

УДК 550.4/.7:553.661.2.061.14/15+621.039.86:546.221 (470.22)

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4388

Шифр специальности ВАК: 1.6.3

Влияние атмосферы и биологической деятельности на формирование сульфидов архейского колчеданного Центрально-Вожминского месторождения (Карелия)

С.В. Высоцкий, Т.А. Веливецкая, А.В. Игнатъев, А.В. Асеева✉

Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН, Россия, г. Владивосток

✉i@aaseeva.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью получения новых знаний о ранних этапах зарождения и развития Земли. Мощным инструментом для выяснения процессов, протекавших в архее и палеопротерозое, является анализ распределения изотопов серы в сульфидных минералах. В комплексе с другими данными геохимия изотопов позволяет установить источники серы для сульфидов древних вулканогенно-осадочных месторождений; геохимические факторы, влияющие на архейское колчеданное рудообразование; корректировать генетические модели и определять степень влияния бактерий на процесс минералообразования. **Цель:** с помощью анализа изотопов определить источники серы при формировании колчеданных месторождений, оценить влияние бактерий на процесс минералообразования. Выявленные особенности могут быть более широко применены к колчеданным месторождениям в разных районах мира. **Объекты.** Изученные образцы получены из керна скважин мезоархейского вулканогенно-осадочного сульфидного Центрально-Вожминского месторождения, входящего в состав Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса Карельского кратона. **Методы.** Минералогические исследования образцов пород и руд выполнены с использованием оптической микроскопии; сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для сульфидных минералов месторождения выполнен анализ соотношений четырех стабильных изотопов серы ($^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$). **Результаты.** Полученные результаты показывают, что сера в сульфидах имеет полигенный источник. Сульфиды обладают как положительными, так и отрицательными значениями $\Delta^{33}\text{S}$, что указывает на присутствие серы, образовавшейся в результате УФ-фотолиза в атмосфере и включенной в минералы. В образовании сульфидных минералов аутигенного пирита принимала участие сульфатная сера морской воды фотолитического генезиса. Этот пирит характеризуется отрицательной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ ($\sim -0,4\text{‰}$). Узкий диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ ($-2,64\text{‰} < 0 < +4,27\text{‰}$) присущ сульфидам, кристаллизовавшимся в результате биологической сульфатредукции. Элементарная сера фотолитического генезиса, мобилизованная из вмещающих осадочных пород гидротермальными растворами, обладает положительной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ (до $+1,6\text{‰}$). Она принимала участие в формировании массивных сульфидных руд.

Ключевые слова: изотопные отношения серы, архейская атмосфера, осадочные сульфиды, бактерии, Сумозерско-Кенозерский зеленокаменный пояс, Карелия

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

Для цитирования: Влияние атмосферы и биологической деятельности на формирование сульфидов архейского колчеданного Центрально-Вожминского месторождения (Карелия) / С.В. Высоцкий, Т.А. Веливецкая, А.В. Игнатъев, А.В. Асеева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 111–120. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4388

UDC 550.4/.7:553.661.2.061.14/15+621.039.86:546.221 (470.22)
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4388

Atmosphere and biological impact during sulfide formation in the Archean Central-Vozhma sulfide deposit (Karelia)

