

## ИСТОЧНИКИ СЕРЫ СУЛЬФИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В АРХЕЙСКИХ ТОЛЩАХ ШАРЫЖАЛГАЙСКОГО ВЫСТУПА ФУНДАМЕНТА СИБИРСКОГО КРАТОНА ПО МУЛЬТИИЗОТОПНЫМ ДАННЫМ

С.В. Высоцкий<sup>1,3</sup>, А.В. Игнатьев<sup>1</sup>, В.И. Левицкий<sup>2</sup>, Т.А. Веливецкая<sup>1</sup>,  
А.В. Асеева<sup>1,3</sup>, И.В. Левицкий<sup>2</sup>, А.С. Мехоношин<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

<sup>3</sup>Дальневосточный федеральный университет, 690950, Владивосток, ул. Суханова, 8, Россия

Представлены результаты исследования колчеданного рудопроявления в высокометаморфизованных (гранулитовая фация) архейских породах фундамента Сибирского кратона. Дана краткая характеристика вмещающих пород, рудных минералов, приводятся новые данные по мультиизотопному ( $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ ) составу серы сульфидов. Использование аналитических методов с высоким разрешением для оценки изотопного поведения серы *in situ* позволило установить эффект масс-независимого фракционирования изотопов серы (МНФ-S) в изученных образцах. Изотопный состав серы в сульфидах указывает на ее поступление из нескольких источников, в том числе и серы, прошедшей цикл фракционирования в древней архейской атмосфере. Несмотря на высокоградиентный метаморфизм, последующие ультраметаморфические и постультраметаморфические преобразования, сопровождавшиеся изменением первичного минерального состава пород и хемогенным фракционированием серы, метка осадочного источника серы в сульфидных рудах хорошо сохранилась. Анализ вещественного состава пород, рудных минералов и изотопии серы позволил сделать вывод, что изученные образования являются метаморфизованными позднеархейскими аналогами черных сланцев, а сульфидное оруденение относится к стратиформному серно-колчеданному типу.

*Изотопия серы, черные сланцы, масс-независимое фракционирование, колчеданные руды, Сибирский кратон, Шарыжалгайский краевой выступ.*

## SOURCES OF SULFUR FOR SULFIDE MINERALIZATION IN THE ARCHEAN ROCKS OF THE SHARYZHALGAI UPLIFT OF THE SIBERIAN CRATON BASEMENT (from multi-isotope data)

S.V. Vysotskiy, A.V. Ignat'ev, V.I. Levitskii, T.A. Velivetskaya, A.V. Aseeva,  
I.V. Levitskii, and A.S. Mekhonoshin

We present results of study of sulfide ore occurrence in highly metamorphosed (granulite facies) Archean rocks of the Siberian craton basement. The host rocks and ore minerals are briefly described, and new data on the multiple sulfur isotope ( $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ ) composition of sulfides are presented. Application of high-resolution analytical methods enabling the assessment of the sulfur isotope behavior *in situ* made it possible to reveal mass-independent fractionation of sulfur isotopes in the rock samples. The isotopic composition of sulfur in the sulfides indicates its inflow from several sources, including the ancient Archean atmosphere, where primary sulfur has passed through a cycle of fractionation. Despite the high-gradient metamorphism, the subsequent ultrametamorphic and post-ultrametamorphic transformations accompanied by a change in the primary mineral composition of rocks and by chemogenic fractionation of sulfur, the signature of the sedimentary source of sulfur in sulfide ores has been well preserved. Analysis of the chemical composition of rocks and ore minerals and of sulfur isotopes has led to the conclusion that the studied rocks are metamorphosed Late Archean analogs of black shales and the sulfide mineralization is of stratiform pyrite type.

*Sulfur isotopes, black shales, mass-independent fractionation, pyrite ores, Siberian craton, Sharyzhalgai marginal uplift*

## ВВЕДЕНИЕ

В течение архея и раннего протерозоя на Земле образовался ряд крупнейших сульфидных рудных месторождений. Выяснение источников серы и металлов этих месторождений имеет большое значение для понимания их генезиса. Для решения вопроса об источниках серы часто используют данные о ее

изотопном составе [Гриненко, Гриненко, 1974; Гричук, Леин, 1991; Butler et al., 1998; и др.]. Традиционно в этих исследованиях использовались соотношения двух наиболее распространенных изотопов серы ( $^{32}\text{S}$  и  $^{34}\text{S}$ ), хотя сера имеет четыре стабильных изотопа,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  и  $^{36}\text{S}$ , с относительным содержанием 95.02, 0.75, 4.21 и 0.02 % соответственно. Отчасти это было связано с ограничениями в аналитических методах, но также было основано на ранних наблюдениях за четкой корреляцией между значениями  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\delta^{36}\text{S}$  [Hulston, Thode, 1965], получившей название масс-зависимого фракционирования (МЗФ) изотопов серы. Фракционирование изотопов серы происходит через кинетические изотопные эффекты во время биологических процессов, реакции химического обмена между различными сульфидами, а также между сульфидами и сульфатами. Но еще совсем недавно считалось, что никакая дополнительная информация не будет получена при измерении изотопных соотношений  $\delta^{33}\text{S}$  и  $\delta^{36}\text{S}$  [Johnston, 2011].

Однако было обнаружено, что для архейских и раннепротерозойских отложений довольно часто МЗФ нарушается. Несоблюдение этой зависимости получило название масс-независимого фракционирования серы (МНФ-S), а величина отклонения обозначается  $\Delta^{33}\text{S}$ , ‰. Считается, что масс-независимое фракционирование изотопов серы происходит в результате фотохимических реакций в бескислородной атмосфере под воздействием ультрафиолетового излучения [Farquhar et al., 2000; Pavlov, Kasting, 2002; Farquhar, Wing, 2003; Bekker et al., 2004; и др.]. В настоящее время эта точка зрения является доминирующей, хотя и не единственной. Альтернативное происхождение аномального разделения изотопов включает реакции хемосорбции [Lasaga et al., 2008] или термохимическое восстановление сульфатов с помощью аминокислот [Watanabe et al., 2009], но остается спорным, были ли эти процессы релевантными для записи метки масс-независимого фракционирования в архейских породах [Farquhar et al., 2010; Golding et al., 2011; Roerdink et al., 2012].

Масс-независимое фракционирование изотопов серы является отличительной особенностью раннедокембрийских осадочных пород и отражает процессы, происходящие в поверхностных (атмосферных) условиях. При последующих геологических преобразованиях с участием серы (магматических, метаморфических, метасоматических) ненулевые значения  $\Delta^{33}\text{S}$  обычно сохраняются даже при значительном масс-зависимом фракционировании, если только процессы смешивания не разбавляют метку  $\Delta^{33}\text{S}$  до пределов ниже чувствительности анализа. Как результат, эффект масс-независимого фракционирования изотопов серы является химически законсервированным трассером, который указывает на вовлечение коровой серы в рудообразование. В данном исследовании мы используем мультиизотопный состав серы для определения ее источников в сульфидах Черемшанского колчеданного рудопроявления Шарыжалгайского краевого выступа Сибирского кратона.

## ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

**Материал для исследований** был отобран в конце 80-х—начале 90-х годов прошлого столетия, когда Ангарской ГРЭ ГПП «Иркутскгеология» проводились поисково-картировочные работы. В бассейне р. Средняя Черемшанка, правого притока р. Китой, в черемшанской свите шарыжалгайского гранулитового комплекса Шарыжалгайского (Присяянского) краевого выступа в результате бурения была обнаружена пирит-пирротиновая вкрапленно-прожилковая минерализация.

**Отбор образцов** проводился из керна пяти поисково-картировочных скважин глубиной до 500 м. Для изотопных исследований использованы образцы с выделениями сульфидов (пирит, пирротин, халькопирит и т.д.), присутствующих в виде рассеянной вкрапленности, скоплений, гнезд, тонких прожилков, сплошных зон и массивных руд.

**Анализы пород** выполнены в химико-аналитической лаборатории ИГХ СО РАН следующими методами: рентгенофлюоресцентным (петрогенные, редкие — Ba, Sr, Zr, Nb, Ta), «мокрой химии» и фотометрии пламени (K, Na, Li, Rb, Cs), количественным эмиссионно-спектральным (Ba, Sr, B, Be, F, Mo, W, Sn, La, Ce, Yb, Y, Zr, Cr, V, Ni, Co), атомной абсорбции (Ca, Mg, Fe, Mn, Si, Al). Обычно проба анализировалась разными методами; в таблице приведены результаты, полученные методами с наименьшими пределами обнаружения, рассчитанные по средним значениям. Пределы обнаружения составляют  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  — 0.01 %; г/т — Li, Rb, Cs — 0.5—1 (фотометрия пламени); Ba, S — 2—3, B — 1, Be — 0.05, F — 50, Mo, Sn — 0.1, La, Ce, Nd, Zr — 5—15, Yb, Y — 0.1—1.0, Pb, Zn, Cr, V — 1, Ni, Co, Cu — 0.5, Ag — 0.01 (количественный спектральный метод); Ba, Sr — 1, Zr, Nb, Ta — 1—2 (рентгенофлюоресцентный).

**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  $\text{MnK}_\alpha$  при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда  $1 \cdot 10^{-8}$  А. При точечном изучении минералов анализируемый размер материала составляет от 1 до 3 мкм. Для получения электронных изображений применяли режим

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<sup>2+</sup>.

**Анализы изотопов серы** выполнены в лаборатории стабильных изотопов Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН локальным лазерным методом [Ignatiev et al., 2015]. Соотношение изотопов серы измеряли на массах 127 (<sup>32</sup>SF<sub>5</sub><sup>+</sup>), 128 (<sup>33</sup>SF<sub>5</sub><sup>+</sup>), 129 (<sup>34</sup>SF<sub>5</sub><sup>+</sup>) в трехлучевом режиме на масс-спектрометре MAT-253. Результаты измерений δ<sup>33</sup>S ‰ и δ<sup>34</sup>S ‰ приведены относительно международного стандарта VCDT. Точность определения δ<sup>34</sup>S ± 0.20 ‰ (1σ), δ<sup>33</sup>S ± 0.15 ‰ (1σ) и Δ<sup>33</sup>S дана с ошибкой не более ± 0.05‰ во включениях сульфидов с пространственным разрешением около 100 мкм.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

**Обзор геологического строения.** В Шарыжалгайском (Присяянском) краевом выступе (поднятии) [Грабкин, Мельников, 1980; Розен, 2003] присутствуют главные типовые структуры континентальной коры докембрия — гранит-зеленокаменные и гранулит-гнейсовые комплексы (области). В нем выделяются четыре крупных блока: Булунский, Китайский, Жидойский и Иркутский [Грабкин, Мельников, 1980; Мельников, 2011], различающиеся по составу слагающих их пород, морфологии и эволюции крупных структур (рис. 1). Породами гранулитовой фации сложен неоархейский китайский комплекс в Китайском блоке и полихронный неоархейско-палеопротерозойский (2.5—1.8 млрд лет) шарыжалгайский — в Жидойском и Иркутском блоках [Сальникова и др., 2007].

