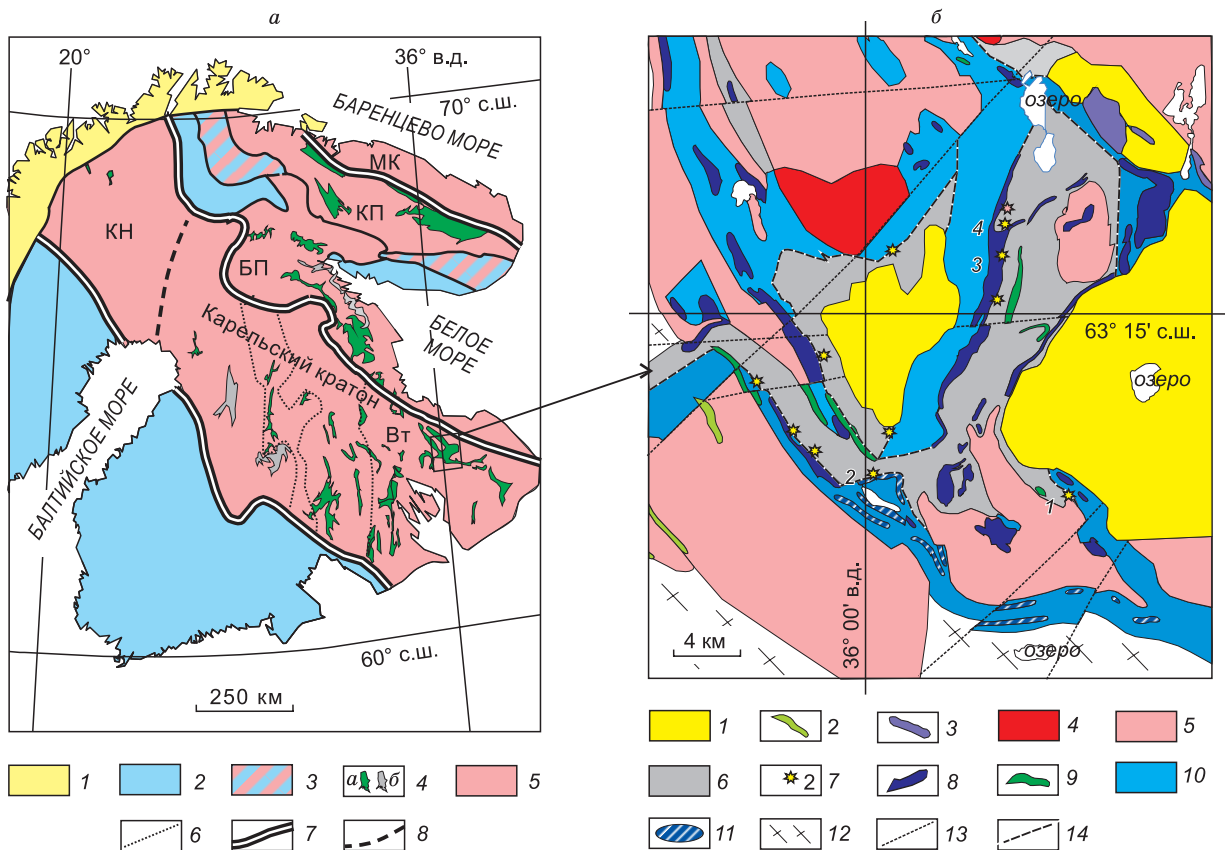


Рис. 1. Сумозерско-Кенозерский архейский зеленокаменный пояс в структуре Фенноскандинавского щита (а) и строение Каменноозерской структуры Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса (б), составлено с использованием данных [Кулешевич, 1992; Puchtel et al., 1999; Кулешевич и др., 2005; Слабунов и др., 2006, 2021; Hölttä et al., 2014; Balagansky et al., 2015; Куликов и др., 2017] с изменениями и дополнениями.

а — схема тектонического районирования Фенноскандинавского щита (МК — Мурманский кратон, КН — кратон Норрботтен; БП — Беломорская провинция; КП — Кольская провинция) и расположение Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса: 1 — байкалиты и каледониды; 2 — палеопротерозойская ювенильная кора; 3 — палеопротерозойская ювенильная и архейская кора; 4 — архейские зеленокаменные (а) и парагнейсовые (б) пояса; 5 — архейская кора; 6 — границы террейнов Карельского кратона (Вт — Водлозерский террейн); 7 — границы палеопротерозойских орогенов; 8 — предполагаемая граница между кратонами Карельский и Норрботтен.

б — схема геологического строения Каменноозерской зеленокаменной структуры и расположение изученных месторождений. 1—3 — палеопротерозой: 1 — андезитобазальты, 2 — габбро, 3 — мафит-ультрамафиты; 4—11 — архей: 4 — микроклиновые граниты, 5 — диориты, гранодиориты, тоналиты, 6 — мезоархейские осадочно-вулканогенные толщи, вулканиты БАРОД и адакитовой серии; 7 — месторождения колчеданов (цифрами 1—4 обозначены рассматриваемые в статье: 1 — Лекса, 2 — Золотые Пороги, 3 — Центрально-Вожминское, 4 — Северо-Вожминское), 8 — ультрамафиты, 9 — габбро, 10 — мезоархейские толеитовые базальты, 11 — мезоархейские коматииты, 12 — гранитогнейсы нерасчлененные; 13 — разломы; 14 — тектонические границы.

вулканогенными, вулканогенно-осадочными и интрузивными образованиями, надвинутыми на тоналит-трондьемит-гранодиоритовые (ТТГ) гранитогнейсы, и частично перекрытых породами палеопротерозоя [Кулешевич и др., 2005]. В строении Каменноозерской структуры (см. рис. 1, б) выделяют две тектонически совмещенные толщи [Puchtel et al., 1999]. Нижняя (базальт-коматиитовая) представлена преимущественно метаморфизованными толеитовыми базальтами, часто миндалекаменными и подушечными, с редкими потоками коматиитов, где сохраняются спинифекс-структуры и к которым приурочены сульфидные медно-никелевые руды. В толще встречаются прослои углеродсодержащих сланцев, хемогенных кварцитов, карбонат-кварц-серицитовых сланцев. Верхняя базальт-андезит-риолит-дацитовая (БАРОД) толща сложена метаморфизованными туфогенно-осадочными породами и лавами риолитов, дацитов, андезитов, андезитобазальтов, обычны также metabазальты с подушечной текстурой, встречаются прослои углеродсодержащих сланцев, а также субвулканические тела риолитов адакитовой серии. Характерной составляющей верхней толщи являются горизонты колчеданных руд, послужившие объектом исследования (см. рис. 1, б).

На основании геохимических особенностей вулканитов предполагается, что рассмотренные толщи зеленокаменного пояса сформировались в разных геодинамических обстановках [Puchtel et al., 1999]. Базальт-коматиитовая (нижняя) последовательность образовалась в океанических условиях и трактуется как фрагмент океанического плато с возрастом ~2.9 млрд лет: Sm-Nd изохронный возраст оценивается в 2916 ± 117 млн лет, а $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для метабазальтов — 2892 ± 130 млн лет [Puchtel et al., 1999].

Формирование кислых вулканитов БАРД и адакитовой серий верхней толщи связывается с субдукционными процессами в островодужной обстановке. Время становления риолитов БАРД и адакитовой серий соответственно оценивается (U-Pb TIMS по цирконам) в 2875 ± 2 и 2876 ± 5 млн лет [Puchtel et al., 1999]. Колчеданные руды, так же как и углеродсодержащие осадки (сланцы), тесно связаны со среднекислыми островодужными вулканитами Каменноозерской структуры (см. рис. 1, б). Это позволяет предполагать, что их отложение происходило в подводных условиях задуговых бассейнов островодужной системы.

Особенностью изученного колчеданного оруденения является его стратиформный характер, постоянная ассоциация с островодужными осадочно-вулканогенными фациями, главным образом БАДР серии. Для оруденения типичны залежи пластообразной формы мощностью от нескольких сантиметров до первых десятков метров, залегающие на различных стратиграфических уровнях. В минеральном составе руд преобладают пирит и пирротин с небольшой примесью сульфидов цветных металлов [Рыбаков, 1987; Кулешевич, 1992; Металлогения..., 1999].

Краткая характеристика месторождений

В конце прошлого века в Каменноозерской структуре разведочным бурением исследовано более 10 вулканогенно-осадочных сульфидных рудопоявлений и месторождений (см. рис. 1, б). На основании литологической классификации вмещающих пород [Barrie, Hannington, 1999; Franklin et al., 2005] мы их относим к бимодально-мафитовому типу вулканогенно-осадочных месторождений массивных сульфидных руд (VHMS). В вулканических породах этого типа месторождений преобладают базальтовые, андезитовые, кислые лавы и пирокластические породы. Обычно эти месторождения маркируют собой гидротермальные поля, связанные с островодужными вулканами и центрами задугового спрединга [Hannington et al., 2005].

Образцы для исследования взяты из керна скважин, пробуренных в четырех месторождениях — Лекса, Золотые Пороги, Центрально-Вожминское и Северо-Вожминское (см. рис. 1, б). Изученные месторождения образовались в подводных условиях, на разных расстояниях от зон активной гидротермальной вентиляции.

Месторождение Лекса расположено в толще кварц-альбит-серицитовых и углеродсодержащих сланцев. Мафические лавы при бурении не обнаружены. Толща слабо дислоцирована и метаморфизована в условиях зеленосланцевой фации. Колчеданные руды образуют две линзовидные залежи мощностью до 50 м с содержанием сульфидов 30—70 %.

Руды месторождения Лекса встречаются в виде пиритовых пластов с вкрапленно-полосчатыми, массивными и рассеянно-полосчатыми текстурами [Кулешевич 1992]. В них преобладает пирит (гораздо реже пирротин или марказит), другие сульфидные минералы присутствуют в следовых количествах, концентрации полиметаллов на уровне фоновых значений. В рудах присутствуют первично-осадочные морфологические формы сульфида железа — фрамбоиды, округлые глобулы, фрагменты корок или слоистых конкреций. Учитывая установленную зональность металлов во многих VHMS [Eldridge et al., 1983; Hannington et al., 1999; Goodfellow, McCutcheon, 2003], в месторождении Лекса скважины подсекли относительно низкотемпературные фации сульфидных руд, удаленные от зоны активной гидротермальной вентиляции.

В строении **месторождения Золотые Пороги** участвуют три толщи. Нижняя сложена базальтами, коматиитами, туфами, хлоритовыми и хлорит-талк-карбонатными сланцами по ним. Средняя представлена вулканогенно-осадочными породами кислого—среднего состава, углеродсодержащими сланцами, кварцитами, колчеданными рудами. Верхняя толща состоит из андезитобазальтов, базальтов, туфов и сланцев по ним.

На месторождении Золотые Пороги колчеданные руды локализируются в толще, представленной углеродсодержащим сланцами и кварцитами [Кулешевич, 1992]. Руды образуют пластовые залежи мощностью от 5 до 50 м. Содержание сульфидов в рудах составляет 30—80 %, для них характерны полосчатые, вкрапленно-полосчатые, массивные и вкрапленно-прожилковые текстуры. Минеральный состав руд представлен преимущественно пиритом, реже встречаются пирротин (5—10 %), халькопирит и сфалерит (до 2—3 %), арсенопирит (в зонах наложенной As-Sb-минерализации до 3—5 %), тетраэдрит и другие Sb-минералы. Содержания полиметаллов в рудах (Ni, Co, As, Sb) незначительны, хотя и боль-

ше, чем в месторождении Лекса. Вероятно, изученные руды месторождения Золотые Пороги образовались при более высокой температуре и ближе к зоне вентиляции.

Центрально-Вожминское месторождение приурочено к линзе углеродсодержащих и альбит-кварц-серицит-хлоритовых сланцев, зажатых между серпентинитами — западной и восточной частями Вожминского ультрабазитового массива [Кулешевич, 1992; Кулешевич, Белашев, 1998]. Колчеданы представлены богатыми, вкрапленными и тонко-вкрапленными массивными и полосчатыми рудами (см. доп. материалы 1. <https://sibran.ru/upload/medialibrary/7be/7be1ac33069a7077d2237da371eee4ab.pdf>). Мощность отдельных прослоев колеблется от нескольких метров до 100 м. В рудах наблюдается хорошая сохранность слоистых текстур. Минеральный состав руд преимущественно пиритовый или пирротин-пиритовый, в незначительном количестве встречаются сфалерит, халькопирит, реже галенит (в единичных зернах). Среднее содержание полиметаллов невысокое (%): Co~0.003, Ni~0.02, Cu~0.038, Zn~0.13.