S.V. Vysotskiy, T.A. Velivetskaya, A.V. Ignatiev, A.V. Aseeva✉

Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

✉i@aaseeva.ru

Abstract. Relevance. The need of new knowledge about the early stages of the Earth. Sulfur isotope analysis of sulfide minerals is a powerful tool to understand the processes during the Archean and Paleoproterozoic. Combined with other data, isotope geochemistry provides an insight into sulfur sources of sulfides from ancient sulfide volcanosedimentary deposits; geochemical factors affecting Archean sulfide volcanosedimentary ore formation; adjust genetic models and determine the degree of influence of bacteria on the mineral formation. **Aim.** To identify the sources of sulfur during the formation of sulfide deposits via isotope analysis, and to evaluate bacteria affect mineral formation. **Objects.** They were obtained from the core of boreholes of Mesoarchean volcanosedimentary sulfide Central-Vozhma deposit, being a part of the Sumozersko-Kenozersky greenstone belt of the Karelian craton. **Methods.** Mineralogical studies of rock and ore samples were carried out using optical microscopy; scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The ratios of four stable sulfur isotopes were analyzed in sulfide minerals of the deposit ($^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$). **Results.** The results obtained demonstrated the polygenic source of sulfur in sulfides. The sulfides have both positive and negative $\Delta^{33}\text{S}$ values, indicating the presence of atmospheric sulfur formed under UV photolysis during mineral formation. Sulfide minerals include the following components: Seawater sulfate sulfur of photolytic genesis showed a negative anomaly $\Delta^{33}\text{S}$ ($\sim -0.4\text{‰}$). It was the source of authigenic pyrite. Sulfides crystallized as a result of biological sulfate reduction demonstrated a narrow range of $\delta^{34}\text{S}$ values ($-2.64\text{‰} < 0 < +4.27\text{‰}$). Elemental sulfur of photolytic genesis mobilized from the host sedimentary rocks by hydrothermal fluids. This sulfur, with a positive $\Delta^{33}\text{S}$ anomaly (up to $+1.6\text{‰}$) took part in the massive sulfide ores formation.

Keywords: sulfur isotope composition, Archean atmosphere, sedimentary sulfides, bacteria, Sumozersky-Kenozersky greenstone belt, Karelia

Acknowledgements: The research was supported by the grant of the Russian Scientific Foundation no. 21-17-00076, <https://rscf.ru/project/21-17-00076/>.

For citation: Vysotskiy S.V., Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Aseeva A.V. Atmosphere and biological impact during sulfide formation in the Archean Central-Vozhma sulfide deposit (Karelia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 111–120. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4388

Введение

Одним из свидетельств древнейших следов жизни на Земле являются находки фоссилизованных остатков простейших микроорганизмов (бактерий), органическая часть которых замещена различными минералами (кварцем, гематитом, пиритом и др.), что позволило им сохраняться длительное время [1–5 и др.]. Хотя современные исследования, основанные на морфологических, геохимических и изотопных данных, дают основания предполагать, что в архее, 3,5–2,5 миллиарда лет назад, жизнь была относительно широко распространена и развита [2], принадлежность некоторых биоформ органическим остаткам ставится некоторыми авторами под сомнение [6].

Дополнительным фактором для решения проблемы могут быть соотношения изотопов серы в сульфидах предполагаемых микрофоссилий. Ком-

бинированные значения $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ позволяют идентифицировать атмосферные, гидросферные и биологические процессы в общем круговороте серы в архее [7, 8 и др.]. Здесь приводятся новые данные о предполагаемых сульфидизированных микрофоссилиях из углеродистых сланцев Карелии и соотношении изотопов серы в них.

Краткая геологическая характеристика объекта исследования

Изученные образцы получены из керна скважины вулканогенно-осадочного месторождения, которое находится в Каменноозерской структуре Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса, расположенного в юго-восточной части Карельского кратона (рис. 1). Центральное-Вожминское является одним из более чем десяти вулканогенно-осадочных сульфидных рудопроявлений и место-

рождений, исследованных здесь разведочным бурением в конце прошлого века. Нами они относятся к бимодально-мафитовому типу вулканогенно-осадочных месторождений массивных сульфидных руд [9]. В вулканических породах этого типа месторождений преобладают лавы базальт-андезит-риолитовые и пирокластические породы. Для оруденения характерны 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 [10]. Обычно эти месторождения маркируют собой гидротермальные поля, связанные с островодужными вулканами и центрами задугового спрединга.

Центрально-Вожминское месторождение приурочено к линзе углеродсодержащих и альбит-

кварц-серицит-хлоритовых сланцев, зажатых между серпентинитами – западной и восточной частями Вожминского ультрабазитового массива [10–12]. Колчеданы представлены богатыми вкрапленными и тонко-вкрапленными массивными и полосчатыми рудами. 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 %). Для исследования были отобраны образцы из керна скважины С-39 с различных глубин, из зон с мелко-вкрапленными и богатыми колчеданными рудами (горизонты 212,55 и 303,9).