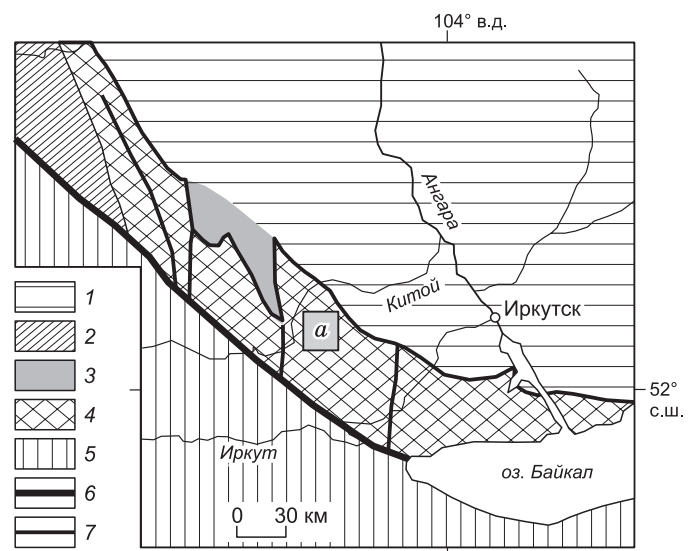
Начиная с 60-х годов прошлого века разрез нижнего архея шарыжалгайской серии был расчленен (снизу вверх) на жидойскую, зогинскую и черемшанскую свиты. По последним данным геологического картирования [Галимова и др., 2009], породы шарыжалгайского комплекса залегают на плагитогнейсах Онотского зеленокаменного пояса, возраст которых составляет 3.25—3.4 млрд лет и приведен в ряде публикаций [Бибикова и др., 1982; Бибикова, 2006; и др.].

Следует отметить, что в литературе выделение в шарыжалгайском комплексе стратиграфических подразделений всегда вызывало дискуссию [Петрова, Левицкий, 1984; Мельников, 2011; и др.]. В какой-то мере это подтверждается данными о его полихронном характере — фиксируются гранулитовый метаморфизм и процессы преобразований (гранитизация) [Сальникова и др., 2007; Левченков и др., 2012; Levitskiy, Levitskiy, 2014] на неоархейском (2.562—2.557 млрд лет) и палеопротерозойском (1.87—1.85 млрд лет) этапах. Существуют представления [Галимова и др., 2009], что шарыжалгайская серия (комплекс) перекрывается породами китайской серии (комплекса), возраст которой варьирует от 2.48 до 2.53 млрд лет [Гладкочуб и др., 2005; Левицкий и др., 2010; Глебовицкий и др., 2011].

Черемшанская свита присутствует в междуречье рек Китай и Тойсук и по составу не имеет аналогов как среди высокометаморфизованных (гранулитовая фация), так и низкометаморфизованных образований региона. Модельный возраст  $T_{Nd}(DM)$  метамагматических пород (эндербитов) черемшанской свиты составляет 3.84 млрд лет ( $\epsilon_{Nd}(T) = -23.1$ ), а протолитов метаосадочных гранат-шпинель-силлиманит-кордиеритовых сланцев — 3.18 млрд лет ( $\epsilon_{Nd}(T) = -13.2$ ) [Левицкий, 2012]. Возраст последующего метаморфизма черемшанской свиты составляет 2623 ± 32 млн лет [Poller et al., 2005], а близких по составу ассоциаций в китайском комплексе Китайского блока — на близком рубеже 2.5—2.6 млрд лет [Левицкий и др., 2010; Глебовицкий и др., 2011]. Недавно получены данные о присутствии детритовых цирконов с возрастными 3.70—2.74 млрд лет в высокоглиноземистых гнейсах, указывающих на формирование их

**Рис. 1. Геологическая схема Шарыжалгайского краевого выступа Сибирского кратона.**

1 — осадочный чехол Сибирского кратона; 2—4 — структуры краевого выступа фундамента платформы: 2 — Урикско-Ийский грабен, 3 — Онотский зеленокаменный пояс, 4 — шарыжалгайский гранулитогнейсовый комплекс; 5 — террейны Центрально-Азиатского складчатого пояса; 6 — Главный Саянский глубинный разлом; 7 — прочие разломы. *a* — район изучения изотопов серы в сульфидах черемшанской свиты шарыжалгайского гранулитового комплекса.



протолитов в мезоархее, но точка их отбора, судя по координатам, расположена вне черемшанской свиты [Туркина и др., 2017].

**Петрография и последовательность формирования пород черемшанской свиты.** Район исследования расположен в Жидойском блоке, в юго-восточной части которого преобладают породы предположительно жидойской и зогинской свит, а в северо-западной — породы черемшанской свиты шарыжалгайского комплекса (серии). Черемшанская свита здесь сложена биотитовыми, амфибол-биотитовыми, гранат-биотитовыми, гранат-кордиерит-биотитовыми гнейсами, переслаивающимися с амфиболитами, линзами и горизонтами мраморов, кальцифиров. Встречаются горизонты амфибол-биотитовых, двупироксеновых и биотит-гиперстеновых кристаллосланцев, кордиеритовых гнейсов. Полагают, что гнейсы черемшанской толщи соответствуют глинистым породам монтмориллонитового состава, а также базитам [Галимова и др., 2009]. Первичные породы были метаморфизованы в условиях гранулитовой фации с наложенным регрессивным метаморфизмом амфиболитовой фации. Кроме того, они испытали ультраметаморфизм, мигматизацию в связи с формированием позднеархейских мигматит-гранитов китойского комплекса.

В черемшанской свите выделяются три генетических типа пород — метаморфического, ультраметаморфического (магматического) и постультраметаморфического (постмагматического) этапов образования [Левицкий, 2005]. В свите доля протолитов ортомагматических метаморфических пород не превышает 30 %, а в районе исследований их не больше 2—3 %. В породах метаморфического этапа могут отмечаться минералы ультраметаморфического и постультраметаморфического этапов, а в образованиях ультраметаморфического — большой круг высоко- и низкотемпературных минералов, включая сульфиды.

*Породы метаморфического этапа* представлены разнообразными метаосадочными биотит-кордиеритовыми (Crd, Bt, Pl, Qz; ± Орх, Ро, Ру, Gr), биотитовыми (Bt, Pl, Qz; ± Crd, Sil, Ро, Ру, Gr), гранат-биотитовыми (Grt, Bt, Pl, Qz; ± Crd, Sil, Ро, Ру, Gr) гнейсами. Ортомагматические (пирокластические) гиперстеновые (Орх, Pl, Срх; ± Qz, Ро, Ру, Gr), двупироксеновые (Орх, Срх, Pl; ± Qz, Ро, Ру, Gr), гиперстен-биотитовые (Орх, Bt, Pl; ± Qz, Ро, Ру, Gr) плагиогнейсы и плагиосланцы развиты ограниченно и реконструируются как метабазальтоиды и(или) пирокластические породы [Петрова, Левицкий, 1984]. В подчиненном количестве, иногда в виде тонких прослоев (2—10 мм), присутствуют кварциты, кварцитогнейсы, кальцитовые мраморы и пироксеновые кальцифиры с редкими прослоями маломощных двупироксеновых (± Bt), гиперстеновых (Pl ± Gr, Орх, Crd), кордиеритсодержащих (± Bt, Sil, Grt, Орх) плагиогнейсов и плагиосланцев иногда с графитом и сульфидами (пирротин, пирит, очень редко халькопирит). Отмечены резкие и постепенные переходы от кордиерит- и гиперстенсодержащих гнейсов к существенно графитовым, графит-сульфидным, сульфидно-графитовым породам (колчеданным рудам).

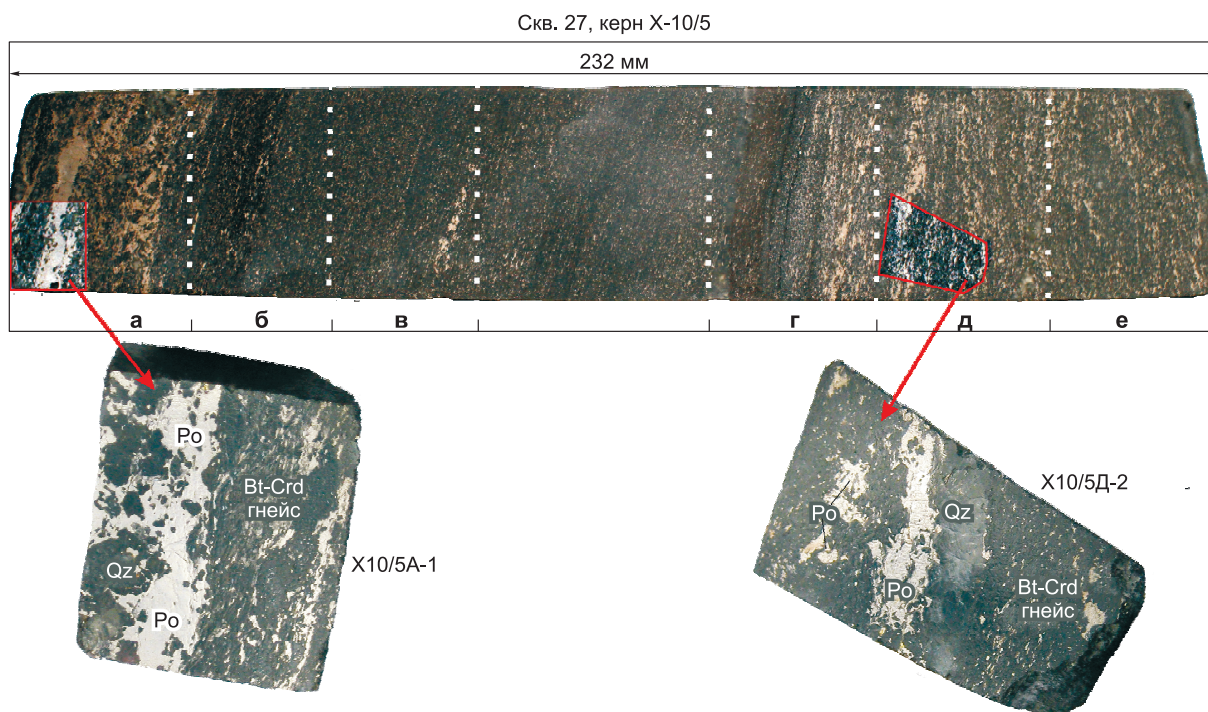
Количество сульфидов в карбонатных и особенно алюмосиликатных породах может варьировать от единичных зерен до 40—50 % в виде вкрапленности зерен, их агрегатов, прожилков, гнезд, скоплений, с гранобластовыми и линзовидными обособлениями, согласных и несогласных с простираемостью слоистой толщи. Мощность сульфидных обособлений (пропластков, линз, гнезд) может достигать 15—20 см.

Обычно в образцах, полированных штуфах (рис. 2), шлифах отмечается очень тонкое (3—5 мм) переслаивание отмеченных разновидностей между собой, что указывает на их принадлежность к метаосадочным и(или) пирокластическим образованиям. Мощность прослоев кальцитовых мраморов и кальцифиров среди гнейсов может варьировать от 2—15 см до 2—3 м. Подобная стратификация с сохранением неизменных протолитов гнейсов и сланцев отмечается во всей черемшанской свите.

*Породы ультраметаморфического этапа* — это интенсивно мигматизированные сланцы и гнейсы, плагиоклазовые и калишпатовые мигматиты, а также секущие тела гранитоидов в толщах гнейсов и кристаллических сланцев. Доля пород этого этапа по сравнению с другими участками шарыжалгайской серии (например, на побережье оз. Байкал их 80—90 %) весьма ограничена и не превышает 10 %.