На основе анализа структурной позиции месторождения, минерального парагенезиса и зональности металлов [Кулешевич, 1992; Кулешевич, Белашев, 1998] мы полагаем, что месторождение Центрально-Вожминское образовалось в рифтовой долине недалеко от зоны гидротермальной вентиляции.

Северо-Вожминское месторождение расположено севернее Каменноозерского ультрабазитового массива и приурочено к разрывному нарушению северо-восточного простирания, секущему вмещающие толщи, представленные хлорит-серицитовыми сланцами. Рудная залежь прослежена по простиранию на расстояние 800 м, по падению на 400 м (угол 65°), ее мощность колеблется от 5 до 30 м. Рудное тело зональное: в верхней части залежи руды имеют массивный и брекчиевидный облик, в нижних и удаленных горизонтах — прожилково-вкрапленные и вкрапленно-полосчатые текстуры, субсогласные со слоистостью вмещающей толщи. Массивные сульфиды представляют собой компактные мелкозернистые агрегаты сросшихся сульфидных минералов с нерегулярными границами зерен (см. дополнительные материалы 2, <https://sibran.ru/upload/medialibrary/dc5/dc51276abcb4cd6847564a120e3c54f.pdf>). Пирит образует кубические кристаллы, которые дробятся и цементируются халькопиритом и сфалеритом. Руды в центральной части залежи имеют сфалерит-халькопирит-пиритовый минеральный состав, содержат галенит, примесь арсенопирита, кобальтина, минералов висмута (висмут, висмутин), науманнит, Se-галенит, висмутин, Ag-золото, купроаурит, богдановичит [AgBiSe₂-AgBi(Se, S)₂], вейбуллит Pb₆Bi₈(Se, S)₁₈, тетраэдрит и акцессорные минералы, в том числе касситерит, монацит, ксенотим, подчеркивающие связь с кислым магматизмом. Содержание полиметаллов здесь наиболее высокое (Cu_{Av} ~1.21 %, Zn_{Av} ~4.36 %, Co_{Av} ~0.07 %, Ag_{max} ~167.1 г/т). Анализ структурной позиции месторождения, минеральные парагенезисы и зональность металлов [Кулешевич, 1992; Кулешевич, Белашев, 1998] свидетельствуют, что месторождение Северо-Вожминское формировалось, вероятно, в рифтовой долине в зоне активной гидротермальной вентиляции.

Методы исследования

Анализы минералов выполнены в лаборатории рентгеновских методов Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН на электронном микроанализаторе JEOL JXA 8100 (Япония) с тремя волновыми спектрометрами и ЭДС спектрометром INCA (Англия) с разрешением 137 эВ на линии MnK_α при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 1·10⁻⁸ А. При точечном изучении минералов анализируемый объем материала составляет от 1 до 3 мкм. Электронные изображения получали в режиме сканирования отраженных электронов. В качестве стандартов использовались чистые металлы, стекла и минералы, проанализированные другими методами, а также набор стандартов МАС. В расчетах общее Fe эквивалентно Fe⁺².

Изображения минералов и предполагаемых микрофоссилий получены в лаборатории микро- и наноисследований Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе TESCAN LYRA 3 XMH (катод Шоттки) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford AZtec Energy.

Анализы изотопов серы выполнены в лаборатории стабильных изотопов Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН локальным лазерным методом [Ignatiev et al., 2018]. Соотношение изотопов серы измеряли на массах 127 (³²SF₅⁺), 128 (³³SF₅⁺), 129 (³⁴SF₅⁺) в трехлучевом режиме на масс-спектрометре MAT-253. Результаты измерений δ³³S_{изм} (‰) и δ³⁴S_{изм} (‰) приведены относительно международного стандарта VCDT. Точность определения δ³⁴S ± 0.20 ‰ (1σ), δ³³S ± 0.15 ‰ (1σ) и Δ³³S выполнено с ошибкой не более ± 0.05 ‰ во включениях сульфидов с пространственным разрешением около 100 мкм. Изотопные отношения в образцах были измерены относительно эталонного газа SF₆, откалиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-123. Воспроизводимость результатов (1σ) в повторных анализах международного стандарта IAEA-S-1 составила 0.15 и 0.02 ‰ для δ³⁴S и Δ³³S соответственно, с кратером абляции 100 мкм в поперечнике и 40 мкм в глубину.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Особенности сульфидной минерализации

Доминирующим сульфидным рудным минералом в изученных месторождениях является пирит или пирротин. Следующие наиболее распространенные рудные минералы — халькопирит, галенит и сфалерит — наблюдаются в различных количествах, но нигде они не встречаются в концентрациях, которые превышают содержание сульфида железа. Их максимальные концентрации обнаружены в месторождениях Северо-Вожминское и Центрально-Вожминское.

Парагенезисы рудных минералов описываемых месторождений [Кулешевич 1992, 2005; и др.] согласуются с общепринятой схемой зональности руд VHMS, которая связана с изменением температуры флюида [Galley et al., 2007].

Для слабодислоцированных руд характерны глобулярные агрегаты сульфидов и оолитовые стяжения из тонкопластинчатых кристаллов марказита и пирита. Нами обнаружены две основные ассоциации гидротермально-осадочного сульфида железа: сингенетические пирит-марказитовые конкреции и корки, которые, как считается, образуются на границе раздела осадок—вода, и диагенетический пирит, формирующийся ниже этого раздела в осадке.

Сингенетическая ассоциация представлена колломорфными агрегатами (корками), глобулярными и оолитовыми стяжениями (конкрециями). Морфологически они представляют собой округлые, овальные, эллипсоидальные стяжения, иногда с ясно выраженной концентрической зональностью (рис. 2). Эта зональность образована чередованием слоев массивного и тонкопластинчатого сульфида железа. Кристаллы цементируются смесью хлорита (шамозит), серицита (мусковит) и кварца, иногда с примесью углерода. Небольшие оолиты не имеют зональности и целиком сложены тонкопластинчатыми и игольчатыми кристаллами. По данным рентгеноструктурного анализа, в конкрециях и корках присутствуют пирит и марказит.

Диагенетическая ассоциация представлена фрамбоидальным пиритом и небольшими идиоморфными микрокристаллами пирита.

Идиоморфный пирит образует россыпь единичных мелких изометричных кристаллов, небольшие сростки и прослойки во вмещающих породах (рис. 3, а—в).

Фрамбоидальный пирит слагает относительно компактные, плотноупакованные агрегаты (50—200 мкм и более, см. рис. 3, б, в), состоящие из небольших изометричных, приблизительно равных по форме и размеру (2—3 мкм) микрокристаллов. В поперечном срезе они представляют собой пиритовые оболочки диаметром от 1—2 до 10 мкм, редко больше, округлой и субсферической формы (см. рис. 3, г, е, ж). Оболочки толстоственные с зубчатой скульптурой (см. рис. 3, г, е), иногда с трубчатым строением (см. рис. 3, д). Встречаются как одиночные формы, так и скопления (см. рис. 3). Они различаются по форме, размеру и положению от индивидуума к индивидууму. По данным микрозондового анализа, ядро внутри оболочек выполнено силикатными минералами — кварцем, хлоритом (шамозит), мусковитом или их смесью.

Исторически к таким структурам применяется термин «минерализованные бактерии». Эти структуры были интерпретированы как пиритизированные бактериальные колонии или остатки примитивных форм жизни [Ramdohr, 1958; Schidlowski, 1965; Saager, 1970; Russell, Hall, 2006; Schopf et al., 2018]. В нашем случае некоторые микрообразования морфологически можно сравнить с силикатными трубчатыми структурами, описанными в мезоархейских силицитах [Медведев и др., 2014].

Геохимия изотопов серы

Всего было проведено более 150 определений изотопного состава серы на $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидных минералах из месторождений Лекса, Золотые Пороги, Центрально-Вожминское и Северо-Вожминское. Эти данные представлены на рис. 4. Текстура сульфидов и связанные с ними вариации изотопов S в отдельных образцах приведены в таблице. Разница между измеренными значениями $\delta^{33}\text{S}$ и ожидаемыми значениями, рассчитанными на основе $\delta^{34}\text{S}$, представлена в форме $\Delta^{33}\text{S}$, которая рассчитывалась по формуле:

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - (1000 \cdot ((1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{0.515} - 1)).$$

Среди изученных месторождений есть два типа (см. таблицу). Один из них (месторождения Лекса) характеризуется переменными значениями $\delta^{34}\text{S}$ (от -10.2 до $+27.5$) и положительными значениями $\Delta^{33}\text{S}$ (до $+2.64$ ‰). Положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ означают, что среди источников сульфидной серы присутствовал резервуар фотохимической элементарной серы (см. рис. 4).

Самый широкий диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ был измерен для конкреций и корок месторождения Лекса (см. рис. 4, а). Локальным лазерным методом установлено, что значения $\delta^{34}\text{S}$ в пределах одной корки

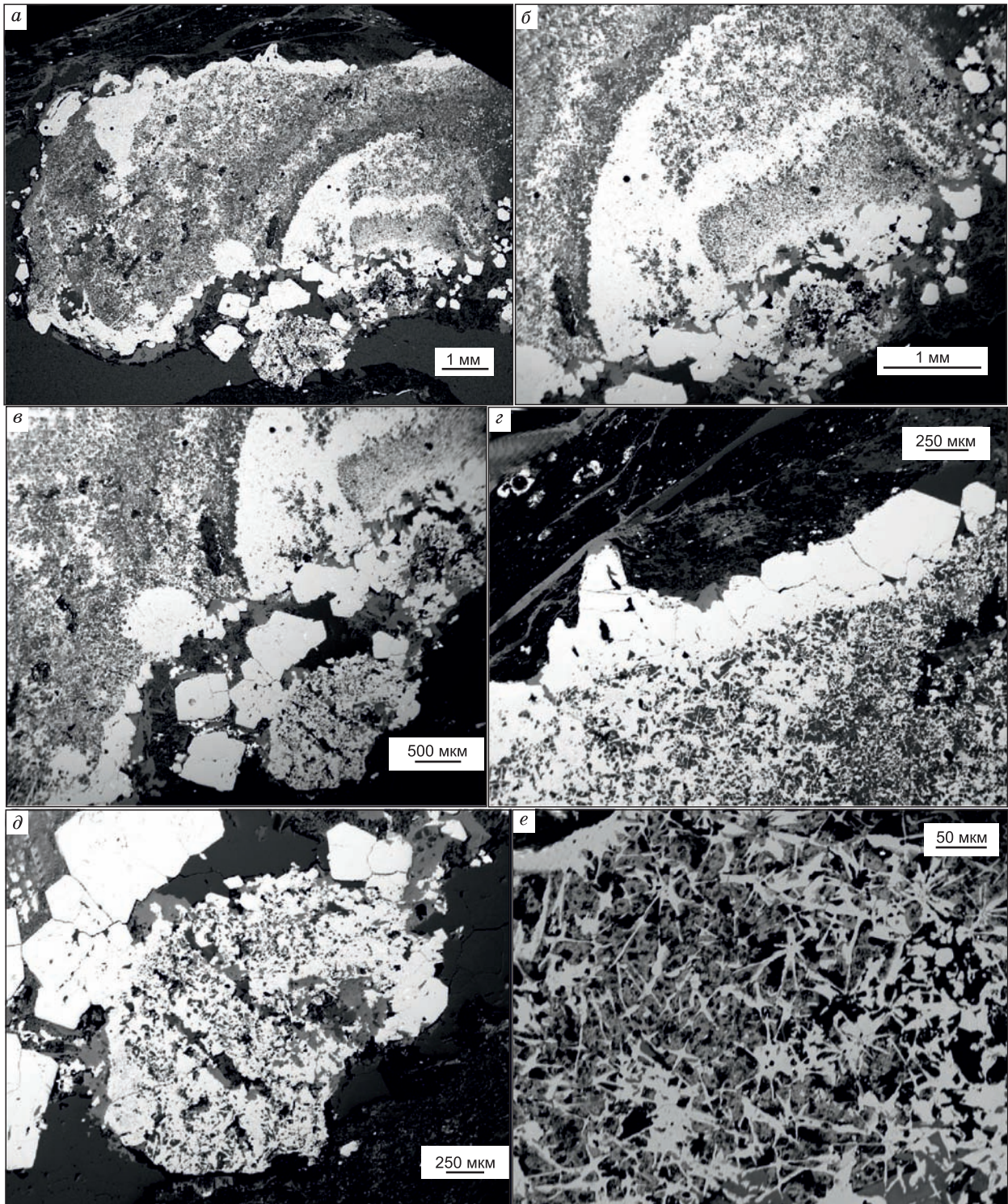


Рис. 2. BSE изображения концентрически-слоистой сульфидной корки (почки), богатой силикатными включениями, окаймленной короной из массивных идиоморфных кристаллов пирита.