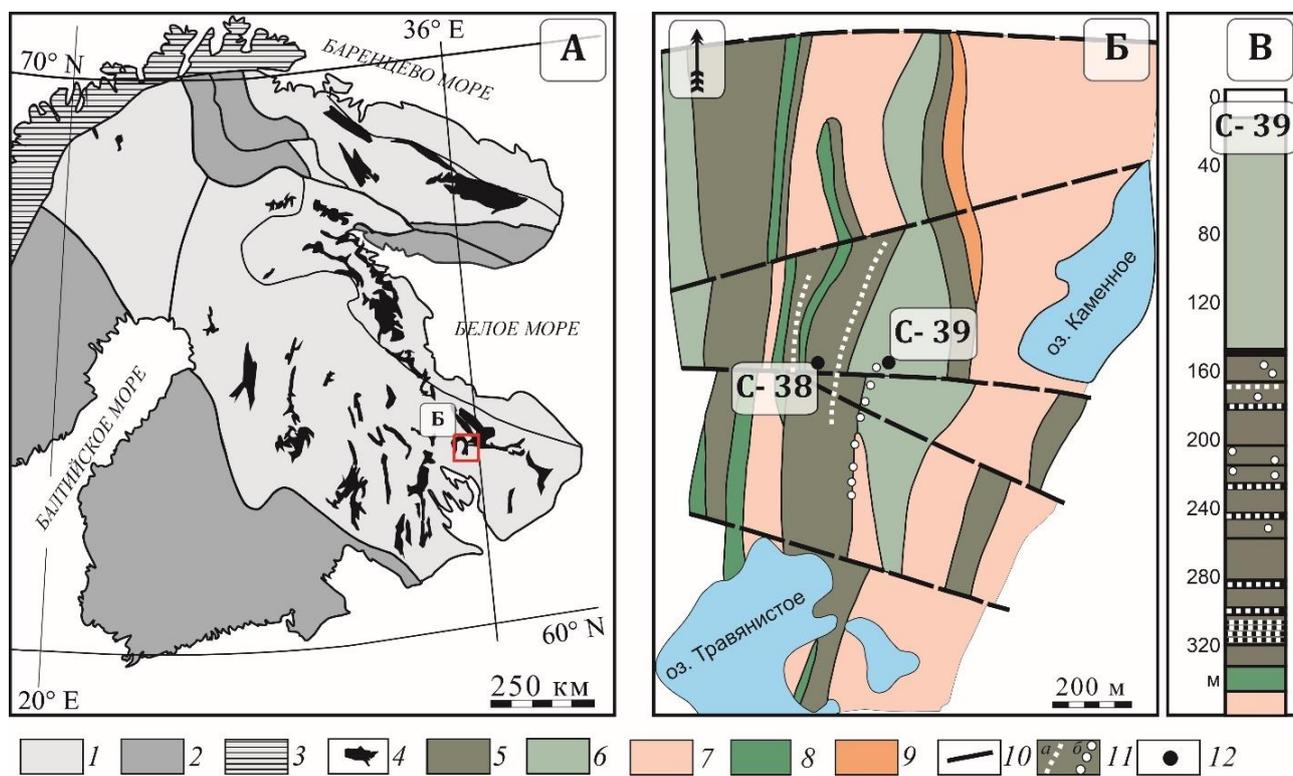


Рис. 1. Схема геологического строения Фенноскандинавского щита (а) и Центрально-Вожминского участка Каменноозерской структуры (б) по [11, 12] с изменениями. А: 1 – архейская кора; 2 – палеопротерозойская кора; 3 – каледониды, байкалиды и неопротерозойские образования; 4 – архейские зеленокаменные и парагнейсовые пояса. Б: 5 – вулканогенно-осадочная толща средне-кислого состава, 6 – метабазальты, 7 – серпентиниты по перидотитам, 8 – дайки габбродиоритов, 9 – дайки габбропироксенитов, 10 – разрывные нарушения, 11 – колчеданные руды: а) богатые, б) вкрапленные, 12 – скважины. В – стратиграфическая колонка скважины С-39