*Породы постмагматического этапа* являются наиболее поздними. Среди них встречаются как полно-, так и неполнопроявленные метасоматические породы [Плющев и др., 1981]. К ним относятся скаполитовые, флогопитовые, амфиболовые, цоизитовые, хлоритовые, а также перекристаллизованные и преобразованные графит-сульфидные породы, в которых пирротин преобладает над пиритом и появляется галенит и халькопирит. Они обычно слагают секущей формы прожилки, гнезда мощностью от 0.5 мм до 5—6 см с сидеронитовой текстурой.

Еще одной особенностью черемшанской свиты является обилие в ней карбонатных пород (в основном кальцитовых), по которым развиваются многочисленные, но крайне маломощные (обычно 1—15 см) тела зональных апокарбонатных и апосиликатных метасоматитов [Левицкий, 2005]. Тыловые их зоны сложены околоскарновыми [Жариков, 1968; Шабынин, 1973; и др.] апоалюмосиликатными и (или) апокарбонатными пироксен-плагиоклазовыми и плагиоклаз-пироксеновыми породами, апокарбонатными пироксеновыми и апогнейсовыми шпинель-пироксен-флогопитовыми метасоматитами, наблюдаемыми в виде согласных тел в контактах сланцев (или гнейсов) с мраморами.



**Рис. 2. Фрагмент керна из скв. 27, черемшанская свита (инт. 116—120 м).**

Прожилково-вкрапленное сульфидное оруденение в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе. Выделения рудных минералов подчеркивают метаморфическую сланцеватость. Для исследования образец был разделен на несколько участков, которым были присвоены дополнительные буквенно-цифровые обозначения. Здесь и далее: индексы минералов, по [Whitney, Evans, 2010]: Act — актинолит, Ank — анкерит, Ap — апатит, Bt — биотит, Cal — кальцит, Csp — халькопирит, Chl — хлорит, Crx — моноклинный пироксен, Crd — кордиерит, Ep — эпидот, Gr — графит, Grt — гранат, Hbl — роговая обманка, Kfs — калиевый полевой шпат, Mgt — магнетит, Ms — мусковит, Orx — ромбический пироксен, Phl — флогопит, Pl — плагиоклаз, Pn — пентландит, Po — пирротин, Py — пирит, Pr — пирротин, Sil — силлиманит, Spl — шпинель, Srp — серпентин, Ttn — титанит, Qz — кварц.

**Петрогеохимические особенности пород.** В породах метаморфического этапа, часть из которых обогащена сульфидами (> 4%), графитом и может быть отнесена к колчеданным рудам, фиксируются широкие вариации содержаний петрогенных и редких элементов (табл. 1, ан. 1, 3—7, 8, 11). В ряде случаев отмечены anomalously высокие содержания  $Al_2O_3$ , железа, MgO, CaO,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ , S, F, Mo, Sn, Ag, умеренные — Ba, La, Ce, Nd, Yb, Y, Pb, Cu, Cr, V, Ni, Co, Sc, низкие — Li, Sr, Rb, Zr (см. табл. 1). По данным сцинтилляционного анализа, породы, обогащенные графитом ( $\pm$  пирит, пирротин), характеризуются концентрациями (г/т) выше кларковых Au (до 0.06), Pt (до 0.04), Pd (0.03).

*Палеорекострукции составов метаморфических пород.* По классификации А.Н. Неелова [1980], большая часть протолитов пород метаморфического этапа реконструируются как глинистые осадки: пелиты; карбонатные, железистые алевропелиты; карбонатистые аргиллиты; полимиктовые, граувакковые, пелит-карбонатные алевролиты; алевролитовые карбонатолиты. В меньшей степени присутствуют аркозы и субаркозы, полимиктовые, карбонатные и карбонатно-железистые песчаники.

Расчеты геохимических модулей (ГМ, АМ, ЩМ, ТМ, НКМ, по [Юдович, Кетрис, 2000]) показали, что плагиогнейсы и плагиосланцы с богатой сульфидной и графитовой минерализацией относятся к гипогидролизатам (ГМ = 0.56—0.85), с богатой графитовой и убогой сульфидной минерализацией (ГМ = 0.86—2.0) — к нормогидролизатам, с убогой графитовой и сульфидной минерализацией — к супергидролизатам (ГМ = 2.1—10.0) (табл. 2).

Метаморфические породы, протолитом которых являются пелит-алевритовые осадки с повышенными значениями модулей ГМ, АМ, ФМ и низкими — ЩМ и ЗМ (см. табл. 2), как правило, обогащены сульфидами и графитом. Сульфидная и графитовая минерализация присуща гидролизатным, а не кластогенным (граувакковым, карбонатным алевролитам; аркозам и субаркозам; полимиктовым, карбонатным и карбонатно-железистым песчаникам) образованиям. Содержания S в породах (см. табл. 1) не достигают 20%, что не позволяет отнести их к сульфидолитам. Однако следует учитывать, что наиболее богатые сульфидами образцы (массивные и густовкрапленные руды) в представленную выборку не попали.

Таблица 1.

## Химический (мас. %) и редкоземельный (г/т) состав пород

Компо- нент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	X1/15	X1/16	X1/37	X1/386	X1/40	X10/4	X10/6	X1/28	X1/316	X1/35	X11/7a	X5/2a
SiO <sub>2</sub>	49.48	48.95	46.05	36.29	42.62	40.44	46.60	53.20	40.21	53.06	24.02	56.44
TiO <sub>2</sub>	0.75	0.76	0.63	0.49	0.38	1.04	0.66	1.56	0.42	0.59	0.11	0.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.85	18.30	16.05	11.81	12.30	11.3	13.2	14.24	8.32	13.72	4.60	9.45
FeO	—	8.58	7.89	23.8	7.99	14.5	7.45	13.2	21.01	14.18	18.95	9.25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.2*	1.43	4.44	6.05	5.23	2.70	1.43	1.69	2.98	2.02	11.61	0.75
MnO	0.15	0.15	0.04	0.05	0.08	0.09	0.13	0.23	0.39	0.24	0.19	0.14
MgO	3.60	4.70	2.10	1.36	2.30	2.30	2.40	5.30	4.75	3.30	1.75	3.07
CaO	2.30	2.00	1.80	0.78	1.30	1.85	1.30	7.93	1.30	7.19	2.33	16.48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.12	0.10	0.05	0.10	0.08	0.07	0.15	0.12	0.10	0.07	0.08
K <sub>2</sub> O	2.51	4.01	2.4	4.64	2.76	1.76	2.59	0.36	3.62	1.45	1.13	1.51
Na <sub>2</sub> O	1.76	1.98	2.12	1.72	1.39	1.45	1.50	1.41	1.19	1.82	0.55	0.58
П.п.п.	6.42	4.81	10.31	2.37	17.47	15.20	17.59	0.98	9.01	0.84	23.10	0.85
S	6.47	3.40	5.73	10.77	5.63	7.27	4.92	—	6.38	1.21	10.93	1.52
CO <sub>2</sub>	0.37	0.52	0.53	—	0.58	0.24	0.44	—	0.43	—	0.95	—
Сумма	100.01	99.95	100.31	100.18	100.13	100.22	100.28	100.25	100.13	99.72	100.29	100.49
Li	40	30	19	14	17	18	18	16	11	18	5	24
Rb	70	12	72	100	94	60	68	16	88	28	26	54
Ba	330	410	340	310	340	320	490	151	695	460	150	280
Sr	110	130	100	50	100	85	110	143	85	130	25	350
B	28	27	—	28	44	39	47	5	—	—	8.9	62
Be	1.15	0.8	4.4	1.25	1.85	1.25	1	0.9	1.25	4	0.65	1
F	1600	2400	1200	725	735	1700	1150	160	450	280	720	340
Mo	6	3.6	—	3	3.6	6.2	7	1.3	10	8	2.5	2.3
Sn	12	4.8	4	6.3	4.4	14	9.1	1.0	—	2	6.1	6.7
La	35	68	30	14	35	24	30	13	5	34	2	21
Ce	68	130	65	30	65	47	65	28	15	77	2	57
Nd	31	62	27	19	32	20	30	17	5	22	2	18
Yb	2.4	2	4.8	1.4	3.5	2.8	3	3.5	0.5	3.2	1.6	2.5
Y	23	20	34	16	36	29	30	31	15	23	11	18
Zr	110	130	100	65	90	80	90	152	60	80	40	70
Zn	770	340	400	400	140	3700	550	100	1000	200	1000	88
Pb	51	73	30	72	33	73	62	6	40	20	110	8.6
Cu	310	180	300	270	160	280	160	56	350	100	680	8.9
Cr	160	210	20	120	120	130	120	180	210	300	67	79
V	250	210	60	74	170	130	150	332	180	200	100	110
Ni	140	82	100	160	120	130	130	80	150	100	240	57
Co	43	31	60	95	37	63	46	44	70	40	130	11
Sc	19	31	—	25	25	18	23	44	34	—	9	12
Ag	1.3	0.48	—	0.34	1.35	0.86	—	0.07	0.15	0.1	0.83	—

Примечание. 1, 3 — биотит-кордиеритовый плагиогнейс (Pl, Qz, Crd, Bt, Kfs, Po, Py, Gr), 2 — биотит-кордиеритовый плагиогнейс (Sil, Crd, Bt, Po, Gr), 4, 5 — биотит-кордиеритовый мигматизированный плагиогнейс (Kfs, Crd, Bt, Po, Gr, Sil), 6 — кордиерит-биотитовый плагиогнейс (Kfs, Crd, Bt, Po, Gr, Spr), 7 — кордиеритовый плагиогнейс (Crd, Kfs, Gr, Sil, Bt, Po), 8, 9 — гиперстеновый плагиогнейс (Orx, Po, Bt, Gr), 10 — дупироксеновый плагиогнейс (Orx, Spr, Bt, Po, Gr, Chl), 11 — дупироксеновый измененный плагиогнейс (Orx, Spr, Bt, Po, Gr, Chl, Ms), 12 — пироксен-плагиоклазовая апогнейсовая порода (Pl, Orx, Kfs, Bt, Ms). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* — все железо выражено в виде Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прочерк — не определялось.