Образец С1-75 из месторождения Лекса. Корка сложена сочетанием двух видов сульфида железа: *a* — массивные прослой, сложенные мелкими игольчатыми, пластинчатыми и идиоморфными кристаллами, сцементированными тонкозернистой пористой сульфидной массой (*б–г*); *б* — пористые прослой состоят из сетки игольчатых, коробчатых и пластинчатых кристаллов в матрице из силикатов и углеродистого материала (*д, е*).

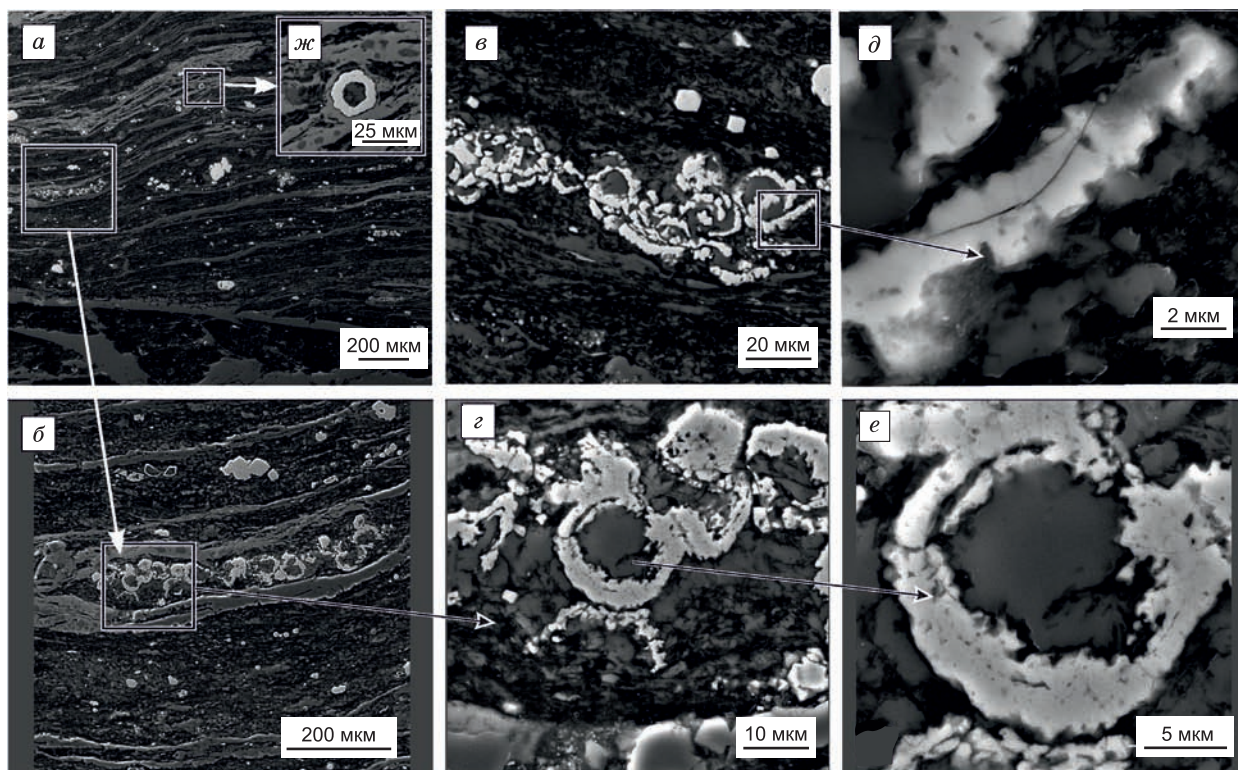


Рис. 3. Типы диагенетического сульфида железа в углеродсодержащем сланце.

Полированный аншлиф, обр. С1-75, месторождение Лекса. *a* — вмещающая порода, сложенная тонкими слоями кварца, хлорита (шамозита), мусковита и углеродистого вещества. Он содержит фрамбонды и идиоморфные кристаллы пирита (*б–ж*). В некоторых случаях можно предположить, что отдельные фрагменты фрамбондов имеют трубчатую структуру (*д*).

или конкреции могут изменяться в диапазоне от -9.8 до $+27.5$ ‰ (см. таблицу), а изотопный состав серы из прослоев пирита легче, чем из марказитовых. Такой диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ можно рассматривать как результат жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Кроме того, в зональных конкрециях и корках периодически то появляется, то исчезает слабый сигнал аномалии $\delta^{33}\text{S}$ ($\Delta^{33}\text{S} \approx 0.4$ ‰). Исчезновение аномалии также может быть результатом биогенной сульфатредукции.

В отличие от конкреций, идиоморфные кристаллы пирита демонстрируют узкие вариации $\delta^{34}\text{S}$ от 5.2 до 7.0 ‰. Исследование выявило аномально высокое содержание $\delta^{33}\text{S}$ с величиной $\Delta^{33}\text{S} = +2.64$ ‰, что указывает на тот факт, что эти сульфиды содержат серу, которая участвовала в фотохимических превращениях в бескислородной архейской атмосфере. Значения $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{33}\text{S}$, попадающие на линию масс-независимого фракционирования (MIF) с наклоном $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} \approx 1$ (так называемый архейский эталонный массив (ARA): [Ono et al., 2003; Kaufman et al., 2007; Philippot et al., 2012], свидетельствуют об участии серы, прошедшей цикл трансформации в этой атмосфере.

Второй тип имеет узкий диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ ($\sim 0 \pm 4$) и небольшие отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ ($\sim -0.5 \pm 0.25$). Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ означают, что в сульфидах присутствует фотохимическая сульфатная сера. Это месторождения Золотые Пороги, Северо- и Центрально-Вожминское.

Изотопный состав этих руд характеризуется устойчиво более тяжелым составом $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{33}\text{S}$ для пирита по сравнению с сосуществующими пирротинном, арсенопиритом и сфалеритом, при этом величина $\Delta^{33}\text{S}$ остается постоянной. Фигуративные точки отношения $\delta^{34}\text{S}/\delta^{33}\text{S}$, измеренные для минералов в одном образце, показывают линейную зависимость (см. рис. 4, б). Минералы разных образцов образуют разные тренды, субпараллельные тренду $y = 0.515x$, указывая на масс-зависимые условия фракционирования во время кристаллизации сульфидных минералов. Таким образом, хотя фракционирование изотопов серы в процессе образования минералов подчиняется закону масс-зависимого фракционирования, сама сера, участвующая в этом процессе, уже прошла преобразование в атмосфере и несет соответствующую метку. Количество такой «меченой» серы варьирует в разных образцах и на разных уровнях рудных тел, отражая динамику процесса гидротермального рудообразования.

Значения $\delta^{34}\text{S}$ для пирита на ~ 2.9 — 3.5 ‰ выше, чем для других сосуществующих сульфидов. При равновесном фракционировании это могло бы соответствовать температурному интервалу 70 — 100 °C

**Изотопный состав серы из мезоархейских вулканогенно-осадочных сульфидных месторождений
Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса Карельского кратона**

№ п/п	Номер скважины	Глубина от поверхности, м	Образец/ точка съемки	Тип породы и минеральная ассоциация	Анализируемый минерал	$\delta^{33}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$
						‰		
Месторождение Центрально-Вожминское								
Пласты колчеданов и черных сланцев среди ультрабазитов Вожминского массива								
1	C-38	56	C-38/3	Тонкозернистая вкрапленно-полосчатая колчеданная руда. Пирит глобулярный и тонкозернистый, пирротин тонкозернистый	Пирит, идиоморфные кристаллы	1.1	3.5	-0.64
2						0.6	2.5	-0.70
3					Пирротин, идиоморфные кристаллы	-1.0	-0.5	-0.71
4						-1.1	-0.7	-0.75
5	C-39	155	C-39/15	Полосчатая колчеданная руда в черных сланцах. Пирит конкреционный и мелкозернистый. В небольшом количестве присутствует пирротин	Пирит, идиоморфные кристаллы	0.7	1.7	-0.23
6						0.8	2.0	-0.29
7					Пирротин, идиоморфные кристаллы	-0.9	-1.1	-0.34
8					0.1	0.8	-0.28	
9	C-39	300	C-39/44	Тонкозернистая «матовая» колчеданная руда в черных сланцах. Пирит двух генераций — тонкозернистый и мелкозернистый в секущих прожилках совместно с пирротинном	Пирит, идиоморфный кристалл	1.7	4.2	-0.53
10					Пирротин, идиоморфный кристалл	0.0	0.9	-0.48
11					Сфалерит, ксеноморфный кристалл	0.0	0.9	-0.49
Месторождение Северо-Вожминское								
12	C-41	153	C-41/153	Колчеданно-полиметаллическая руда (сфалерит-пиритовая). Содержит примесь халькопирита и единичные зерна арсенопирита	Пирит, сплошная массивная руда	-0.8	-0.6	-0.46
13						-0.79	-0.64	-0.46
14						-1.6	-2.3	-0.42
15						-0.7	-0.45	-0.46
16						-1.03	-1.0	-0.51
17					-0.9	-0.79	-0.50	
18					Арсенопирит, идиоморфные кристаллы в сфалерите	-1.7	-2.4	-0.42
19						-1.6	-2.2	-0.47
20					Сфалерит, ксеноморфные кристаллы	-1.5	-2.0	-0.48
21						-2.6	-4.0	-0.50
22					-2.6	-4.1	-0.48	
23					-2.3	-3.6	-0.44	
24	C-70	240	C-70/25	Массивная богатая тонкозернистая пиритовая руда, участками с тонкослоистой текстурой	Пирит, идиоморфный кристалл	-1.2	-1.4	-0.54
25	C-70	245	C-70/30	Богатая разномзернистая слоистая пиритовая руда. Слойки участками деформированы. Пирит мелко- и среднезернистый.	»	-0.5	0.0	-0.46
Месторождение Золотые Пороги								
Богатые среднезернистые вкрапленно-полосчатые колчеданные руды вулканогенно-осадочного генезиса								
26	—	Обнажение	7241	Массивная пиритовая руда. Пирит образует кубические кристаллы, местами деформированные	Пирит, сплошная массивная руда	1.8	3.8	-0.17
27							1.8	4.1
28	C-604	82.8	3Z	Массивная пиритовая руда. Слоистый оолит (конкреция)	Пирит, ядро	-2.0	-1.9	-1.01
29			3A			-2.1	-1.9	-1.15
30			2Z		Марказит (?), слой 1	-0.5	1.5	-1.24
31			4Z			-0.3	1.6	-1.08
32			1 Z		Пирит, слой 2	-0.3	1.7	-1.17
33			5 Z			0.1	2.0	-0.99
34			6 Z		-0.1	1.7	-0.93	