Fig. 1. Geological sketch of the Fennoscandian Shield (a) and the Central Vozhma zone of the Kamennoozerskaya formation (b) according to [11, 12], with modifications. А: 1 – Archean crust; 2 – Paleoproterozoic crust; 3 – Caledonides, Baikhalides and Neoproterozoic formations; 4 – Archean greenstone and Paragneissic belts. Б: 5 – volcanogenic-sedimentary strata of intermediate rocks, 6 – metabasalts, 7 – serpentinites after peridotites, 8 – gabbro-diorite dikes, 9 – gabbro-pyroxenite dikes, 10 – faults, 11 – volcanogenic massive sulfides: а) rich ores, б) disseminated ores, 12 – boreholes. В – stratigraphic column C-39

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 $1 \cdot 10^{-8}$ А. При точечном изучении минералов анализируемый объем материала составляет от 1 до 3 мкм. Для получения электронных изображений использовался режим сканирования отраженных электронов. В качестве стандартов использовались чистые металлы, стекла и минералы, проанализированные другими методами, а также набор стандартов MAS. 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 [13]. Соотношение изотопов серы измеряли на массах 127 ($^{32}SF_5^+$), 128 ($^{33}SF_5^+$), 129 ($^{34}SF_5^+$) в трехлучевом режиме на масс-спектрометре MAT-253. Результаты измерений $\delta^{33}S_{изм}$ ‰ и $\delta^{34}S_{изм}$ ‰ приведены относительно международного стандарта VCDT. Точность определения $\delta^{34}S \pm 0,20$ ‰ (1σ), $\delta^{33}S \pm 0,15$ ‰ (1σ) и $\Delta^{33}S$ определено с ошибкой не более $\pm 0,05$ ‰ во включениях сульфидов с пространственным разрешением около 100 мкм. Изотопные отношения в образцах были измерены относительно эталонного газа SF_6 , 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 $\delta^{34}S$ и $\Delta^{33}S$, соответственно, с кратером абляции 100 мкм в поперечнике и 40 мкм в глубину.

Особенности сульфидной минерализации

Колчеданы представлены богатыми вкрапленными и тонко-вкрапленными матовыми, массивными и полосчатыми рудами. Минеральный состав руд преимущественно пиритовый или пирротин-пиритовый, в незначительном количестве встречаются сфалерит, халькопирит, реже галенит (в единичных зернах). Полученные нами данные по минералогии месторождения хорошо коррелируют с результатами исследований, ранее проведенных Л.В. Кулешевич [12] и С.В. Высоцким с соавтора-

ми [9]. Мощность отдельных прослоев колеблется от нескольких метров до 100 м. В рудах наблюдается хорошая сохранность слоистых текстур (рис. 2), они слабо дислоцированы, метаморфизм не превышает зеленосланцевой фации. Форма выделений сульфидов разнообразна – глобулы, фрамбоиды, кубические кристаллы, сростки неправильной формы и пр. Типы микротекстур хорошо соотносятся с порядком кристаллизации сульфидных минералов.

Можно выделить две основные генерации сульфидов: (1) диагенетический пирит (diagenetic – DIA), который, как считается, образовался в осадке ниже границы осадок–вода при кристаллизации из поровых растворов, и (2) эпигенетические сульфиды (epigenetic – EPI), которые образовались при поступлении гидротермальных растворов в разной степени литифицированную породу (табл. 1).

Таблица 1. Парагенетическая и морфологическая классификация сульфидов в рудах Центральной Вожмы

Table 1. Paragenetic and morphological classification of sulfides in the ores of Central Vozhma

DIA	EPI
Фрамбоидальный пирит Pyrite framboid	Крупные кристаллы сульфидов Coarse sulfide crystals
Мелкие идиоморфные кристаллы пирита Fine euhedral pyrite crystals	Сульфидные прожилки Pyrite veinlet
Сфероидальный и трубчатый пирит Orbicular and pipe pyrite	Пирротин, сульфиды цветных металлов Pyrrhotite, nonferrous metal sulfides