Таблица 2. Модули ГМ, АМ, ФМ, ЩМ, ТМ, ЖМ, НКМ, ЗМ, по [Юдович, Кетрис, 2002], для плагиосланцев и плагиогнейсов черемшанской свиты шарыжалгайского комплекса

Порода	ГМ	АМ	ФМ	ЩМ	ТМ	ЖМ	НКМ	ЗМ
Плагиогнейсы и плагиосланцы с богатой сульфидной и графитовой минерализацией	$\frac{0.89}{0.49-1.48}$	$\frac{0.29}{0.07-0.38}$	$\frac{0.68}{0.24-1.35}$	$\frac{0.6}{0.31-0.97}$	$\frac{0.07}{0-0.22}$	$\frac{2.48}{0.01-10.62}$	$\frac{0.39}{0.2-0.64}$	$\frac{3.36}{0.97-7.05}$
Плагиосланцы и плагиогнейсы с богатой графитовой и убогой сульфидной минерализацией	$\frac{0.69}{0.67-0.73}$	$\frac{0.34}{0.29-0.37}$	$\frac{0.43}{0.40-0.49}$	$\frac{0.64}{0.44-0.9}$	$\frac{0.11}{0.06-0.21}$	$\frac{0.85}{0.75-1.06}$	$\frac{0.32}{0.25-0.46}$	$\frac{7.66}{5.25-12.27}$
Плагиосланцы и плагиогнейсы с убогой графитовой и сульфидной минерализацией	$\frac{1.47}{0.41-7.00}$	$\frac{0.30}{0.24-0.37}$	$\frac{0.47}{0.21-0.85}$	$\frac{1.00}{0.14-2.72}$	$\frac{0.08}{0.03-0.2}$	$\frac{1.09}{0.53-1.72}$	$\frac{0.29}{0.13-0.39}$	$\frac{7.00}{1.53-11.71}$
Плагиосланцы и плагиогнейсы с аксессуарной и без графитовой и сульфидной минерализации	$\frac{0.55}{0.23-1.01}$	$\frac{0.27}{0.13-0.48}$	$\frac{0.37}{0.09-0.76}$	$\frac{2.38}{0.17-11.13}$	$\frac{0.09}{0.02-0.21}$	$\frac{0.89}{0.02-3.28}$	$\frac{0.29}{0.04-0.56}$	$\frac{10.99}{1.49-120.15}$

Примечание. Гидролизатный модуль (ГМ) —  $(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO})/\text{SiO}_2$ ; алюмокремниевый модуль (АМ) —  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; фемический модуль (ФМ) —  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ ; щелочной модуль (ЩМ) —  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ; титановый модуль (ТМ) —  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; железный модуль (ЖМ)  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO})/(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ ; модуль нормированной щелочности (НКМ) —  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; закисный модуль (ЗМ) —  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Доля графита в породах высока, поэтому обогащенные углеродом разности гнейсов и сланцев могут относиться к кахемолитам, развитым по биогенному протолиту. Изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ ) в графите, измеренный нами для двух образцов, колеблется в интервале  $-26.2\dots-31.3$  ‰, что также поддерживает предположение о биогенном протолите. Эти факты указывают на то, что изученные образования с графитом и сульфидами, с большой долей вероятности, являются метаморфизованными неоархейско-раннепалеопротерозойскими аналогами черных сланцев, а вскрытые скважинами сульфиды — стратиформным колчеданным рудопроявлением.

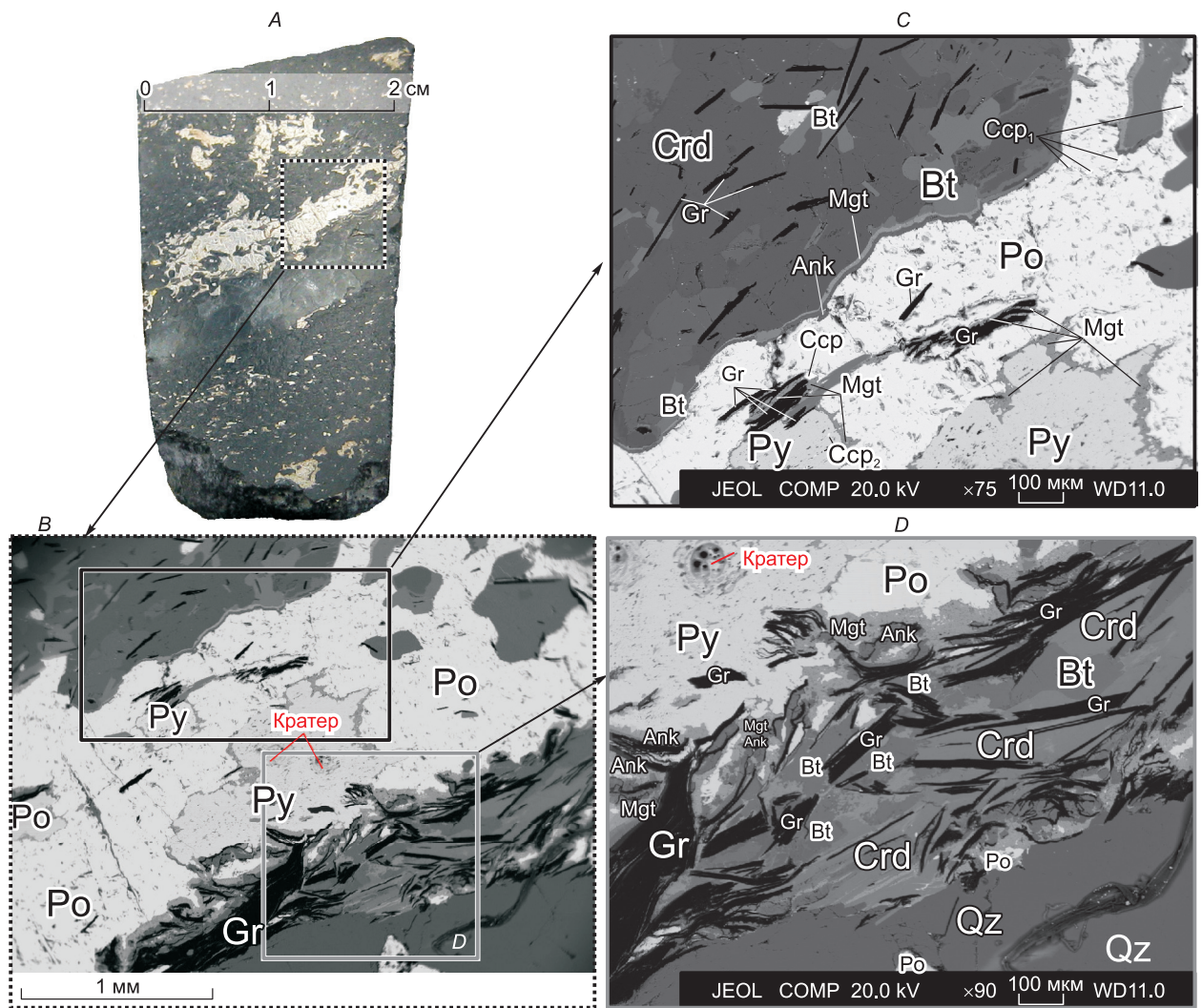
**Особенности сульфидной минерализации.** Обычно в породах шарыжалгайского и китойского комплексов сульфиды (пирит, пирротин, халькопирит) встречаются очень редко. Они отмечены только как аксессуарные минералы в метатерригенных глиноземистых гнейсах гранулитовой фации, реже в метамагматических апобазальтовых двупироксеновых плагиосланцах, реконструируемых как metabазальты нормальных и известково-щелочных серий, а также в апокарбонатных и апоалюмосиликатных метасоматитах ультраметаморфического и постультраметаморфического этапов.

В черемшанской свите пирротин, пирит, халькопирит широко распространены в парагенезисе с графитом. В породах метаморфического этапа они присутствуют в виде мелких согласных обособлений, равномерной вкрапленности в парагнейсах, ортогнейсах и ортосланцах гранулитовой фации. В наложенных образованиях ультраметаморфического и постультраметаморфического этапов фиксируется замещение высокотемпературных парагенезисов низкотемпературными, перекристаллизация всех минералов, включая графит и сульфиды, их развитие в качестве разноразмерных неравномерно распределенных обособлений и прожилков, секущих метаморфическую сланцеватость.

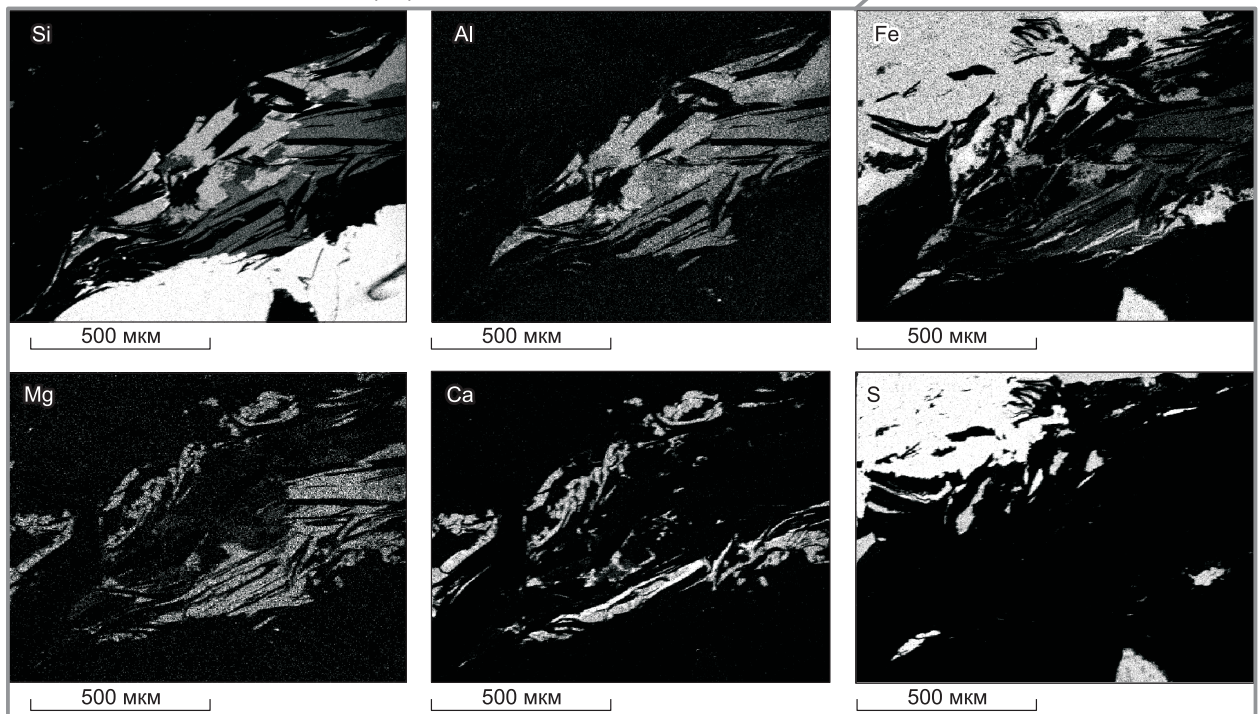
Характерным примером сульфидных руд, сформированных на метаморфическом этапе и подвергшихся частичным преобразованиям, является обр. X10/5, скв. 27. Здесь сульфидное руденение состоит преимущественно из пирротина, в котором присутствуют реликтовые выделения пирита, в меньшей мере халькопирита и сфалерита. На рис. 3 представлен небольшой фрагмент керна (см. рис. 2), где в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе присутствует жильная, гнездово-вкрапленная и мелковкрапленная сульфидная минерализация. В верхней части образца (см. рис. 3, А) преобладает прожилково-гнездовая минерализация, в нижней — мелковкрапленная. В центральной части образца параллельно небольшой сульфидной жилке располагается кварцевый прожилок, почти не содержащий сульфидов.

Строение сульфидного прожилка, в котором были проведены исследования изотопного состава S, приведено на рис. 3, фрагменты В, С, D. Прожилок сложен преимущественно пирротинном, в котором сохранились реликты пирита. Пирит контактирует с пирротинном через тонкую реакционную кайму магнетита.