№ п/п	Номер скважины	Глубина от поверхности, м	Образец/ точка съемки	Тип породы и минеральная ассоциация	Анализируемый минерал	$\delta^{33}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$
						‰		
35			1		Пирит, слой 3	-1.8	-1.8	-0.85
36			2			-2.2	-2.5	-0.95
37			3			-2.7	-3.0	-1.13
38			4A			-2.7	-3.4	-0.97
39			4			-2.6	-3.3	-0.87
40			5			-1.9	-2.1	-0.84
41			6			-1.5	-1.7	-0.63
42			6A			-1.9	-2.2	-0.73
43			6B			-1.7	-1.6	-0.84
44			6C		Марказит (?), слой 4	-0.4	0.6	-0.74
45			7			-0.4	0.9	-0.79
46			7 Z			0.4	3.1	-1.19
47			8			0.4	2.8	-1.05
48			9		Пирит, слой 5	-0.2	1.7	-1.11
49			10			0.3	2.4	-0.98
50			8 Z		Пирит, слой 6	-0.8	1.3	-1.45
51			11A			0.0	1.4	-0.71
52			12		Пирит, слой 7	-0.6	1.2	-1.25
53			13B		Пирит, слой 8	-0.4	1.2	-0.96
54			14		Пирит, слой 9	0.1	1.7	-0.76
55			9 Z			0.6	2.5	-0.67
56			10 Z		Пирит, слой 10	-0.1	1.4	-0.81
57			15A			0.1	1.7	-0.72
58			11 Z		Пирит, слой 11	0.4	1.3	-0.31
59			16			0.4	1.4	-0.28
60			12 Z			0.1	1.2	-0.57
61			13 Z		Пирит, слой 12	-0.2	1.4	-0.95
62			14 Z			-0.2	1.3	-0.84
63			C-604/82.8	Идиоморфные кристаллы	Пирит, идиоморфный кристалл	0.7	1.6	-0.09
64						1.0	2.7	-0.37
65						0.9	1.9	-0.11
66						0.9	2.3	-0.27
67						1.0	2.5	-0.29
68						0.9	2.0	-0.16
69	C1008	160.9	5	Неясно-слоистая конкреция 1	Пирит, ядро	-1.6	-2.2	-0.45
70			10		Пирит, слой 1	-5.4	-9.9	-0.35
71			9		Пирит, слой 1—2	-8.8	-16.2	-0.43
72			2		Пирит, слой 2	-3.8	-6.3	-0.52
73			3			-4.5	-7.4	-0.64
74			13			-4.9	-8.7	-0.42
75			7		Пирит, слой 2—3	-5.3	-9.8	-0.27
76			8		Пирит, слой 3	-5.5	-9.8	-0.47
77			1		Кайма, пирит	-6.4	-12.1	-0.2
78			11			-2.5	-4.4	-0.26
79			12			-4.7	-8.8	-0.22
80			16			1.7	3.8	-0.22
81			18			-7.2	-13.3	-0.41
82			19			0.2	1.1	-0.36

Продолжение таблицы

№ п/п	Номер скважины	Глубина от поверхности, м	Образец/точка съемки	Тип породы и минеральная ассоциация	Анализируемый минерал	$\delta^{33}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$
						‰		
83			4	Идиоморфные кристаллы	Пирит	-2.2	-3.5	-0.41
84			6			-2.2	-3.5	-0.37
85			14			-2.1	-3.3	-0.41
86			15			-2.1	-3.3	-0.38
87			17			-0.9	-1.4	-0.23
88			8	Неясно-слоистая конкреция 2	Пирит, ядро	-4.6	-7.9	-0.57
89			7		Пирит, слой 1	0.5	1.6	-0.36
90			9			-0.8	-0.6	-0.52
91			6		Пирит, слой 2	-5.7	-10.7	-0.21
92			5		Пирит, слой 3	-4.5	-8.2	-0.32
93			10			-8.1	-14.3	-0.77
94			12			-5.5	-10	-0.39
95			4		Пирит, слой 4	-3.3	-5.5	-0.43
96			11			-2.3	-3.5	-0.49
97			2			-3.1	-5.4	-0.30
98			1	Идиоморфные кристаллы	Пирит	-1.6	-2.4	-0.42
99			3			-2.9	-4.9	-0.40

Месторождение Лекса

Брекчированные колчеданные руды с мелкосреднезернистым пиритом и крупными пирит-марказитовыми конкрециями зонального строения

100	C1	50.7	C1-50.7	Густо вкрапленная колчеданная руда	Пирит, идиоморфные кристаллы	-0.64	-1.3	0.03
101						-0.09	-0.1	-0.04
102						-0.48	-0.9	-0.02
103						-0.59	-1.2	0.03
104						2.82	5.4	0.04
105	C1	54.6	C1-54.6	Переслаивание массивных и густо вкрапленных пиритовых руд	»	6.92	13.4	0.02
106						7.50	13.9	0.34
107						6.93	13.5	-0.02
108			—	Прожилок массивного пирита в во вкрапленной руде	Пирит	-1.65	-3.2	0.00
109						-1.54	-2.9	-0.05
110	C1	63	C1-63	Массивная пиритовая руда	Кристалл пирита	-0.52	-1.01	0.00
111	C-1	75	C1-75	Густо вкрапленная пиритовая руда.	Пиритовый слой	0.3	0.5	0.00
112				Слоистая пирит-марказитовая корка	»	-0.9	-1.8	0.00
113					»	1.5	3.0	-0.01
114					»	8.3	16.2	-0.01
115					Марказитовый слой	14.5	27.5	0.44
116					»	12.9	24.5	0.33
117					»	7.9	15.4	-0.01
118					Пиритовый слой	-3.4	-6.7	0.05
119				Гомогенный пиритовый овоид	Пирит	-4.8	-9.5	0.13
120					»	-4.8	-9.8	0.22
121					»	-5.1	-10.2	0.11
122				Небольшая пирит-марказитовая конкреция	Пирит-марказит	3.7	7.0	0.08
123					»	0.5	1.6	-0.3
124					Пирит	-3.7	-6.6	-0.27
125				Фрамбоид	»	-1.6	-4.8	0.84

№ п/п	Номер скважины	Глубина от поверхности, м	Образец/ точка съемки	Тип породы и минеральная ассоциация	Анализируемый минерал	$\delta^{33}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$
						‰		
126				Пирит второй генерации, ассоциирующий с кварцем и обрастающий корки и конкреции	Пирит, идиоморфные кристаллы	5.1	6.1	1.95
127						5.5	6.3	2.20
128						4.2	5.2	1.55
129						3.9	4.6	1.55
130						4.6	5.3	1.93
131						4.6	5.2	1.96
132						4.5	5.1	1.85
133						6.2	7.0	2.64
134						5.0	5.7	2.06
135						5.1	5.9	2.02
Пиритовая рудная брекчия								
136	Le3	56	1A	Небольшая ксеноморфная линза	Пирит	8.6	13.8	1.48
137			1B		»	7.7	12.6	1.28
138			2	Ксеноморфный кристалл	Пирит, ядро	4.1	7.6	0.25
139			4	»	Пирит	6.3	11.5	0.40
140			5	Несколько мелких микрокристаллов		7.2	13.8	0.12
141			6	Ксеноморфный кристалл	»	6.3	11.6	0.28
142			7	Агрегат мелких кристаллов		6.5	12.1	0.32
143			8	Ксеноморфный кристалл		5.5	10.2	0.28
144			9	Агрегат мелких кристаллов		6.5	12.0	0.35
145			10	Изометричное зональное срастание	Пирит, ядро	3.1	5.7	0.17
			11	нескольких кристаллов, похожее на	Пирит, ближе к краю	4.6	8.5	0.23
146			12	нодуль	Пирит, край	5.9	10.6	0.48
147			13			5.7	10.1	0.49
148			14			6.6	11.9	0.45
149			15	Идиоморфный кристалл	Пирит	6.4	11.9	0.28
150			16	Несколько мелких микрокристаллов	»	5.7	10.3	0.41
151			17	Идиоморфный кристалл	»	2.9	5.4	0.1
152			18	Сросток изометричных микрокристаллов	»	9.4	16.9	0.67
153			19	Изометричные микрокристаллы в карбонатной матрице	»	6.7	12.2	0.42

[Kajiwra, Krouse, 1971] и мусковит-хлоритовой фации эпигенезиса [Дритц, Косовская, 1991]. Однако минералогические термометры показывают, что сульфидные руды кристаллизовались в интервале температур 200—400 °С [Кулешевич, 1992; Кулешевич, Белашев, 1998]. Вероятно, это может быть просто первичный признак того, что сосуществующие сульфидные минералы не равновесны и осаждались при разных температурах из-за разной растворимости [Fouquet, 1997; Keith et al., 2014, 2016; и др.].

ОБСУЖДЕНИЕ

Изотопный состав серы сульфидов описанных отложений сильно различается как в керне скважин, так и в пределах шлифа (см. рис. 4, 5; таблицу). Это связано с изменением условий образования рудных минералов и отражает динамику процесса рудообразования. Мы выделили несколько вероятных сценариев поведения серы в зависимости от условий рудообразования. С одной стороны, это локальные сценарии, характерные для конкретных участков изученных месторождений. Однако они могут иметь и более широкое значение, если сульфиды образуются в сходных условиях на других месторождениях.

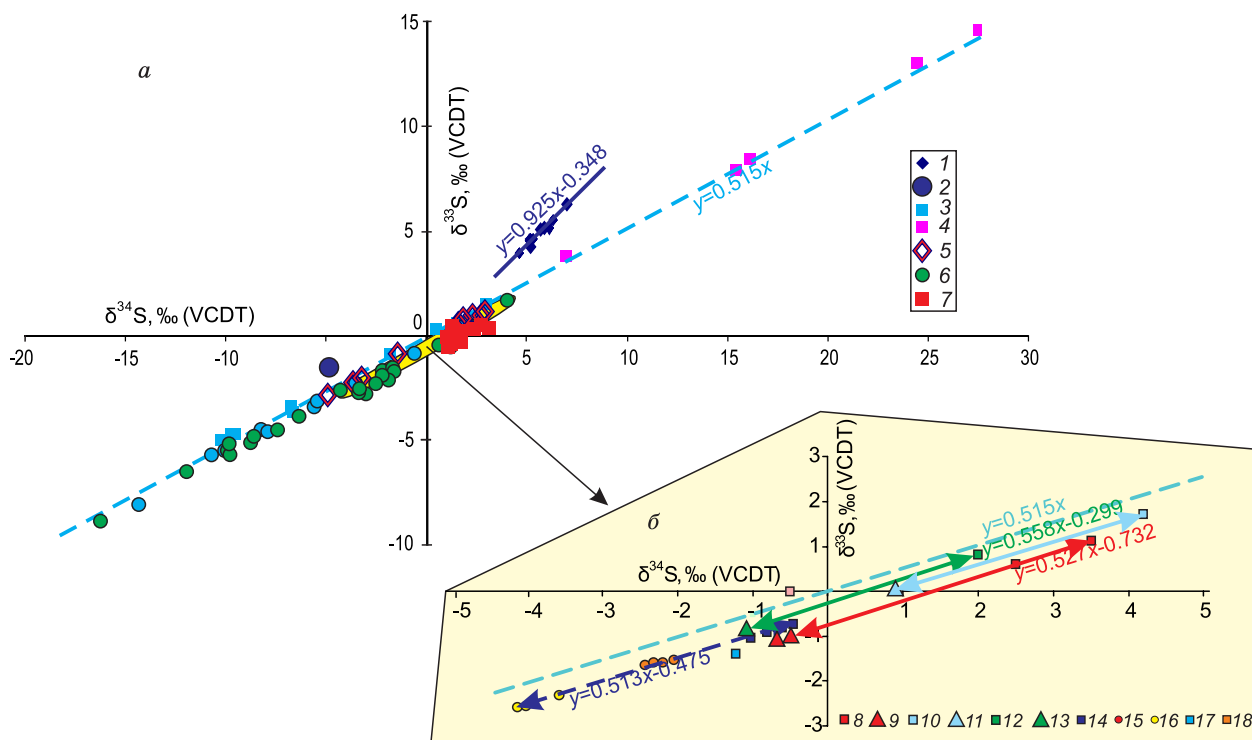


Рис. 4. Значения $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{33}\text{S}$ для сульфидов изученных месторождений: Лекса и Золотые Пороги (а) и Северо-Вожминское и Центрально-Вожминское (б).