Рис. 2. Пример тонкой слоистой текстуры колчеданных руд Центрально-Вожминского месторождения. Полированный анишлиф, отраженный свет, обр. C39-303,9б. На фото слои с тонкозернистым аутигенным пиритом переслаиваются с пирит-пирротинными прослоями

Fig. 2. Example of a fine foliation texture of sulfide ores from the Central Vozhma deposit. Polished sample, reflected light, number C39-303,9b. Fine-grained authigenic pyrite layers are interlayered with pyrite-pyrrhotite layers

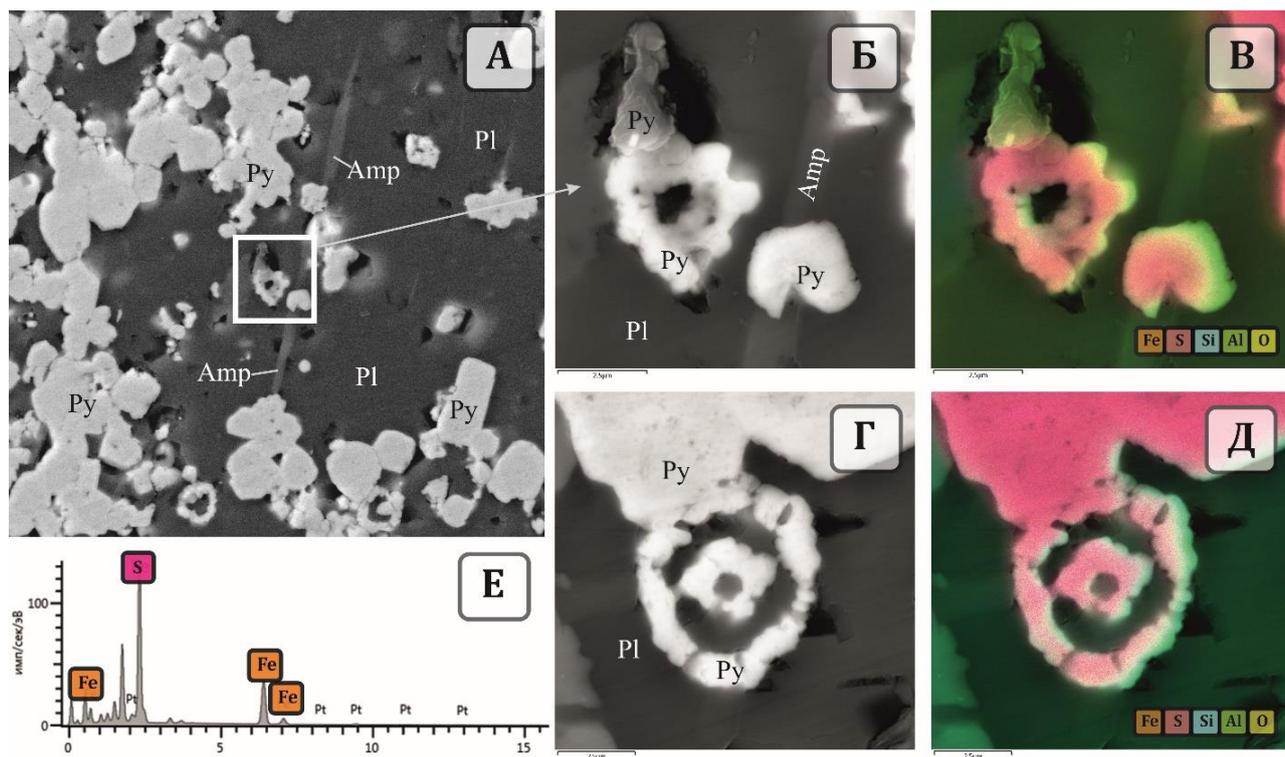


Рис. 3. Диагенетический пирит в метаосадочных породах Центрально-Возжминского месторождения (электронный микроскоп, режим обратно-рассеянных электронов): А) общий вид; Б) трубчатые агрегаты пирита; В) элементная карта участка Б; Г) фрамбоид, сложенный пиритом; Д) элементная карта участка Г; Е) спектр диагенетического пирита, напыление платиной

Fig. 3. Diagenetic pyrite in metasedimentary rocks of the Central Vozhma deposit (EM, BSE): А) general view; Б) pipe aggregates of pyrite; В) elemental map of site Б; Г) pyrite framboid; Д) elemental map of site Г; Е) pyrite spectra, Pt film as a coating

Диагенетический (аутигенный) пирит формируется в виде тонкозернистого агрегата сфероидов, глобул, трубчатых образований, сростков неправильной формы, а также рассеянных кристаллов кубической и неправильной формы размером от нескольких микрон до нескольких десятков микрон (рис. 3).