Вмещающая сульфидную минерализацию порода сложена кордиеритом, изометричными зернами биотита и удлиненными кристаллами графита. На границе рудного прожилка и вмещающих силикатов



Поэлементное картирование, D





### Рис. 3. Структура и минеральный состав образца сульфидных руд № X10/5Д-2 из керна скв. 27.

Прожилково-вкрапленное оруденение (фрагмент *A*) в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе представлено преимущественно пирротином. Реликты пирита (фрагмент *B*) в пирротине, содержащие мелкие выделения халькопирита, окружены реакционной каймой магнетита (фрагмент *C*). На границе с вмещающими силикатами у пирротина периодически фиксируется каемка, состоящая из чередования магнетита и анкерита. Прилегающая к прожилку силикатная матрица содержит биотит, кордиерит и графит (фрагменты *C* и *D*). Хотя основная масса графита концентрируется преимущественно в окружающей силикатной матрице, отдельные мелкие выделения фиксируются и в пирротине. Ориентировка минералов соответствует направлению метаморфогенной сланцеватости. Поэлементное картирование фрагмента *D* позволяет увидеть детали взаимоотношений минералов.

присутствует реакционная каемка (см. рис. 3, *C*), состоящая из магнетита и анкерита. Кайма магнетита содержит мельчайшие зерна пирита. Пирротин прожилка содержит включения халькопирита неправильной формы ( $\text{Csr}_1$ , см. рис. 3, *C*), захваченные кристаллы графита и фрагменты пирита неправильной формы, окруженные каймой магнетита. В пирите присутствуют мелкие выделения халькопирита ( $\text{Csr}_2$ , см. рис. 3, *C*), которые отличаются по составу от халькопирита из пирротина.

На рисунке 3, *D* показан характер соотношения минералов на нижней границе рудного прожилка. Здесь также фиксируется реакционная каемка, состоящая из анкерита и магнетита. Графит, кордиерит и биотит образуют сложные сростания кристаллов в промежутке между кварцевым и рудным прожилками. Для этого участка выполнено поэлементное картирование (см. рис. 3, поэлементное картирование, *D*). Сульфидные породы (руды) располагаются преимущественно в верхней части карты, они хорошо фиксируются по высокому содержанию серы. Фрагмент кварцевого прожилка виден по высокой интенсивности кремния (белое). Кордиерит (светло-серый) и биотит (темно-серый) хорошо маркируются по рентгеновскому спектру Al, а также биотит легко выделяется на карте Mg. По рентгеновским спектрам кальция регистрируются выделения анкерита. Карта Fe демонстрирует магнетитовые каймы и зерна (белое), сульфиды показаны светло-серым (пирит и пирротин здесь не различаются), темно-серые кристаллы — биотит.

Все это свидетельствует о сложной, многостадийной истории формирования сульфидов в породах и рудах черемшанской свиты от образования их протолитов до процессов преобразований на разных этапах.

**Геохимия изотопов серы в породах черемшанской свиты.** Сульфидные минералы пород черемшанской свиты характеризуются относительно небольшим диапазоном вариаций величин  $\delta^{34}\text{S}$  (от +0.76 до +6.3 ‰), большей частью концентрирующихся в интервале  $2.5 < \delta^{34}\text{S} < 5.5$  ‰ (табл. 3). Минимальное значение  $\delta^{34}\text{S}$  зафиксировано в пирротине из плагиоклаз-пироксеновой апокарбонатной амфиболитизированной породы ультраметаморфического этапа явно аллохимической природы (см. табл. 3, обр. 19 (X146)), а максимальное — из биотит-кордиеритового плагиогнейса метаморфического этапа (см. табл. 3, обр. 26 (X10/5)). Значения  $\delta^{34}\text{S} \approx 0$  ‰ обычно интерпретируют как мантийные, а положительные значения  $\delta^{34}\text{S}$  связывают с вовлечением в рудный процесс серы осадочных сульфатов [Гриненко, Гриненко, 1974]. Для колчеданных руд такие значения объясняются смешением серы, выщелоченной при растворении магматических сульфидов ( $\delta^{34}\text{S} \approx 0$  ‰) из пород океанической коры и редукции сульфатов ( $\delta^{34}\text{S} \approx 21$  ‰) морской воды [Гричук, Леин, 1991]. В целом для сульфидных руд гидротермальных систем современных океанов характерен относительно узкий интервал изменения  $0 < \delta^{34}\text{S} < 6$  ‰ [Butler et al., 1998]. Полученные значения  $\delta^{34}\text{S}$  для сульфидов пород черемшанской свиты полностью укладываются в этот диапазон.

Вариации  $\delta^{33}\text{S}$  также характеризуются относительно небольшим диапазоном положительных значений  $0.24 < \delta^{33}\text{S} < 6.07$  ‰. Однако только часть значений  $\delta^{33}\text{S}$  соответствует масс-зависимому фракционированию. Большинство исследованных образцов сульфидов черемшанской толщи содержат следы масс-независимого фракционирования изотопов серы (см. табл. 3). В них обнаружены аномалии  $\Delta^{33}\text{S}$  в диапазоне от -1.44 до +3.49 ‰.

Наибольшие положительные значения  $\Delta^{33}\text{S}$  в сульфидах присущи породам метаморфического этапа — двупироксеновым плагиогнейсам, кордиеритовым гнейсам, кварцитогнейсам и кварцитам (см. табл. 3). Величина аномалии в них колеблется в интервале  $2.4 < \Delta^{33}\text{S} < 3.5$  ‰. Породы, испытавшие ультраметаморфизм и метасоматоз, обладают меньшими величинами  $\Delta^{33}\text{S}$  (в интервале  $1.5 < \Delta^{33}\text{S} < 0.5$  ‰). И самые поздние метасоматические породы обладают очень маленькой остаточной  $\Delta^{33}\text{S}$ , величина которой не выходит за рамки  $\pm 0.5$  ‰.

Взаимоотношение минералов показывают, что в условиях гранулитового метаморфизма большая часть пирротина возникла за счет пирита, хотя нельзя исключать и первичного происхождения какой-то его части. Особенностью изотопного состава сульфидов черемшанской свиты является стабильно более тяжелый состав изотопов серы ( $\delta^{34}\text{S}$  и  $\delta^{33}\text{S}$ ) в пиритах по отношению к пирротину. При этом величина аномалии ( $\Delta^{33}\text{S}$ ) остается практически одинаковой. В пирите  $\delta^{34}\text{S}$  выше, чем в пирротине на

Таблица 3. Характеристика образцов и содержание в них изотопов серы (‰)

№ п/п	Номер скважины	Глубина от поверхности, м	№ обр.	Тип породы и минеральная ассоциация	Анализируемый минерал	$\delta^{33}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	<b>Скв. № 7</b>	30—32	X1/9	Порода пироксен-плагиоклазовая с вкрапленной сульфидной минерализацией (апокарбонатная, ультраметаморфического этапа; Pl, Crx, Cal, Gr, Bt, Ep, Po, Chl)	Пирротин	3.50	3.66	1.61
					»	3.47	3.77	1.52
		36	X1/12	Переслаивание кварцитов с гранат-биотитовыми кварцитогеями с редкой вкрапленностью сульфидов (Qz, Gr, Bt, Po)	»	4.12	3.73	2.20
					»	4.10	3.97	2.06
					»	4.10	4.02	2.03
		38	X1/15	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый (Pl, Qz, Crd, Bt, Kfs, Po, Py, Gr)	Пирит	4.29	4.90	1.76
					Пирротин	3.60	3.59	1.75
		42	X1/16	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый с силлиманитом (Pl, Qz, Sil, Crd, Bt, Po, Py, Gr)	Пирит	4.47	3.89	2.41
					Пирротин	3.71	2.42	2.46
		59	X1/28	Гнейс гиперстеновый с вкрапленностью сульфидов (Orx, Pl, Qz, Crx, Bt, Po, Gr)	»	5.40	5.35	2.65
					»	5.31	5.13	2.66
					»	5.15	4.91	2.62
			»	4.72	4.09	2.64		
6	79	X1/316	Плагиогнейс гиперстеновый с очень редкой вкрапленностью сульфидов (Crx, Pl, Qz, Bt, Po, Gr)	»	3.14	3.69	1.24	
				»	3.17	3.79	1.22	
				»	2.98	3.40	1.23	
7	157	X1/35	Плагиогнейс дупироксеновый с редкой вкрапленностью сульфидов (Crx, Orx, Pl, Qz, Bt, Po, Gr, Chl)	»	1.53	1.97	0.51	
8	162	90—181	Скарн пироксеновый (геденбергитовый) с сульфидами (Crx, Bt, Pl, Hbl, Act, Cal, Py, Po, Ccp)	Халькопирит	3.30	2.50	2.00	
				Пирротин	3.30	2.60	1.99	
				»	3.20	2.40	1.95	
9	177	X1/37	Плагиогнейс кордиеритовый с редкой вкрапленностью сульфидов (Pl, Oz, Crd, Bt, Kfs, Po, Py, Gr)	Пирит	5.12	4.80	2.64	
				Пирротин	4.69	3.85	2.70	
10	177.5	X1/386	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый (Pl, Qz, Kfs, Crd, Sil, Bt, Po, Gr)	»	4.99	4.49	2.67	
11	178.5	90—183	Сульфидные породы (убогие руды) в мелкозернистых гнейсах (Po, Py, Gr, Pl, Qz, Kfs, Crd)	Пирротин	2.3	3.3	0.58	
				Пирит	3.0	4.7	0.57	
				Пирротин	2.5	3.5	0.66	
12	179.3	X1/40	Плагиогнейс графит-пирротин-кордиеритовый с вкрапленной сульфидной минерализацией (Pl, Qz, Kfs, Sil, Crd, Bt, Po, Gr)	Пирит	5.56	5.55	2.70	
				Пирротин	4.79	4.11	2.66	
13	<b>Скв. № 11</b>	167	X11/3	Плагиогнейс дупироксеновый с вкрапленной сульфидной минерализацией (Pl, Qz, Crx, Orx, Bt, Hbl, Gr, Po, Py)	Пирит	6.07	5.00	3.49
					Пирротин	5.21	3.29	3.50
					»	4.54	2.13	3.43
					»	4.78	2.58	3.44
					»	4.63	2.18	3.49
14	205	X11/7a	Плагиогнейс дупироксеновый с редкой вкрапленностью сульфидов измененный (Pl, Qz, Orx, Crx, Bt, Po, Gr, Chl, Ms)	»	4.55	2.05	3.49	
				»	2.85	2.49	1.56	
				»	2.33	1.73	1.44	
				»	2.34	1.82	1.40	
15	<b>Скв. № 12</b>	87.3—95.6	X6/1	Кальцифир пироксеновый (апокарбонатный, ультраметаморфического этапа; Crx, Qz, Pl, Kfs, Gr, Py)	Пирит	3.55	4.87	1.05
					»	3.59	4.95	1.05
16		308.5	90—88	Пирротиновые породы (сплошные руды) в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе (Po)	Пирротин	0.32	3.55	-1.40