а — месторождение Лекса: 1 — идиоморфные кристаллы, 2 — фрамбоиды, 3, 4 — слоистые конкреции и корки (3 — пиритовые, 4 — марказитовые слои); месторождение Золотые Пороги: 5 — идиоморфные кристаллы, 6, 7 — слоистые конкреции (6 — пиритовые, 7 — марказитовые слои). Все значения для конкреций практически полностью согласуются с трендом масс-зависимого фракционирования изотопов серы (голубая штриховая линия, тренд $y = 515x$), тогда как значения для идиоморфных кристаллов пирита, ассоциирующих с кварцем, формируют собственный тренд ($y = 0.925x - 0.318$). Для сравнения добавлено поле значений сульфидов месторождений Северо- и Центрально-Вожминское (желтое); б — на врезке соотношения изотопов серы в сульфидах Центрально-Вожминского и Северо-Вожминского месторождений. Центрально-Вожминское месторождение: обр. С-38/3 (8 — пирит, 9 — пирротин), обр. С-39/15 (10 — пирит, 11 — пирротин), обр. С-39/44 (12 — пирит, 13 — пирротин). Северо-Вожминское месторождение: обр. С-41/153 (14 — пирит, 15 — арсенопирит, 16 — сфалерит), обр. С-70/25 (17 — пирит), обр. С-70/30 (18 — пирит).

Различные минералы из одного образца соединены стрелками. Соотношения изотопов серы в сульфидах из одного образца образуют тренд, субпараллельный тренду масс-зависимого фракционирования и отстоящий от него на величину $\Delta^{33}\text{S}$, т. е. в процессе кристаллизации при изменении PT -параметров количество атмосферной серы на уровне образца практически не меняется. В то же время в образцах сульфидов из разных слоев одного месторождения наблюдаются значительные вариации $\Delta^{33}\text{S}$.

Первый сценарий (см. рис. 5, а) характеризуется переменными значениями $\delta^{34}\text{S}$ (от -10.2 до $+27.5$ ‰) и $\Delta^{33}\text{S}$ (от -0.27 до $+0.44$ ‰). К этому типу относятся пиритовые и пирит-марказитовые конкреции и корки месторождений Лекса и Золотые Пороги. Их кристаллизация происходила одновременно с образованием осадков из коллоидных растворов на границе морская вода—осадок. Они сформировались в среде осадконакопления, в которой преобладали обломочные частицы пелит-алевритового размера, и во время роста они захватили некоторое количество детрита (кварц, глинистые минералы — теперь метаморфизованные в шамозит и мусковит) и углеродистое вещество. Конкреции и корки имеют слоистую структуру чередования массивного пирита и сетчатого марказита в виде иголок и тонких пластинок с включениями шамозита, серицита и кварца. Периодическое измерение условий кристаллизации приводит к образованию либо пирита, либо марказита в растущей конкреции или корке, наращивая ее и создавая наблюдаемую слоистость. Расслоение отражает изменение физико-химических условий окружающей среды, в частности, pH морской воды. Из экспериментов известно, что пирит и марказит требуют разного pH для осаждения. Авторы работ [Murowchick, Barnes, 1986; Schoonen, Barnes, 1991a, b; Benning et al., 2000] рассчитали оптимальный pH для марказита от 4 до 5, что ниже, чем типичный для пирита. В то же время внутри углеродистых сланцев при взаимодействии осадка с поровой водой происходил рост микрокристаллов и фрамбоидов пирита — pH растворов внутри самого осадка сдвигался в сторону менее кислых, скорее нейтральных, значений.

Изучение матрицы углеродистых сланцев с помощью аналитических методов SEM и XEDS показало присутствие в ней минеральной ассоциации кварца, шамозита и мусковита, родственных минералам, составляющим силикатную матрицу доменов марказита в слоистых сульфидных образованиях. Шамозит и мусковит представляют собой минеральные фазы, образованные в восстановительных условиях, и во время их образования в окружающей среде преобладали нейтральные значения pH [Merino et al., 1989].

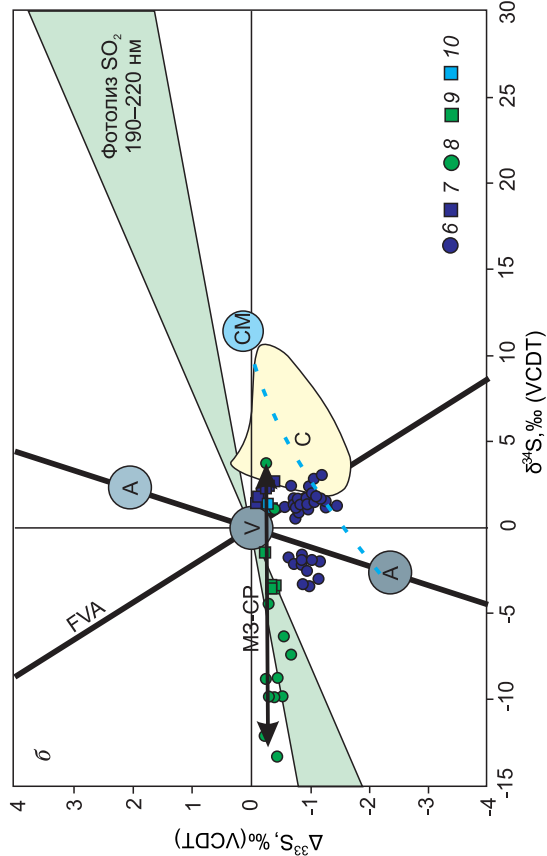
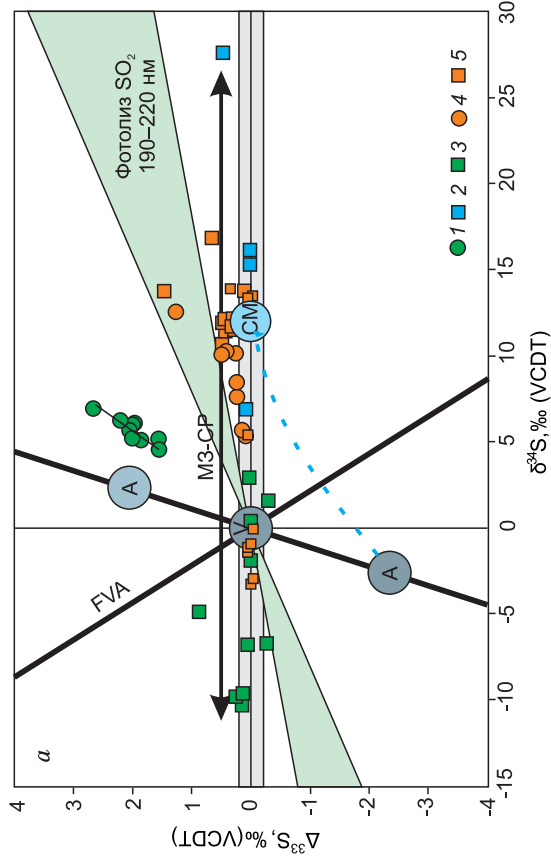
Переменный изотопный состав серы в пирит-марказитовых конкрециях и корках указывает на то, что в процессе их образования активно участвовали микроорганизмы [Shanks, 2001]. Подтверждением этому могут служить и находки предполагаемых пиритизированных микрофоссилий в углеродистом сланце (см. рис. 3). Вполне вероятно, что колебания pH, кроме создания условий для роста определенных минералов, регулировали и рост сульфатовосстанавливающих бактерий. Это предположение находит свое подтверждение по соотношению изотопов серы в конкрециях и корках — пиритовые прослои обладают более легким изотопным составом, чем марказитовые (см. рис. 5, а). Процесс биогенной сульфатредукции ассоциируется с фракционированием изотопов серы, магнитуа изотопного фракционирования может достигать 60—70 ‰ по отношению к сульфату морской воды [Canfield et al., 2010]. В нашем случае можно предположить, что деятельность сульфатредуцирующих бактерий была довольно активной, на что указывает не только магнитуа $\delta^{34}\text{S}$ (~37 ‰), но и нивелирование изотопной аномалии серы в корках и конкрециях ($\Delta^{33}\text{S}$ от 0.44 до 0). Сохранение первоначального сигнала масс-независимого фракционирования серы в осадочных сульфидах возможно при условии относительно слабой интенсивности биологического цикла серы. Это условие связано с предотвращением изотопной гомогенизации сульфидов, которое может иметь место в процессе биологического восстановления компонентов серы в морской воде [Halevy, 2013]. Таким образом, мы предполагаем, что биологическая сульфатредукция была существенной составляющей в процессе формирования мезоархейского колчеданного рудообразования.

Для второго сценария (см. рис. 5, а) характерен узкий диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ (4.6—7.0 ‰) и положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ (от 1.55 до +2.64 ‰). Этот сценарий реализуется только на месторождении Лекса для позднего пирита, образующего каймы вокруг конкреций и отдельные идиоморфные кристаллы. Положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ означают, что сера была получена из фотохимического резервуара элементарной серы. Здесь пирит кристаллизовался совместно с кварцем. Появление кварца свидетельствует о слабокислой среде, вызвавшей массовую кристаллизацию пирита, в составе которого большую роль играла атмосферная элементарная сера. Вероятно, это связано с поступлением большой порции горячих гидротермальных растворов в более холодный ил, на периферию гидротермального поля. Рудное тело перекрыто толщей сланцев (предположительно изначально кислых туфов), что указывает, вероятно, на активный эксплозивный вулканизм в этот период.

Третий сценарий поведения изотопов серы зафиксирован в рудах месторождения Золотые Пороги (см. рис. 5, б). Изменение соотношений изотопов серы в процессе кристаллизации пиритовых конкреций месторождения Золотые Пороги ясно показывает пульсационный характер поступления атмосферной серы в бассейн и его связь с кислым вулканизмом. В периоды ослабления вулканической деятельности происходил рост сульфидов с заметной долей легких изотопов серы [Philippot et al., 2012]. Точки составов серы пиритов в этом случае тяготеют к области смешения аэрозольного и вулканогенного сульфата вдоль линии AVA. При вспышках кислых эксплозий в атмосферу выбрасывалось большое количество твердых частиц, которые затрудняли проникновение ультрафиолетового излучения [Philippot et al., 2012]. В океан попадало больше серы с тяжелыми изотопами. Точки составов серы пиритов в этом случае образуют поле, вытянутое вдоль линии FVA (взрывные вулканические извержения). Это свидетельствует об использовании серы из трех источников (пулов) — сульфатов морской воды, аэрозольного и магматогенной серы. Начало поля находится на линии смешения сульфатов аэрозольного источника и морской воды, рядом с полями архейских баритов. В дальнейшем фигуративные точки составов пиритов смещаются в сторону поля вулканогенной серы. Вероятно, это отражает поступление большого количества серы в результате взрывной кислой эксплозии.

Четвертый сценарий связан с неограниченным резервуаром сульфата морской воды и, вероятно, отражает достаточно глубоководные условия. В этих процессах значительная часть серы, необходимой для образования сульфида, поступала из морской воды (открытой или поровой), где она находилась в виде сульфата (см. рис. 5, в).

Он реализуется в Центрально-Вожминском и Северо-Вожминском месторождениях, руды которых характеризуются узким диапазоном значений $\delta^{34}\text{S}$ (~ 0 ± 4 ‰) и отрицательными значениями $\Delta^{33}\text{S}$ (~ -0.5 ± 0.25 ‰). Если бы данные $\delta^{34}\text{S}$ рассматривались изолированно, прямая интерпретация позволила бы предположить для них чисто магматический источник серы [Huston et al., 2010]. Однако мультиизотопный анализ серы в сульфидах руд говорит о наличии аномальных соотношений $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ (см. рис. 5, в), указывающих на участие поверхностной серы в процессах рудообразования. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ означают, что во время образования сульфидов какая-то часть серы была получена в ре-



морской воды и аэрозольного источника, желтое поле — архейские сульфаты (бариты) [Müller et al., 2016]. Линия FVA интерпретируется как тренд экранированного фотолиза SO₂ при λ < 202 нм при взрывных кислых извержениях [Philippot et al., 2012, 2019; Müller et al., 2016]. Зеленое поле, обозначенное 190–220 нм, представляет ультрафиолетового излучения с длиной волны 190–220 нм (лампа Xe [Ono et al., 2013; Whitehill et al., 2015]).