При диагенезе и последующем метаморфизме аутигенный пирит подвергается перекристаллизации и частично аккретируется в редкие достаточно крупные, часто хорошо ограненные кристаллы, в которых появляются мелкие включения халькопирита, галенита и сфалерита. Крупные кристаллы пирита обычно ассоциируют с кристаллами пирротина. В зонах деформированных руд с наложенными ассоциациями содержание пирротина возрастает до 10–15 %.

Эпигенетические сульфиды образуются в результате импульсного поступления (имплюзии) в осадок порций высокотемпературных гидротермальных растворов. Они формируют крупные кристаллы, часто идиоморфные, и их сростки, а также послойные прожилки сплошных сульфидных руд. Хотя эпигенетические сульфиды преимущественно

пирит-пирротинные, среди них часто присутствуют отдельные кристаллы халькопирита, галенита и сфалерита. По данным минералогических термометров рудные минералы образовывались в интервале температур 300–430 °С [12], что подтверждается также присутствием селена в галените [9].

Изотопия серы

Диагенетический пирит (пирит глобулярный, фрамбоидальный, трубчатый) характеризуется небольшими значениями $\delta^{34}\text{S}$ ($-0,19\text{‰} < 0 < -0,76\text{‰}$) и отрицательной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ ($\sim -0,4\text{‰}$) (табл. 2). Его более крупные идиоморфные и ксеноморфные сростки имеют меньшие значения $\delta^{34}\text{S}$ ($-2,1\text{‰} < 0 < -2,9\text{‰}$) и такие же отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ ($\sim -0,4\text{‰}$). Кристаллизация пирита из поровой воды происходит из фотолитического сульфата, о чем свидетельствует отрицательная аномалия $\Delta^{33}\text{S}$. Тренд изменения соотношения главных изотопов серы ($\delta^{34}\text{S}$) начинается на линии архейского фотолитического тренда (рис. 4) и вытягивается в область отрицательных значений $\delta^{34}\text{S}$, сохраняя при этом отрицательную аномалию $\Delta^{33}\text{S}$.

Таблица 2. Репрезентативный состав изотопов серы сульфидов скважины 39 Центрально-Возжминского месторождения

Table 2. Representative composition of sulfur isotopes in sulfides of borehole 39 of the Central Vozhma oil-field

№ образца Sample no.	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$	$\Delta^{33}\text{S}_{\text{VCDT}}$	$\Delta^{36}\text{S}_{\text{VCDT}}$
	‰		
C39-212,55	2,98	-0,425	0,436
C39-212,55	3,14	-0,94	0,002
C39-212,55	4,27	-0,648	-0,322
C39-212,55	5,05	0,576	-0,525
C39-212,55	5,67	1,662	-1,429
C39-212,55	5,65	1,347	-1,539
C39-212,55	4,55	0,19	-0,35
C39-212,55	6,16	1,349	-1,046
C39-303,96	-1,04	-0,318	0,299
C39-303,96	-0,74	-0,285	0,494
C39-303,96	-0,22	-0,293	0,612
C39-303,96	-0,19	-0,347	0,606
C39-303,96	-2,89	-0,317	0,524
C39-303,96	-2,82	-0,373	0,637

Эпигенетический пирит с положительными значениями $\delta^{34}\text{S}$ (2,2 ‰ < 6,1 ‰) и преимущественно положительной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ (до +1,6 ‰). Положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ означают, что в сульфидах присутствует фотохимическая элементарная сера. Изменение изотопии серы происходит постепенно от отрицательных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ в мелких кристаллах пирита во вмещающем рудный прослой осадке, через почти нулевую аномалию на границе осадка и рудного прослоя, до положительной аномалии ($\Delta^{33}\text{S}=+1,6$ ‰) в рудном прослое. Общий тренд изменения изотопов серы параллелен линии архейского фотолитического тренда (рис. 4).