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	Скв. № 12				Пирротин	0.37	3.41	-1.39
»					0.13	3.21	-1.52	
»					0.22	3.27	-1.46	
»					0.14	1.18	-1.49	
»					0.06	2.94	-1.45	
17	312.5	90—90_1	Мономинеральные пирротиновые породы (сплошные руды) в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе (Po, Ccp)	»	3.18	3.93	1.15	
»				3.16	3.88	1.16		
18	313.6	90—91	Мономинеральные пирротиновые породы (гнездовые руды) в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе (Po)	Халькопирит	3.12	3.75	1.20	
19				»	3.40	4.56	1.05	
19	314	90—92	Мономинеральные пирротиновые породы (гнездовые руды) в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе (Po)	»	3.47	3.82	1.50	
20				»	3.47	3.84	1.49	
20	505	X14a	Кальцифир пироксеновый (апокарбонатный ультраметаморфического этапа; с вкрапленностью пирротина (Cal, Cpx, Hbl, Act, Ttn, Qz, Gr, Po)	»	1.82	2.81	0.37	
21				»	1.82	2.91	0.32	
21	505	X14б	Порода плагиоклаз-пироксеновая интенсивно амфиболитизированная с редким пирротином (апокарбонатная, ультраметаморфического этапа; Cpx, Hbl, Act, Pl, Kfs, Qz, Ttn, Po)	»	0.24	0.76	-0.15	
22				Скв. № 13	52	X5/2a	Порода пироксен-плагиоклазовая (апогнейсовая, ультраметаморфического этапа; Pl, Орх, Kfs, Bt, Ms, Po, Gr)	Пирротин
23	»	1.29	1.19					0.67
23	Скв. № 27	51	X10/2	Порода шпинель-пироксен-флогопитовая с сульфидами, с пирротином (апогнейсовая, с реликтивными минералами ультраметаморфического (Орх, Spr, Pl, Po, Gr, Ap) и постультраметаморфического (Phl, Chl, Ms) этапов)	Пирротин	4.07	5.52	1.22
24					»	4.10	5.52	1.26
24					»	3.86	5.50	1.02
24	108— 112	X10/4	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый с вкрапленностью пирротина (Pl, Qz, Kfs, Crd, Bt, Po, Gr, Spr)	»	5.02	4.66	2.62	
25				»	4.85	4.25	2.65	
25	116— 120	X10/5в	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый измененный — интенсивно мигматизированный с мирмекитами, редкой вкрапленностью пирротина и наложенной биотитизацией (Pl, Qz, Kfs, Crd, Bt, Po, Gr)	»	3.24	6.29	0.002	
26				»	2.82	5.45	0.014	
26				»	2.65	5.21	-0.029	
26	116— 120	X10/5А-1	Прожилково-вкрапленные сульфидные породы (руды) в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе (Pl, Bt, Crd, Kfs, Po, Gr)	»	2.74	5.31	0.01	
				»	4.10	3.29	2.41	
				»	3.73	2.56	2.41	
				»	3.97	2.87	2.49	
				»	3.91	2.77	2.49	
26	116— 120	X10/5Б-3	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый с вкрапленностью мелких зерен сульфидов (Pl, Qz, Bt, Crd, Kfs, Po, Gr)	»	4.02	2.71	2.62	
				»	4.02	2.71	2.62	
				»	4.02	2.71	2.62	
26	116— 120	X10/5В-2	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый с вкрапленностью мелких зерен сульфидов (Pl, Qz, Bt, Crd, Po, Gr)	»	4.43	3.39	2.68	
				Пирит	4.43	3.39	2.68	
26	116— 120	X10/5Г-1	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый с вкрапленностью мелких зерен сульфидов (Pl, Qz, Bt, Crd, Kfs, Py, Gr)	»	4.16	3.11	2.56	
				»	4.16	3.11	2.56	
26	116— 120	X10/5Д-2	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый с вкрапленностью мелких зерен сульфидов (Pl, Qz, Bt, Crd, Kfs, Py, Gr)	»	4.16	3.37	2.42	
				»	4.09	3.14	2.48	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
27	Скв. № 27	116— 120	X10/5Ж-3	Прожилково-вкрапленные сульфидные породы (руды) в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе (Py, Pl, Bt, Crd, Kfs)	Пирит	4.08	3.46	2.30
					»	4.07	3.31	2.37
					»	4.09	3.31	2.39
					»	4.16	3.40	2.41
	120— 124	X10/6	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый мигматизированный с графитом и равномерной вкрапленностью мелких зерен сульфидов (Pl, Qz, Po, Crd, Kfs, Gr, Sil, Bt)	Пирротин	5.56	5.58	2.69	
				»	5.51	5.41	2.73	
				»	5.19	5.27	2.48	
				»	5.43	5.20	2.75	
				»	5.16	5.10	2.53	
				»	4.97	4.25	2.64	
»	4.90	4.33	2.67					

Примечание. Ap — апатит, Act — актинолит, Bt — биотит, Gr — графит, Cal — кальцит, Csp — халькопирит, Qz — кварц, Grt — гранат, Kfs — калиевый полевой шпат, Crd — кордиерит, Hbl — роговая обманка, Crx — моноклинный пироксен, Ms — мусковит, Pl — плагиоклаз, Орх — ромбический пироксен, Py — пирит, Po — пирротин, Sil — силлиманит, Ttn — титанит, Spl — шпинель, Spn — серпентин, Chl — хлорит, Phl — флогопит.

0.95—2.8 %. В условиях изотопного равновесия такие соотношения соответствуют температурному интервалу 50—320 °C [Kajiwra, Krouse, 1971]. Такая температура значительно ниже той, которая рассчитывается по минеральным геотермометрам для вмещающих пород, испытавших метаморфизм гранулитовой фации. Это свидетельствует о том, что либо изотопное равновесие в сульфидах устанавливалось на заключительных, регрессивных, этапах ультраметаморфических и постультраметаморфических преобразований, либо они неравновесны (гетерогенны и гетерохронны).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Породы черемшанской свиты в современном состоянии представляют собой вещественные комплексы, преобразованные из первичного протолита под воздействием высоких температур и давлений. Их первичный облик был полностью изменен и может быть реконструирован только с использованием специальных методик [Предовский, 1970; Неелов, 1980; Юдович, Кетрис, 2000; и др.]. По результатам анализа химического состава пород изначально они являлись гидролизатами. Большая их часть реконструируется как осадочные породы, преимущественно глины, среди которых присутствуют аркозы и субаркозы; полимиктовые, карбонатные и карбонатно-железистые песчаники, т.е. породы, образовавшиеся в подводных условиях. Сульфиды в них присутствуют в виде мелких обособлений, равномерной вкрапленности и прослоев массивных руд. Все это свидетельствует о том, что изученные образования, с большой долей вероятности, являются метаморфизованными неорархейско-раннепалеопротерозойскими аналогами черных сланцев, а вскрытые скважинами сульфиды — проявлением стратиформных колчеданных руд.

В принципе, сера стратиформных колчеданных месторождений может иметь три источника: магматическая сера, осадочная сера из атмосферы и сера сульфата морской воды. Существует точка зрения, что доминирующим источником для таких месторождений является магматическая сера [Huston et al., 2001]. Однако исследования современных гидротермальных систем на морском дне, которые полагают эквивалентами древних колчеданных месторождений, показали, что сульфат морской воды вносит большой вклад в общий бюджет серы в рудообразовании — до 40 %, а в некоторых случаях и еще выше [Ono et al., 2007; Peters et al., 2010; Farquhar et al., 2010, 2013]. Недавнее исследование месторождений Австралии показало, что вклад сульфата морской воды в бюджет серы стратиформных колчеданных месторождений составляет от 2 до 30 %, что аналогично современным гидротермальным месторождениям [Jamieson et al., 2013; Chen et al., 2015]. Но на основе только  $\delta^{34}\text{S}$  невозможно оценить вклад осадочной серы, тем более поступившей из древней архейской атмосферы. Мы попытались определить источники серы, внесшие свой вклад в образование сульфидов черемшанской свиты, на основе ее мультизотопного состава.

Экспериментальные работы показали, что масс-независимое изотопное фракционирование серы происходит в результате фотолитических реакций с участием газов, богатых вулканической серой, в атмосфере с низким содержанием кислорода [Farquhar et al., 2000; Pavlov, Kasting, 2002]. Сернистый газ

**Рис. 4. Соотношение изотопов серы в сульфидах пород черемшанской свиты.**

Атмосферное масс-независимое фракционирование показано штриховой стрелкой. Направление масс-зависимого фракционирования при перекристаллизации во время метаморфизма показано двусторонней стрелкой. Серые поля представляют собой изотопный состав вулканических аэрозолей  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}_8$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сульфата морской воды [Ono et al., 2003]. Голубое поле — область сульфидов из пород черемшанской свиты, подвергшихся метасоматозу.

( $\text{SO}_2$ ), выбрасываемый в атмосферу в результате вулканической деятельности, имеет мантийные характеристики для  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\delta^{33}\text{S}$ , а  $\Delta^{33}\text{S} \sim 0$ . Фотохимические реакции в бескислородной атмосфере приводят к его разделению таким образом, что в результате образуются элементарная сера ( $\text{S}_8$ ) с положительными значениями для  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\Delta^{33}\text{S}$  и сульфат, для которого эти значения будут отрицательными [Ono et al., 2003; Farquhar et al., 2014; и др.]. Большая часть значений  $\Delta^{33}\text{S}$  в архейских сульфидных минералах связана со смешиванием в разных пропорциях меток атмосферного МНФ-S, переносимого элементарной серой и сульфатом [Wacey et al., 2010; Roerdink et al., 2012; Wacey et al., 2015].

Основная часть сульфидов черемшанской свиты обладает положительными значениями  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\Delta^{33}\text{S}$ , т.е. источником аномалии была элементарная сера. Большинство фигуративных точек расположены в области изотопного смешения между вулканогенной и атмосферной серой (рис. 4).

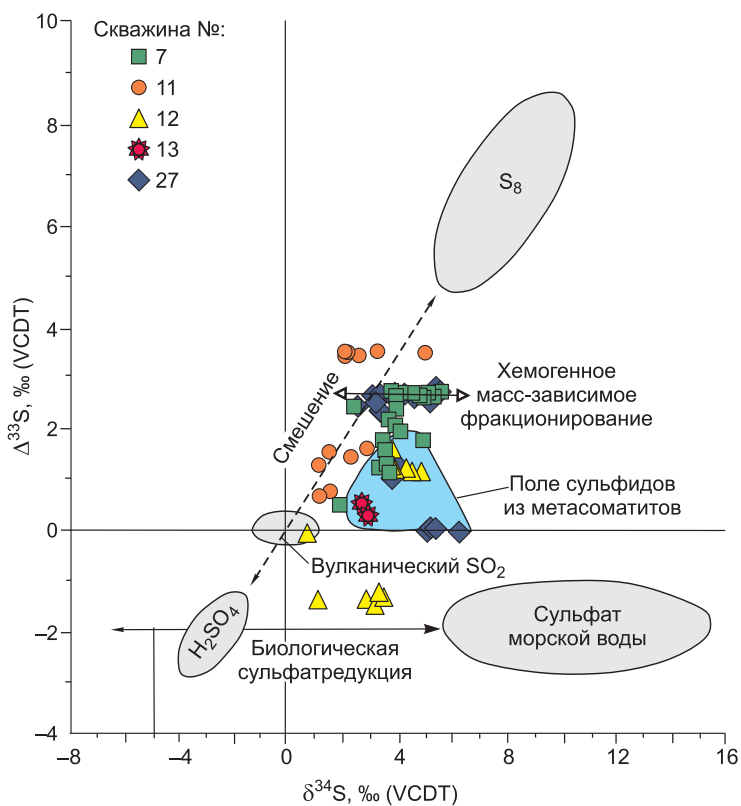
Кроме элементарной серы в процессе образования сульфидов черемшанской свиты принимала участие и сера сульфатная. Однако сульфиды с отрицательными значениями  $\Delta^{33}\text{S}$  среди исследованных пород встречаются очень редко. Это может быть связано как с неполнотой опробования, так и с особенностями формирования свиты. Например, как показывают результаты наших предварительных исследований [Высоцкий и др., 2016], в онотском и китойском комплексах Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона сульфиды характеризуются преимущественно отрицательными значениями  $\Delta^{33}\text{S}$ . Если такая дифференциация подтвердится дальнейшими исследованиями, то этот факт можно будет использовать для структурно-вещественной корреляции метаморфогенных толщ региона.