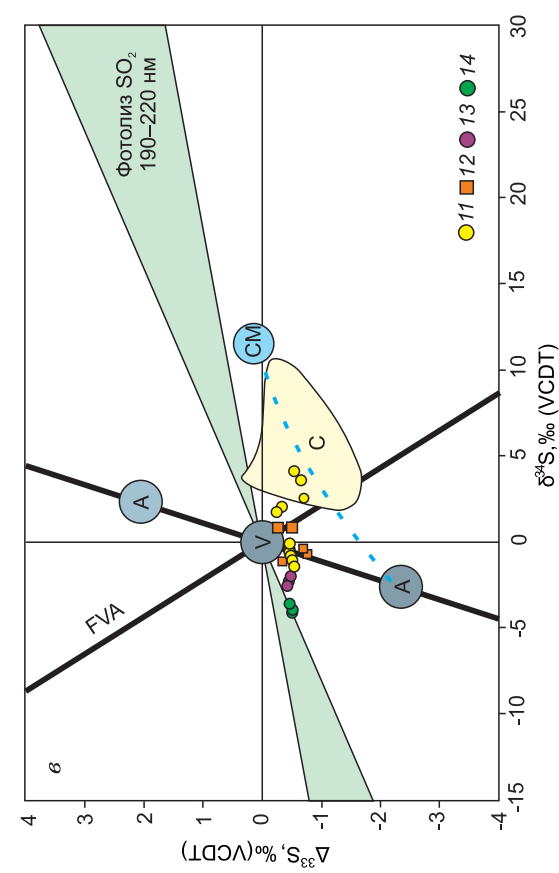


Рис. 5. Интерпретация механизмов фракционирования изотопов серы сульфидных руд вулканогенно-осадочных месторождений Сумозерско-Кенозерского зеленого пояса.

Минералы, в которых определялись соотношения изотопов серы: *a* — месторождение Лека, обр. С1-75 (1 — идиоморфные кристаллы пирита, 2, 3 — слои марказита (2) и пирита (3) из пирит-марказитовой корки; обр. Ле3-56 (идиоморфные (4) и ксеноморфные (5) кристаллы пирита); *b* — месторождение Золотые Пороги, обр. С604 (6 — пирит из разных слоев конкреции, 7 — пирит идиоморфных кристаллов), обр. С1008 (8 — пирит из разных слоев конкреции, 9 — пирит идиоморфных кристаллов), обр. 7241 (10 — пирит идиоморфных кристаллов); *в* — Центрально- и Северо-Вожжинское месторождение, массивные руды: 11 — пирит, 12 — пирротин, 13 — арсенопирит, 14 — сфалерит. Потрешность: 0.05 ‰ для Δ³³S; меньше размера символа для δ³³S (0.15) и δ³⁴S (0.2). Серая область: масс-зависимое фракционирование изотопов S (Δ³³S = 0 ± 0.2 ‰); икотопные отклонения данных выше или ниже этого диапазона считаются отклонениями от масс-независимого фракционирования. M3-CP — линия сульфатредукции массозависимого фракционирования. Линия AVA — это архейский эталонный тренд (Δ³³S = 0.89 δ³⁴S); A — атмосферная сера, V — вулканогенная сера, CM — сульфат морской воды [Ono et al., 2003]. Штриховой голубой линией показан тренд смещения сульфатов

зультате восстановления сульфата морской воды, в том числе поступившего и из атмосферного фотохимического сульфатного резервуара [Farquhar et al., 2001; Ono et al., 2003; и др.]. В то же время для руд обнаруживается закономерное изменение соотношения изотопов серы, связанное с температурой кристаллизации минералов. Разные по составу сульфиды (пирит, пирротин, галенит и т.д.) имеют разные соотношения $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$, хотя величина $\Delta^{33}\text{S}$ остается постоянной. Это говорит о том, что хотя температура кристаллизации для этих минералов разная, соотношения вкладов различных источников серы были одни и те же.

МОДЕЛЬ РУДНОЙ СТРУКТУРЫ

Многочисленные мультиизотопные исследования серы руд, вмещающих пород и осадочных отложений обеспечили основу, которая может быть использована для определения вкладов серы из архейской атмосферы и гидросферы в месторождения VHMS [Bekker et al., 2009; Guy et al., 2012; Sharman et al., 2015; и др.]. Кроме того, полученные знания могут помочь определить местонахождение месторождения в рудообразующей системе (рис. 6).

Месторождения Лекса и Золотые Пороги образовались, вероятно, в зоне вулканизма, схожего с современными островными дугами, на склоне вулкана центрального типа (см. рис. 6, а). Вмещающие породы представлены метаморфизованными вулканитами и вулканогенно-осадочными породами. Руды связаны с кварц-альбит-серицитовыми и углеродсодержащими сланцами, что указывает на близость толщ к источнику терригенного материала. В рудах преобладает пирит с незначительными включениями халькопирита и галенита. В этих сульфидах не было обнаружено селена, что свидетельствует о их формировании при более низких температурах, чем руды Центрально-Вожминского и Северо-Вожминского месторождений. В слабометаморфизованном полосчатом пирите обнаружены исходные осадочные сульфиды железа в различных морфологических формах — слоистые и массивные корки и конкреции, фрамбоиды и мелкие идиоморфные кристаллы. Характер изменения изотопного состава серы в пирит-марказитовых конкрециях и корках указывает на то, что в процессе их образования активно участвовали микроорганизмы.

В то же время в пиритах месторождения Лекса наблюдается увеличенная концентрация серы с положительным значением $\Delta^{33}\text{S}$. Предполагается, что атмосферный сульфат с отрицательным значением $\Delta^{33}\text{S}$ и элементарная сера (S_8) с соответствующим положительным значением $\Delta^{33}\text{S}$ выпадали в равных количествах как на сушу, так и в океаны. На суше часть фотолитического сульфата в результате бактериального восстановления фиксировалась в виде сульфида, а элементарная сера поступала в океан [Maunard et al., 2013]. В результате морская вода, особенно в прибрежной части (см. рис. 6, а), получали избыточную элементарную серу, которая производила сульфиды с чистой положительной меткой $\Delta^{33}\text{S}$.

Вмещающие породы Центрально-Вожминского и Северо-Вожминского месторождений также представлены метаморфизованными вулканитами и вулканогенно-осадочными породами, которые образуют фрагменты внутри ультрабазитов. Текстуры их руд массивные, брекчированные и прожилково-вкрапленные. Оруденение представлено двумя минеральными ассоциациями: халькопирит-сфалерит-пиритовой и халькопирит-пиритовой. Рудные минералы образовывались в интервале температур 300—430 °C [Кулешевич, Белашев, 1998], что подтверждается обнаружением селена в рудах Северо-Вожминского месторождения. Как известно, содержание селена в сульфидах зависит от физико-химических параметров рудных растворов во время осаждения. Высокие значения Se встречаются в ассоциациях высокотемпературных минералов [Auclair et al., 1987; Layton-Matthews et al., 2005].

Из вышеперечисленного можно предположить, что отложение руд Центрально- и Северо-Вожминского месторождений происходило в гидротермальных условиях, в зоне разгрузки с интенсивной циркуляцией высокотемпературных флюидов. Мы полагаем, что эти месторождения формировались в структурах, аналогичных современным гидротермальным системам рифтовых зон океанических или задуговых бассейнов (см. рис. 6, б). Как известно, в подводных гидротермальных рудогенерирующих системах основной гидротермальный флюид является морская вода [Богданов и др., 2002; Galley et al., 2007].

В гидротермальных флюидах, связанных с архейским подводным вулканизмом, находилась сера, имеющая отрицательное значение $\Delta^{33}\text{S}$. Эта сера была получена из растворенных сульфатов морской воды, а также была выщелочена из окружающих осадочных толщ, где присутствовали ранее сформированные сульфиды, имеющие отрицательную аномалию в результате вовлечения в их образование фотолитической сульфатной серы. При интенсивной циркуляции с неограниченным объемом морской воды сера сульфата морской воды при образовании сульфидных руд доминировала над серой, поступающей из других источников. В результате сульфиды этих месторождений получили преимущественно отрицательное значение $\Delta^{33}\text{S}$. И этой аномальной серы было достаточно много для того, чтобы метка не была разбавлена и стерта серой вулканогенной, поступающей как из собственно магматического очага, так и выщелачиваемой из окружающих магматогенных пород.

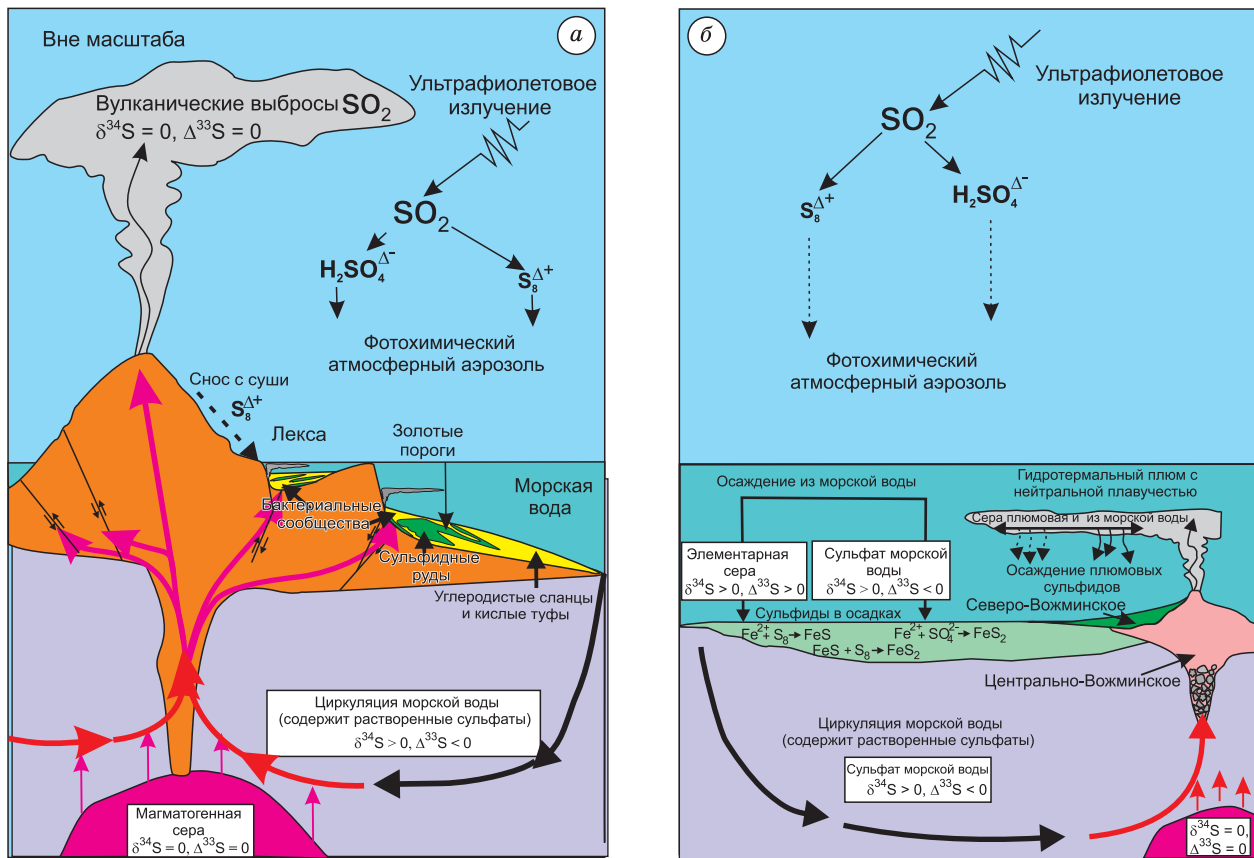


Рис. 6. Концептуальная схема цикла серы в архее и вероятное местоположение в ней изученных месторождений Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса, построено с использованием моделей [Farquhar, Wing, 2003; Bekker et al., 2009; Guy et al., 2012; Maynard et al., 2013; Sharman et al., 2015].

Атмосферный сульфат (SO_4^{2-}) с отрицательным значением $\Delta^{33}\text{S}$ и элементарная сера (S_8) с соответствующим положительным значением $\Delta^{33}\text{S}$ были внесены как на сушу, так и в океаны. В результате различных геологических процессов образовывались сульфидные минералы, зафиксировавшие в своем составе уникальные метки этих процессов.

a — месторождение Лекса, вероятно сформировалось в мелководном бассейне (кальдере или озере) рядом с вулканом. Снос с суши дополнительной элементарной фотохимической серы (S_8) обеспечил ее доминирование над фотохимическим сульфатом (H_2SO_4) морской воды и обеспечил кристаллизацию сульфидов с положительным значением $\Delta^{33}\text{S}$. Невысокие температуры и небольшая глубина бассейна были благоприятны для развития бактериальных сообществ, давших большой разброс по значению $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах. Месторождение Золотые Пороги формировалось в более глубоководных условиях, где поступление дополнительной элементарной серы было ограничено, а объем растворенного фотохимического сульфата (H_2SO_4) в морской воде был значительно выше. Это обеспечило его доминирование и кристаллизацию сульфидов с отрицательным значением $\Delta^{33}\text{S}$; *b* — Центрально-Вожминское и Северо-Вожминское месторождения формировались в структурах, аналогичных гидротермальным системам современных рифтовых зон. В образовании сульфидов здесь большую роль играла циркуляция морской воды, насыщенной фотохимическим сульфатом. Сульфат морской воды доминировал над серой, поступающей из других источников, поэтому сульфиды этих месторождений имеют преимущественно отрицательное значение $\Delta^{33}\text{S}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наше исследование мультиизотопного состава серы на вулканогенно-осадочных (VHMS) месторождениях Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса Карельского кратона Фенноскандинавского щита выявило следующие особенности, которые могут быть более широко применимы к мезоархейским месторождениям в других террейнах.

1. Большинство сульфидов в исследованных месторождениях Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса Карельского кратона имеют ненулевые значения $\Delta^{33}\text{S}$, указывающие на различные пропорции сульфата и элементарной серы, образовавшихся в результате УФ-фотолиза и включенных в руды.
2. Составы изотопов серы в вулканогенно-осадочных месторождениях (VHMS) в пределах Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса являются четким свидетельством того, что сульфат мор-

ской воды способствовал образованию этих месторождений. Кроме того, на некоторых участках элементарная сера из атмосферы также участвовала в образовании сульфидов, т. е. архейская атмосфера и гидросфера обеспечили заметный вклад серы в формирование VHMS минерализации в районе.

3. Слоистые пирит-марказитовые конкреции и корки образовывались в низкоэнергетических средах, таких как подводные кальдеры, подножие подводных вулканов или рудных холмов, где происходило нарастание пиритового ила и другого мелкозернистого детрита. Конкреции росли от слоя к слою во время раннего диагенеза, когда зерна находились на поверхности илистого субстрата или под неглубоким осадочным покровом. Они образовывались в условиях колебания pH, пульсации окислительно-восстановительных условий и микробной активности. Различия в значениях $\delta^{34}\text{S}$ между слоями одного зерна указывают на изменения концентраций сульфата, вероятно, вызванные процессом биологической сульфатредукции.

4. Данные мультиизотопного состава серы подтверждают концептуальную модель эволюции системы (VHMS) Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса, которую можно обобщить следующим образом. Месторождения сформировались, вероятно, в структуре, аналогичной современным задуговым бассейнам. Структуры сульфидных руд, их состав и температура образования сульфидных минералов показывают, что наиболее высокотемпературными из исследованных являются месторождения Центрально- и Северо-Вожминское. Здесь определены самые высокие значения температур по минералогическим термометрам и установлены высокие значения Se, характерные для высокотемпературных минеральных сообществ. Эта группа месторождений образовалась непосредственно над или вблизи зоны интенсивной гидротермальной вентиляции, вероятно, в рифтовой зоне. Возможно, Центрально-Вожминское месторождение фиксирует подводящий канал (рудные брекчии в верхней части и штокверковые руды на глубине), а Северо-Вожминское — приповерхностные руды на периферии зоны гидротермальной вентиляции. Месторождения Лекса и Золотые Пороги более низкотемпературные, вероятно, образовались на склоне вулкана центрального типа или в подводной кальдере.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-17-00076, <https://rscf.ru/project/21-17-00076/>.

ЛИТЕРАТУРА

Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В., Леин А.Ю., Гурвич Е.Г., Сагалевич А.М., Симонов В.А., Икорский С.В., Ставрова О.О., Аполлонов В.Н. Минералого-геохимические особенности гидротермальных отложений и флюида поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, Срединно-Атлантический хребет (36°14' с.ш.) // Геология рудных месторождений, 2002, № 6, с. 510—542.

Викентьев И.В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М., Научный мир, 2004, 338 с.

Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Левицкий В.И., Веливецкая Т.А., Асеева А.В., Левицкий И.В., Мехоношин А.С. Источники серы сульфидной минерализации в архейских толщах Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона по мультиизотопным данным // Геология и геофизика, 2019а, т. 60 (8), с. 1091—1107, doi:10.15372/RGG2019062.

Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Кулешевич Л.В., Игнатьев А.В., Слабунов А.И., Веливецкая Т.А. Мультиизотопный состав серы сульфидов и микрофоссилии мезоархейского колчеданного рудопоявления Лекса Карельского кратона: новые данные о роли абиогенных и биогенных факторов при формировании древнейших руд // ДАН, 2019б, т. 485, № 5, с. 599—603, doi: 10.1134/S1028334X19040184.

Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М., Наука, 1974, 274 с.

Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М., Научный мир, 2000, 302 с.

Гричук Д.В., Леин А.Ю. Эволюция океанской гидротермальной системы и изотопный состав сульфидов // Докл. АН СССР, 1991, т. 318, № 2, с. 422—425.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты. М., Наука, 1991, 176 с.

Кулешевич Л.В. Метаморфизм и рудоносность архейских зеленокаменных поясов юго-восточной окраины Балтийского щита. Петрозаводск, КарНЦ РАН, 1992, 266 с.

Кулешевич Л.В. Перспективы золотоносности Кумбуксинской зоны (Юго-Восточная Карелия) // Руды и металлы, 2005, № 3, с. 5—11.

Кулешевич Л.В., Белашев Б.З. Колчеданное оруденение в Восточной Карелии (опыт изучения состава и электрофизических свойств пиритов) // Геология и минералы Карелии. Т. 1. Петрозаводск, 1998, с. 57—72.

Кулешевич Л.В., Фурман В.Н., Федюк З.Н. Перспективы золотоносности Каменноозерской структуры Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса // Геология и полезные ископаемые Карелии, 2005, вып. 8, с. 50—67.

Куликов В.С., Светов С.А., Слабунов А.И., Куликова В.В., Полин А.К., Голубев А.И., Горьковец В.Я., Иващенко В.И., Гоголев М.А. Геологическая карта Юго-Восточной Фенноскандии м-ба 1:750 000: новый подход к составлению карт // Труды КарНЦ РАН. Докембрийская геологическая серия. 2017, № 2, с. 3—41, doi: 10.17076/geo444.

Леин А.Ю., Черкашев Г.А., Ульянов А.А., Ульянова Н.В., Степанова Т.В., Сагалевич А.М., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г., Торохов М.П. Минералогия и геохимия сульфидных руд полей Логачев-2 и Рейнбоу: черты сходства и различия // Геохимия, 2003, № 3, с. 304—328.

Лисицын А.П., Малахов О.Р., Богданов Ю.А., Сионе Соакаи, Зоненшайн Л.П., Гурвич Е.Г., Муравьев К.Г., Иванов Г.В. Гидротермальные образования северной части бассейна Лау (Тихий океан) // Изв. Академии наук. Серия геологическая, 1992, № 4, с. 5—24.

Медведев П.В., Светов С.А., Светова А.И. Реликты термофильной хемолитотрофной микробиоты в кремнистых породах архейского возраста (Центральная Карелия) // Труды КарНЦ РАН, 2014, № 1, с. 135—147.

Металлогения Карелии / Под ред. С.И. Рыбакова, А.И. Голубева. Петрозаводск, КарНЦ РАН, 1999, 340 с.

Ранний докембрий Балтийского щита / Ред. В.А. Глебовицкий. СПб, Наука, 2005, 711 с.

Рыбаков С.И. Колчеданное рудообразование в раннем докембрии Балтийского щита, Л., Наука, 1987, 296 с.

Слабунов А.И., Лобач-Жученко С.Б., Бибилова Е.В., Балаганский В.В., Сорьйонен-Вард П., Володичев О.И., Щипанский А.А., Светов С.А., Чекулаев В.П., Арестова Н.А., Степанов В.С. Архей Балтийского щита: геология, геохронология, геодинамические обстановки // Геотектоника, 2006, № 6, с. 3—32, doi: 10.1134/S001685210606001X.

Слабунов А.И., Нестерова Н.С., Егоров А.В., Кулешевич Л.В., Кевлич В.И. Геохимия, геохронология цирконов и возраст архейской железорудной толщи Костомукшского зеленокаменного пояса Карельского кратона Фенноскандинавского щита // Геохимия, 2021, том 66, № 4, с. 291—307, doi: 10.31857/S0016752521040063.

Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М., Недра, 1976, 688 с.

Allen R.L., Weihed P. Global comparisons of volcanic-associated massive sulfide districts // The timing and location of major ore deposits in an evolving orogen / Eds. D.J. Blundell, F. Neubauer, A. von Quadt. Geol. Soc. London, 2002, Spec. Publ. 204, p. 13—37.

Auclair G., Fouquet Y., Bohn M. Distribution of selenium in high-temperature hydrothermal sulfide deposits at 13° North, East Pacific Rise // Can. Mineral., 1987, v. 25 (4), p. 577—587.

Balagansky V., Shchipansky A., Slabunov A.I., Gorbunov I., Mudruk S., Sidorov M., Azimov P., Egorova S., Stepanova A., Voloshin A. Archean Kuru-Vaara eclogites in the northern Belomorian Province, Fennoscandian Shield: crustal architecture, timing and tectonic implications // Int. Geol. Rev., 2015, v. 57 (11—12), p. 1543—1565, doi: 10.1080/00206814.2014.958578.

Barrie C.T., Hannington M.D. Classification of volcanic-associated massive sulfide deposits based on host-rock composition // Volcanic-associated massive sulfide deposits: Progresses and examples in modern and ancient settings. Rev. Econ. Geol., 1999, v. 8, p. 1—11, doi: 10.5382/Rev.08.01.

Bekker A., Barley M.E., Fiorentini M.L., Rouxel O.J., Rumble D., Beresford S.W. Atmospheric sulfur in Archean komatiite-hosted nickel deposits // Science, 2009, v. 326, p. 1086—1089, doi: 10.1126/science.117774.

Benning L.G., Wilkin R.T., Barnes H.L. Reaction pathways in the Fe–S system below 100 °C // Chem. Geol., 2000, v. 167, p. 25—51, doi: 10.1016/S0009-2541(99)00198-9.

Bortnikov N.S., Ikorskii S.V., Kamenskii I.L., Stavrova O.O. Modern sulfide ores at Mid-Atlantic Ridge and Pacific back-arc basins: fluid inclusion, hydrocarbon and He, Ar, and S isotope studies // Mineral exploration and sustainable development. Rotterdam, Millpress, 2003, p. 115—118.

Butler I.B., Fallick A.E., Nesbitt R.W. Mineralogy, sulphur isotope geochemistry and the development of sulphide structures at the Broken Spur hydrothermal vent site, 29°10' N, Mid-Atlantic Ridge // J. Geol. Soc., 1998, v. 155, p. 773—785.

Canfield D.E., Farquhar J., Zerkle A.L. High isotope fractionations during sulfate reduction in a low-sulfate euxinic ocean analog // Geology, 2010, v. 38, p. 415—418, <https://doi.org/10.1130/G30723.1>.

Eldridge C.S., Barton P.B., Jr., Ohmoto H. Mineral textures and their bearing on formation of the Kuroko orebodies // The Kuroko and related volcanogenic massive sulfide deposits / Eds. H. Ohmoto, B.J. Skinner. Econ. Geol. Monograph, 1983, v. 5, p. 241—281.

Farquhar J., Wing B.A. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere // Earth Planet. Sci. Lett., 2003, v. 213, p. 1—13, [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00296-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00296-6).