Несомненно, что первичное атмосферное фракционирование изотопов серы изменялось в результате различных геологических процессов. Однако, если сера, несущая аномалию МНФ-S, могла попасть в осадок только в момент его образования, то вулканогенная сера могла быть привнесена в любой момент на всем протяжении геологической истории исследуемых пород, в том числе при последующем метаморфизме и метасоматозе.

Для пород черемшанской свиты по мультиизотопным соотношениям серы можно отметить два процесса — биологическую (бактериальную) сульфатредукцию и метаморфогенную перекристаллизацию.

**Бактериальная сульфатредукция**, связанная с жизнедеятельностью бактерий, могла существовать уже 3.4 млрд лет назад [Ohmoto et al., 1993; Shen et al., 2001]. Процесс биологической сульфатредукции и последующее образование пирита в осадочных породах могли быть основным механизмом поглощения сульфата морской воды на границе позднего архея и раннего палеопротерозоя. Как известно, биологическая сульфатредукция приводит к увеличению  $\delta^{34}\text{S}$  вплоть до  $\sim 50$  ‰ относительно первичного сульфата [Ohmoto, Goldhaber, 1997; Canfield, 2001]. При биологической сульфатредукции фотолитического сульфата образовавшиеся в результате сульфиды будут иметь более легкий изотопный состав, а остаточный сульфат — более тяжелый (см. рис. 4).

Следы этого процесса были зафиксированы нами в одном из образцов скв. № 12 (см. рис. 4). Сульфиды в этом образце обладают очень малым количеством легкого изотопа серы ( $\delta^{33}\text{S}$  минимально во всей выборке), но большой отрицательной  $\Delta^{33}\text{S}$ . Их фигуративные точки расположены вдоль линии, соединяющей поля сульфатов морской воды и фотолитического. Распределение изотопов в исследован-



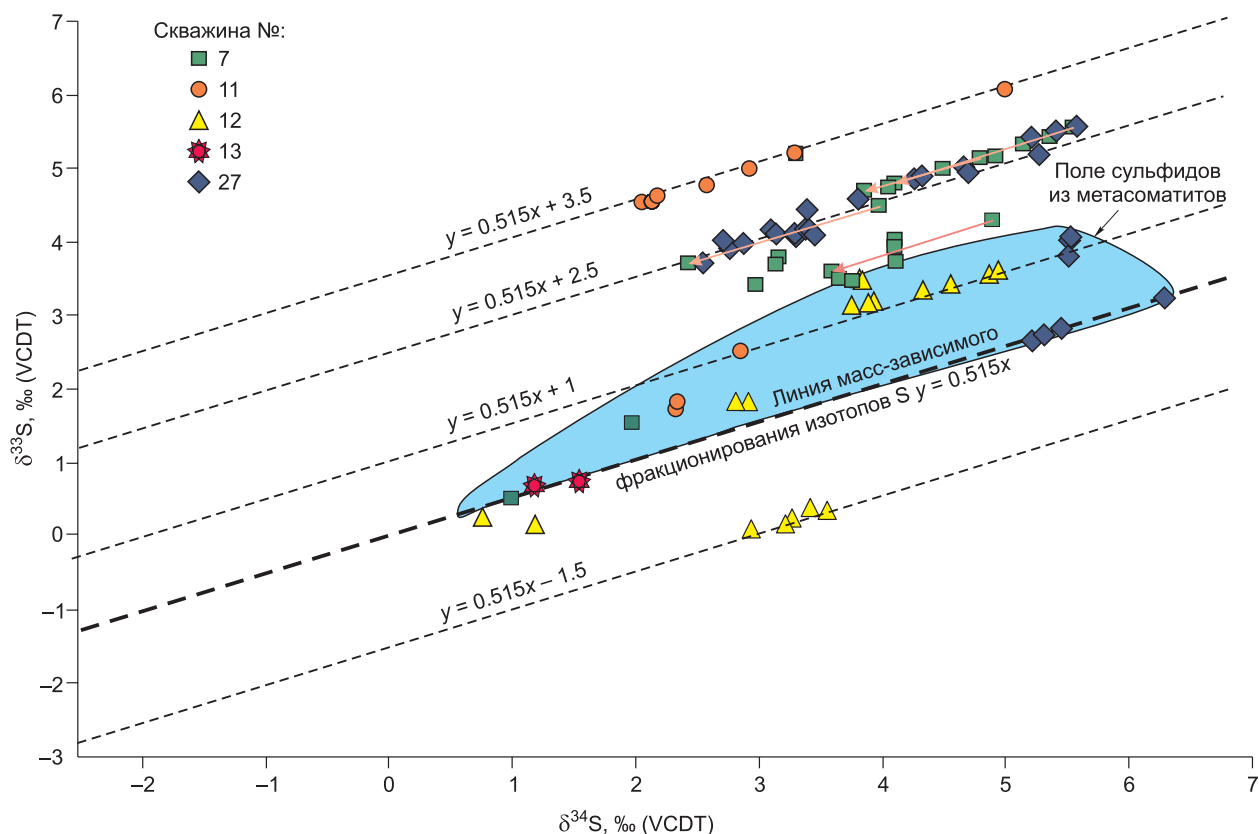


Рис. 5. Фигуративные точки сульфидов из пород черемшанской свиты в координатах  $\delta^{34}\text{S}$ — $\delta^{33}\text{S}$ .

Стрелками соединены положение пирротина и пирита из одного образца. Голубое поле — область сульфидов из пород черемшанской свиты, подвергшихся метасоматозу.

ных пирротинах неравномерно, что может быть связано как с первичными неоднородностями, так и с последующей метаморфогенной перекристаллизацией.

**Метаморфогенная перекристаллизация.** Сульфиды черемшанской свиты образуют несколько групп, имеющих близкие значения  $\delta^{34}\text{S}$ , но отличающиеся по  $\delta^{33}\text{S}$ . Небольшая часть фигуративных точек сульфидов лежит вдоль линии масс-зависимого фракционирования (рис. 5). Это сульфиды, образующие вкрапленность в скарнах и метасоматитах. Вероятно, здесь какое-то количество серы поступало с магматогенным флюидом при более поздних ультраметаморфических и постультраметаморфических преобразованиях. Эта сера обладала мантийными характеристиками. В результате смешения первичные изотопные соотношения были нарушены, а изотопная метка  $\Delta^{33}\text{S}$  сильно разбавлена, а в некоторых образцах практически стерта.

Большая часть сульфидов из пород разного состава и генетической природы сохраняет метку  $\Delta^{33}\text{S}$ , образуя серию трендов, субпараллельных линии масс-зависимого фракционирования. Эти линии характеризуют два фактора. Первый — это средняя величина аномалии ( $\Delta^{33}\text{S}$ ) в этой группе сульфидов, т.е. среднюю относительную величину количества серы, прошедшей цикл атмосферных преобразований. Второй — это размах процессов фракционирования серы при последующих наложенных процессах.

После образования метки  $\Delta^{33}\text{S}$ , при изохимическом гранулитовом метаморфизме, фракционирование изотопов серы протекало по масс-зависимому сценарию, но сама величина аномалии оставалась неизменной. Об этом, в частности, свидетельствуют тренды изменения изотопного состава серы ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{33}\text{S}$  и  $\Delta^{33}\text{S}$ ) в сосуществующих ранних пиритах и наложенных поздних пирротинах (см. табл. 3; рис. 4, 5). Видно, что максимальное количество осадочной серы ( $2.5 < \Delta^{33}\text{S} < 3.5$  ‰) фиксируется в сульфидов из пород метаморфического этапа, слабо затронутых последующими процессами ультраметаморфизма (гранитизации) и метасоматоза.

Процессы гранитизации и метасоматоза сопровождалась привнесением серы с другими (мантийными?) характеристиками. Эта привнесенная сера обладала максимальным количеством тяжелого изотопа ( $\delta^{34}\text{S} = 5.0$ — $6.3$  ‰) и не имела аномалии МНФ-S. Пирротин с такими изотопными характеристиками присутствует в биотитовом мигматите по кордиеритовому плагиогнейсу (обр. X10/5B).

Чем слабее метасоматизированы породы, тем меньше был привнос дополнительной серы, тем меньше было разбавление и тем больше остаточная величина  $\Delta^{33}\text{S}$ . В то же время процессы перекристаллизации, происходившие в результате высокоградиентного изохимического метаморфизма, хотя и приводили к изменению величин  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\delta^{33}\text{S}$ , не меняли величину  $\Delta^{33}\text{S}$ . В результате мы можем наблюдать тренды изменения  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\delta^{33}\text{S}$ , субпараллельные основной линии масс-зависимого фракционирования серы и отстоящие от нее на величину  $\Delta^{33}\text{S}$ .

## ВЫВОДЫ

Приведенные данные по вещественному составу изученных образований свидетельствуют, что большая часть пород черемшанской свиты является метаморфизованными позднеархейскими гидроталитами — вещественными аналогами черных сланцев. Сульфидное оруденение черемшанской свиты относится к стратиформному серно-колчеданному типу.

Мультиизотопный состав серы из сульфидов черемшанской свиты однозначно указывает на присутствие осадочной серы, прошедшей цикл атмосферных преобразований. Несмотря на высокоградиентный метаморфизм, последующие ультраметаморфические (гранитизация) и постультраметаморфические преобразования, сопровождавшиеся изменением первичного минерального состава пород, хомогенным фракционированием серы, метка атмосферного источника серы в сульфидных рудах во многих случаях хорошо сохранилась. Однако в породах, подвергшихся метасоматозу, метка осадочной серы была ослаблена, а в некоторых случаях и стерта, в результате разбавления привнесенной серой с мантийными характеристиками.

Разрез черемшанской свиты шарыжалгайской серии является примером стратификации экзогенных пород, сформированных на границе архея и протерозоя. Полученные результаты по изотопии серы могут использоваться в качестве дополнительного фактора для обоснования структурно-вещественной шкалы докембрия этого и других регионов, проведения корреляций с другими докембрийскими комплексами.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научных проектов №15-05-00740 и №17-05-00469.

## ЛИТЕРАТУРА

**Бибикова Е.В., Хильтова В.Я., Грачева Т.В., Макаров В.А.** Возраст зеленокаменных поясов Присяянья // Докл. АН СССР, 1982, т. 267, № 5, с. 1171—1174.

**Бибикова Е.В., Туркина О.М., Кирилова Т.И., Фукзан М.М.** Древнейшие плагиогнейсы Онетского блока шарыжалгайского выступа // Геохимия, 2006, № 3, с. 347—352.

**Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А., Левицкий В.И., Левицкий И.В., Мехоношин А.С.** Масс-независимое фракционирование изотопов серы как инструмент решения некоторых проблем петрогенезиса рудных месторождений докембрия (на примере Присяянского (Шарыжалгайского) краевого выступа Сибирского кратона // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса. (Материалы научного совещания. 11—14 октября 2016 г., г. Иркутск). Иркутск, ИЗК СО РАН, 2016, с. 43—45.

**Галимова Т.Ф., Пермиков С.А., Бобровский В.Т., Пашкова А.Г., Бормоткина Л.А., Поваринцева С.А., Матвейчук А.А., Намолова М.М., Садриев В.М.** Государственная геологическая карта РФ. М-б 1:1 000 000. СПб., Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2009.

**Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Мазукабзов А.М., Сальникова Е.Б., Скляр Е.В., Яковлева С.З.** Возраст и геодинамическая интерпретация гранитоидов китойского комплекса (юг Сибирского кратона) // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (11), с. 1139—1150.

**Глебовицкий В.А., Левченко О.А., Левицкий В.И., Ризванова Н.Г., Левский Л.К., Богомолов Е.С., Левицкий И.В.** Возрастные рубежи проявления метаморфизма на Китойском силлиманитовом месторождении (Юго-Восточное Присяянье) // ДАН, 2011, т. 436, № 3, с. 351—355.

**Габкин О.В., Мельников А.И.** Структура фундамента Сибирской платформы в зоне краевого шва. Новосибирск, Наука, 1980, 90 с.

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

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

**Жариков В.А.** Скарновые месторождения // Генезис эндогенных рудных месторождений. М., Недра, 1968, с. 220—330.

**Левицкий В.И.** Петрология и геохимия метасоматоза при формировании континентальной коры. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2005, 343 с.

**Левицкий В.И., Резницкий Л.З., Сальникова Е.Б., Левицкий И.В., Котов А.Б., Бараш И.Г., Яковлева С.З., Анисимова И.В., Плоткина Ю.В.** Возраст и происхождение Китайского месторождения силлиманитовых сланцев (Восточная Сибирь) // ДАН, 2010, т. 431, № 3, с. 386—391.

**Левицкий И.В.** Геохимия гранулитовых и зеленокаменных комплексов Присяянского выступа фундамента Сибирской платформы: Автореф. дис.... к.г.-м.н. Иркутск, ИГХ СО РАН, 2012, 23 с.

**Левченко О.А., Левицкий В.И., Ризванова Н.Г., Ковач В.П., Сергеева Н.А., Левский Л.К.** Возраст пород Иркутского блока Присяянского выступа фундамента Сибирской платформы: датирование минералов метаморфических пород // Петрология, 2012, т. 20, № 1, с. 95—101.

**Мельников А.И.** Структурная эволюция метаморфических комплексов древних щитов. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2011, 288 с.

**Неелов А.Н.** Петрохимическая классификация метаморфизованных осадочных и вулканических пород. Л., Наука, 1980, 100 с.

**Петрова З.И., Левицкий В.И.** Петрология и геохимия гранулитовых комплексов Прибайкалья. Новосибирск, Наука, 1984, 200 с.

**Плющев Е.В., Ушаков О.П., Шатов В.В., Беляев Г.М.** Методика изучения гидротермально-метасоматических образований. Л., Недра, 1981, 246 с.

**Предовский А.А.** Геохимическая реконструкция первичного состава метаморфизованных вулканогенно-осадочных образований докембрия. Апатиты, Кольский филиал АН СССР, 1970, 115 с.

**Розен О.М.** Сибирский кратон: тектоническое районирование, этапы эволюции // Геотектоника, 2003, № 3, с. 3—21.

**Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Левицкий В.И., Резницкий Л.З., Мельников А.И., Козаков И.К., Ковач В.П., Бараш И.Г., Яковлева С.З.** Возрастные рубежи высокотемпературного метаморфизма в кристаллических комплексах Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирской платформы: результаты U-Pb датирования единичных зерен циркона // Стратиграфия. Геологическая корреляция, 2007, т. 15, № 4, с. 3—19.

**Туркина О.М., Сергеев С.А., Сухоруков В.П., Родионов Н.В.** U-Pb возраст циркона из парагнейсов в гранулитовом блоке Шарыжалгайского выступа (юго-запад Сибирского кратона): свидетельства архейского осадконакопления и формирования континентальной коры от эо- до мезоархея // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (9), с. 1281—1297.

**Шабьнин Л.И.** Формация магнезиальных скарнов. М., Наука, 1973, 314 с.

**Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Основы литохимии. СПб., Наука, 2000, 480 с.

**Bekker A., Holland H.D., Wang P.-L., Rumble D. III, Stein H.J., Hannah J.L., Coetsee L.L., Beukes N.J.** Dating the rise of atmospheric oxygen // Nature, 2004, v. 427 (6970), p. 117—120.

**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, 29010'N, Mid-Atlantic Ridge // J. Geol. Soc., 1998, v. 155, p. 773—785.

**Canfield D.E.** Biogeochemistry of sulfur isotopes // Rev. Miner. Geochem., 2001, v. 43, № 1, p. 607—636.

**Chen M., Campbell I.H., Xue Y., Tian W., Ireland T.R., Holden P., Cas R.A.F., Hayman P.C., Das R.** Multiple sulfur isotope analyses support a magmatic model for the volcanogenic massive sulfide deposits of the Teutonic Bore Volcanic Complex, Yilgarn Craton, Western Australia // Econ. Geol., 2015, v. 110, p. 1411—1423.

**Farquhar J., Bao H., Thiemens M.H.** Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle // Science, 2000, v. 289, p. 756—759.

**Farquhar J., Wing B.** Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere // Earth Planet. Sci. Lett., 2003, v. 213, № 1—2, p. 1—13.

**Farquhar J., Wu N.P., Canfield D.E., Oduro H.** Connections between sulfur cycle evolution, sulfur isotopes, sediments, and base metal sulfide deposits // Econ. Geol., 2010, v. 105, № 3, p. 509—533.

**Farquhar J., Cliff J., Zerkle A.L., Kamshny A., Poulton S.W., Claire M., Adams D., Harms B.** Pathways for Neoproterozoic pyrite formation constrained by mass-independent sulfur isotopes // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 2013, v. 110, № 44, p. 17638—17643.

**Farquhar J., Zerkle A.L., Bekker A.** Geologic and geochemical constraints on Earth's early atmosphere // Treatise on geochemistry. Amsterdam, Elsevier, 2014, v. 6, p. 91—138.

**Golding S.D., Duck L.J., Young E., Baublys K.A., Glikson M., Kamber B.S.** Earliest seafloor hydrothermal systems on Earth: comparison with modern analogues / Eds. S.D. Golding, M. Glikson // Earliest life on Earth: habitats, environments and methods of detection. Dordrecht, Springer, 2011, p. 15—49.

**Hoashi M., Bevacqua D.C., Otake T., Watanabe Y., Hickman A.H., Utsunomiya S., Ohmoto H.** Primary haematite formation in an oxygenated sea 3.46 billion years ago // Nature Geoscience, 2009, p. 301—306.



- Hulston J.R., Thode H.G.** Variations in the S33, S34, and S36 contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects // *J. Geophys. Res.*, 1965, v. 70, № 14, p. 3475—3484.
- Huston D.L., Brauhart C.W., Driberg S.L., Davidson G.J., Groves D.I.** Metal leaching and inorganic sulfate reduction in volcanic-hosted massive sulfide mineral systems: Evidence from the paleo-Archean Panorama district, Western Australia // *Geology*, 2001, v. 29, № 8, p. 687—690.
- Ignatiev A., Velivetskaya T., 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.
- Jamieson J.W., Wing B.A., Farquhar J., Hannington M.D.** Neoproterozoic seawater sulphate concentrations from sulphur isotopes in massive sulphide ore // *Nat. Geosci.*, 2013, v. 6, p. 61—64.
- Johnston D.T.** Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle // *Earth Sci. Rev.*, 2011, v. 106, № 1—2, p. 161—183.
- Kajiwra Y., Krouse H.R.** Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems // *Can. J. Earth Sci.*, 1971, v. 8, p. 1397—1408.
- Lasaga A.C., Otake T., Watanabe Y., Ohmoto H.** Anomalous fractionation of sulfur isotopes during heterogeneous reactions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 268, p. 225—238.
- Levitskiy V.I., Levitskiy I.V.** Early Precambrian granulite complexes in the South-West of the Siberian Craton // *Precambrian high-grade mobile belts. Extended Abstracts.* Petrozavodsk, 2014, p. 44—45.
- Ohmoto H., Goldhaber M.** Sulfur and carbon isotopes // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* / Ed. H.L. Barnes. New York, John Wiley & Sons, 1997, p. 517—611.
- Ohmoto H., Kakegawa D., Lowe D.R.** 3.4-billion-year-old biogenic pyrite from Barberton, South Africa: sulfur isotope evidence // *Science*, 1993, v. 262, p. 555—557.
- Ono S., Eigenbrode J.L., Pavlov A.A., Kharecha P., Rumble III 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.
- Ono S., Shanks III, W.C., Rouxel O.J., Rumble D.** S-33 constraints on the seawater sulfate contribution in modern seafloor hydrothermal vent sulfides // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 1170—1182.
- Pavlov A.A., Kasting J.F.** Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere // *Astrobiology*, 2002, v. 2, № 1, p. 27—41.
- Peters M., Strauss H., Farquhar J., Ockert C., Eickmann B., Jost C.L.** Sulfur cycling at the Mid-Atlantic Ridge: A multiple sulfur isotope approach // *Chem. Geol.*, 2010, v. 269, № 3—4, p. 180—196.
- Poller U., Gladkochub D., Donskaya T., Mazukabzov A., Sklyarov E., Todt W.** Multistage magmatic and metamorphic evolution in the Southern Siberian craton: Archean and Paleoproterozoic zircon ages revealed by SHRIMP and TIMS // *Precambrian Res.*, 2005, v. 136, p. 353—368.
- Roerdink D.L., Mason P.R.D., Farquhar J., Reimer T.** Multiple sulfur isotopes in Paleoproterozoic barites identify an important role for microbial sulfate reduction in the early marine environment // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 331—332, p. 177—186.
- Shen Y., Buick R., Canfield D.E.** Isotope evidence for microbial sulphate reduction in the early Archean era // *Nature*, 2001, v. 410, p. 77—81.
- Wacey D., McLoughlin N., Whitehouse M.J., Kilburn M.R.** Two coexisting sulfur metabolisms in a ca. 3400 Ma sandstone // *Geology*, 2010, v. 38, p. 1115—1118.
- Wacey D., Noffke N., Cliff J., Barley M.E., Farquhar J.** Micro-scale quadruple sulfur isotope analysis of pyrite from the 3480 Ma Dresser Formation: New insights into sulfur cycling on the early Earth // *Precambrian Res.*, 2015, v. 258, p. 24—35.
- Watanabe Y., Farquhar J., Ohmoto H.** Anomalous fractionations of sulfur isotopes during thermochemical sulfate reduction // *Science*, 2009, v. 324, p. 370—373.
- Whitney D.L., Evans B.W.** Abbreviations for names of rock-forming minerals // *Amer. Miner.*, 2010, v. 95, p. 185—187.