- Farquhar J., Bao H., Thiemens M.H.** Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle // *Science*, 2000, v. 289 (5480), p. 756—759, doi: 10.1126/science.289.5480.756.
- Farquhar J., Savarino J., Airieau S., Thiemens M.H.** Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the early atmosphere // *J. Geophys. Res.*, 2001, v. 106, p. 1—11, doi: 10.1029/2000JE001437.
- Fouquet Y., Charlou J.-L., Ondreas H., Radford-Kroery J., Donval J.P., Douville E., Apprioual R., Cambon P., Pelle H., Landure J.Y., Normand A., Poncevera E., German C., Parson L., Barriga F., Costa I., Relvas J., Ribeiro A.** Discovery and first submersible investigations on the Rainbow Hydrothermal Field on the MAR (36°14' N) // *EOS Am. Geophys. Union Trans.*, 1997, v. 78 (46), p. F832.
- Franklin J.M., Gibson H.L., Jonasson I.R., Galley A.G.** Volcanogenic massive sulfide deposits // *Econ. Geol.*, 2005, 100th Anniversary Volume, p. 523—560, doi: <https://doi.org/10.5382/AV100.17>.
- Galley A.G., Hannington M., Jonasson I.** Volcanogenic massive sulphide deposits // Ed. W.D. Goodfellow // *Mineral deposits of Canada—A synthesis of major deposit types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods / Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division*, 2007, Special Publication 5, p. 141—161.
- Golding, S. D., Lawrence Y., Elisa B., Kim G., Miryam B.K.** Earliest seafloor hydrothermal systems on Earth: comparison with modern analogues // *Earliest life on Earth: habitats, environments and methods of Detection*. Dordrecht, Springer, 2011, p. 15—49.
- Goodfellow W.D., McCutcheon S.R.** Geologic and genetic attributes of volcanic sediment-hosted massive sulfide deposits of the Bathurst mining camp, New Brunswick—A synthesis // *Massive sulfide deposits of the Bathurst mining camp, New Brunswick, and northern Maine. Economic Geology Monograph 11*, 2003, p. 245—301.
- Groves D.I., Vielreicher R.M., Goldfarb R.J., Condie K.C.** Controls on the heterogeneous distribution of mineral deposits through time // *Geol. Soc. London. Spec. Publ.*, 2005, v. 248, p. 71—101, <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2005.248.01.04>.
- Guy B.M., Ono S., Gutzmer J., Kaufman A.J., Lin Y., Fogel M.L., Beukes N.J.** A multiple sulfur and organic carbon isotope record from non-conglomeratic sedimentary rocks of the Mesoarchean Witwatersrand Supergroup, South Africa // *Precambrian Res.*, 2012, v. 216—219, p. 208—231.
- Halevy I.** Production, preservation, and biological processing of mass-independent sulfur isotope fractionation in the Archean surface environment // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2013, v. 110 (44), p. 17644—17649, <https://doi.org/10.1073/pnas.1213148110>.
- Hannington M.D., Bleeker W., Kjarsgaard I.** Sulfide mineralogy, geochemistry, and ore genesis of the Kidd Creek deposit—Part I. North, central, and south orebodies // *The giant Kidd Creek volcanogenic massive sulfide deposit, western Abitibi subprovince, Canada. Econ. Geol. Monograph 10*, 1999, p. 163—224.
- Hannington M.D., de Ronde C.E., Petersen S.** Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems // *Econ. Geol.*, 2005, 100th Anniversary Volume, p. 111—141.
- Herzig P.M., Peterson S., Hannington M.D.** Geochemistry and sulfur-isotopic composition of the TAG hydrothermal mound, Mid-Atlantic Ridge, 26°N // *Proc. ODP Sci. Res.*, 1998, v. 158, p. 47—69.
- Hölttä P., Heilimo E., Huhma H., Kontinen A., Mertanen S., Mikkola P., Paavola J., Peltonen P., Semprich J., Slabunov A., Sorjonen-Ward P.** The Archean Karelia and Belomorian Provinces, Fennoscandian Shield // *Evolution of Archean crust and early life. Modern approaches in solid Earth sciences*. Dordrecht, Springer, 2014, v. 7, p. 55—102, http://nedrark.karelia.ru/mnia/pb_zn_karelia.htm.
- Huston D.L., Pehrsson S., Eglinton B.M., Zaw K.** The geology and metallogeny of volcanic-hosted massive sulfide deposits: variations through geologic time and with tectonic setting // *Econ. Geol.*, 2010, v. 105, p. 571, <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.571>.
- Hutchison W., Finch A.A., Boyce A.J.** The sulfur isotope evolution of magmatic-hydrothermal fluids: insights into ore-forming processes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2020, v. 288, p. 176—198, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.07.042>.
- Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I.** Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution // *Chem. Geol.*, 2018, v. 493, p. 316—326, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.006>.
- Kajiwa Y., Krouse H.R.** Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems // *Can. J. Earth Sci.*, 1971, v. 8 (11), p. 1397—1408, <https://doi.org/10.1139/e71-129>.
- Kaufman A.J., Johnston D.T., Farquhar J., Masterson A.L., Lyons T.W., Bates S., Anbar A.D., Arnold G.L., Garvin J., Buick R.** Late Archean biospheric oxygenation and atmospheric evolution // *Science*, 2007, v. 317 (5846), p. 1900—1903.
- Keith M., Haase K.M., Schwarz-Schampera U., Klemd R., Petersen S., Bach W.** Effects of temperature, sulfur, and oxygen fugacity on the composition of sphalerite from submarine hydrothermal vents // *Geology*, 2014, v. 42, p. 699—702.

Keith M., Häckel F., Haase K.M., Schwarz-Schampera U., Klemd R. Trace element systematics of pyrite from submarine hydrothermal vents // *Ore Geol. Rev.*, 2016, v. 72, p. 728—745, <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.07.012>.

Layton-Matthews D., Scott S.D., Peter J.M., Leybourne M.I. Transport and deposition of selenium in felsic volcanic-hosted massive sulfide deposits of the Finlayson Lake District, Yukon Territory, Canada // *Mineral deposit research: Meeting the global challenge*. Berlin, Heidelberg, Springer, 2005, https://doi.org/10.1007/3-540-27946-6_164.

Lister C.R.B. Heat flow and hydrothermal circulation // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 1980, v. 8, p. 95—117, <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.08.050180.000523>.

Maynard J.B., Sutton S.J., Rumble D., Bekker A. Mass-independently fractionated sulfur in Archean paleosols: A large reservoir of negative $\Delta^{33}\text{S}$ anomaly on the early Earth // *Chem. Geol.*, 2013, v. 362, p. 74—81, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.011>.

Merino E., Harvey C., Murray H.H. Aqueous-chemical control of the tetrahedral-aluminum content of quartz, halloysite, and other low-temperature silicates // *Clays Clay Miner.*, 1989, v. 37 (2), p. 135—142, doi: 10.1346/CCMN.1989.0370204.

Muller E., Philippot P., Rollion-Bard C., Cartigny P. Multiple sulfur-isotope signatures in Archean sulfates and their implications for the chemistry and dynamics of the early atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016.

Murowchick J.B., Barnes H. Marcasite precipitation from hydrothermal solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, v. 50, p. 2615—2629, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90214-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90214-0).

Ohmoto H. Stable isotope geochemistry of ore deposits // *Rev. Mineral.*, 1986, v. 16, p. 491—560.

Ohmoto H., Rye R. Hydrogen and oxygen isotopic composition of fluid inclusion in the Kuroko deposits // *Econ. Geol.*, 1974, v. 69, p. 947—953, <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.947>.

Ohmoto H., Mizukami M., Drummond S.E., Eldridge C.S., Pisutha-Arnond V., Lenagh T.C. Chemical processes of Kuroko formation // *The Kuroko and related volcanogenic massive sulfide deposits*. *Econ. Geol. Monograph Ser.* 1983, v. 5, p. 570—604, <https://doi.org/10.5382/Mono.05>.

Ono S., Eigenbrode J.L., Pavlov A.A., Kharecha P., Rumble D., Kasting J.F., Freeman K.H. New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 213 (1–2), p. 15—30, doi:10.1016/S0012-821X(03)00295-4.

Ono S., Whitehill A.R., Lyons J.R. Contribution of isotopologue self-shielding to sulfur mass-independent fractionation during sulfur dioxide photolysis // *J. Geophys. Res.*, 2013, v. 118 (5), p. 2444—2454.

Philippot P., van Zuilen M., Rollion-Bard C. Variations in atmospheric sulphur chemistry on early Earth linked to volcanic activity // *Nat. Geosci.*, 2012, v. 5 (9), p. 668—674, <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo1534>.

Philippot P., Muller E., Rollion-Bard C. Origin of Paleoproterozoic sulfate deposits // *Earth's oldest rocks*. Amsterdam, Elsevier, 2019, p. 211—235, doi.org/10.1016/B978-0-444-63901-1.00010-1.

Puchtel I.S., Hofmann A.W., Amelin Yu.V., Garbe-Schönberg C.D., Samsonov A.V., Shchipansky A.A. Combined mantle plume-island arc model for the formation of the 2.9 Ga Sumozero-Kenozero greenstone belt, SE Baltic Shield: Isotope and trace element constraints // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, v. 63 (21), p. 3579—3595, doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00111-8.

Ramdohr P. New observations on the ores of the Witwatersrand in South Africa and their genetic significance // *Trans. Geol. Soc. South Africa*, 1958, v. 61, p. 1—50, <https://hdl.handle.net/10520/EJC-86a22e8ad>.

Ross P., Mercier-Langevin P. Igneous rock associations 14. The volcanic setting of VMS and SMS deposits // *Rev. Geosci. Can.*, 2014, v. 41, p. 365—377, doi: 10.12789/geocanj.2014.41.045.

Russell M.J., Hall A.J. The onset and early evolution of life / Eds. S.E. Kesler, H. Ohmoto, *Evolution of early Earth's atmosphere, hydrosphere, and biosphere—constraints from ore deposits* // *Geol. Soc. Am. Memoir* 198, 2006, p. 1–32, doi: 10.1130/2006.1198(01).

Saager R. Structures in pyrite from the Basal Reef in the Orange Free State Goldfield // *Trans. Geol. Soc. South Africa*, 1970, v. 73, p. 29—46, https://hdl.handle.net/10520/AJA10120750_164.

Schauble E.A. Applying stable isotope fractionation theory to new systems // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2008, v. 55, p. 65—111, <https://doi.org/10.2138/gsrmg.55.1.65>.

Schidlowski M. Probable life forms from the Precambrian of the Witwatersrand System (South Africa) // *Nature*, 1965, v. 205, p. 895—896, doi: <https://doi.org/10.1038/205895a0>.

Schoonen M.A.A., Barnes H.L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution. I. Nucleation of FeS_2 below 100 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991a, v. 55, p. 1495—1504, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90122-L](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90122-L).

Schoonen M.A.A., Barnes H.L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution. II. Via FeS precursor below 100 °C: *Geochim. Cosmochim., Acta*, 1991b, v. 55, p. 1505—1514, doi: 10.1016/0016-7037(91)90123-M.

Schof J.W., Kitajima K., Spicuzza M.J., Kudryavtsev A.B., Valley J.W. SIMS analyses of the oldest known assemblage of microfossils document their taxon-correlated carbon isotope compositions // *PNAS*, 2018, v. 115 (1), p. 53—58, doi: 10.1073/pnas.1718063115.

Seal R.R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2006, v. 61, p. 633—677, <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.12>.

Selvaraja V., Fiorentinia M.L., Jeon H., Savard D.D., LaFlamme C.K., Guagliardo P., Caruso St., Thi-Hao Bui. Evidence of local sourcing of sulfur and gold in an Archaean sediment hosted gold deposit // *Ore Geol. Rev.*, 2017, v. 89, p. 909—930, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.07.021>

Shanks W.C.III. Stable isotopes in seafloor hydrothermal systems: vent fluids, hydrothermal deposits, hydrothermal alteration, and microbial processes // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2001, v. 43, p. 469—525, <https://doi.org/10.2138/gsrmg.43.1.469>.

Sharman E.R., Taylor B.E., Minarik W.G., Dubé B., Wing B.A. Sulfur isotope and trace element data from ore sulfides in the Noranda district (Abitibi, Canada): Implications for volcanogenic massive sulfide deposit genesis // *Miner. Deposita*, 2015, v. 50, p. 591, <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0559-7>.

Solomon M., Walshe D. The formation of massive sulfide deposits on the sea floor // *Econ. Geol.*, 1979, v. 74 (4), p. 797—813, <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.74.4.797>.

Whitehill A.R., Jiang B., Guo H., Ono S. SO₂ photolysis as a source for sulfur mass-independent isotope signatures in stratospheric aerosols // *Atmos. Chem. Phys.*, 2015, v. 15 (4), p. 1843—1864.

*Поступила в редакцию 10 августа 2021 г.,
принята в печать 28 октября 2021 г.*