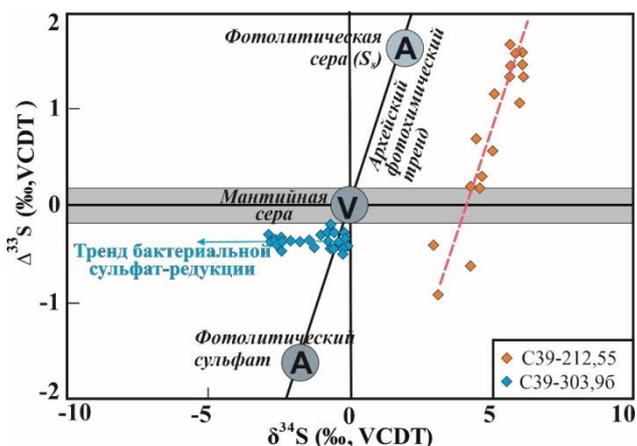


Рис. 4. Состав изотопов серы в сульфидах Центрально-Возжминского месторождения. V – вулканогенная сера, A – фотолитическая сера

Fig. 4. Sulfur isotope composition in sulfides of the Central Vozhma deposit. V – volcanogenic sulfur, A – photolytic sulfur

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают, что сера в сульфидах имеет полигенный источник. Наличие в пирите следов фракционирования изотопов серы, независимо от массы (S-MIF), указывает на серу атмосферного происхождения. Атмосферная сера, которая образует пирит в архейском океане, поступает в основном из двух разных резервуаров: сульфата с отрицательным значением $\Delta^{33}\text{S}$ и элементарной серы с положительным значением $\Delta^{33}\text{S}$ [14].

Сульфат фотолитического генезиса

Для аутигенного пирита, образовавшегося из поровых вод в осадке, характерна отрицательная метка $\Delta^{33}\text{S}$. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ указывают на происхождение пиритной серы из фотолитических сульфатов. Относительно небольшие, но постоянные отрицательные значения $\delta^{34}\text{S}$ (до -2,9 ‰) и небольшие отрицательные аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ (~ -0,4 ‰) могут отражать процесс микробной сульфатредукции [14, 15]. Сульфатредуцирующие бактерии в осадках восстанавливают SO_4^{2-} в поровой воде до S^{2-} , что приводит к образованию сульфидов с отрицательными значениями $\delta^{34}\text{S}$ [16, 17]. Кроме того, аргументом в пользу микробной сульфатредукции могут быть обнаруженные биоморфные микроstructures (сфероидальные, фрамбоидальные, трубчатые) пирита в исследуемом материале (рис. 5).

В кайнозойских осадках трубчатые и фрамбоидальные образования пирита широко распространены в местах выхода гидротермальных или газовых флюидов на морское дно [18]. Считается, что в их образовании принимают участие различные сульфатредуцирующие бактерии, что отражается в облегченном составе изотопов серы. Например, в кайнозойских гидротермальных осадках трога Окинава наблюдался фрамбоидальный пирит ($\delta^{34}\text{S}$ от -13,22 до -44,06 ‰), образование которого связывается с биологической сульфат-редукцией [19].

Хотя диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ в изученных образцах сульфидов не слишком велик для бактериальных процессов, следует принять во внимание, что величина изотопного фракционирования серы ($\delta^{34}\text{S}$) не только контролируется основными метаболическими механизмами, но также зависит от факторов окружающей среды, таких как доступность сульфата и органического субстрата [20]. Поэтому относительно узкий диапазон $\delta^{34}\text{S}$, хотя и не доказывает активную деятельность бактерий, не исключает их участие в процессах, приводящих к минералообразованию на данном месторождении.

Элементарная сера фотолитического генезиса

Положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфидах Центрально Возжминского месторождения указывают на присутствие в пирите элементарной фотолитической серы (S_8).

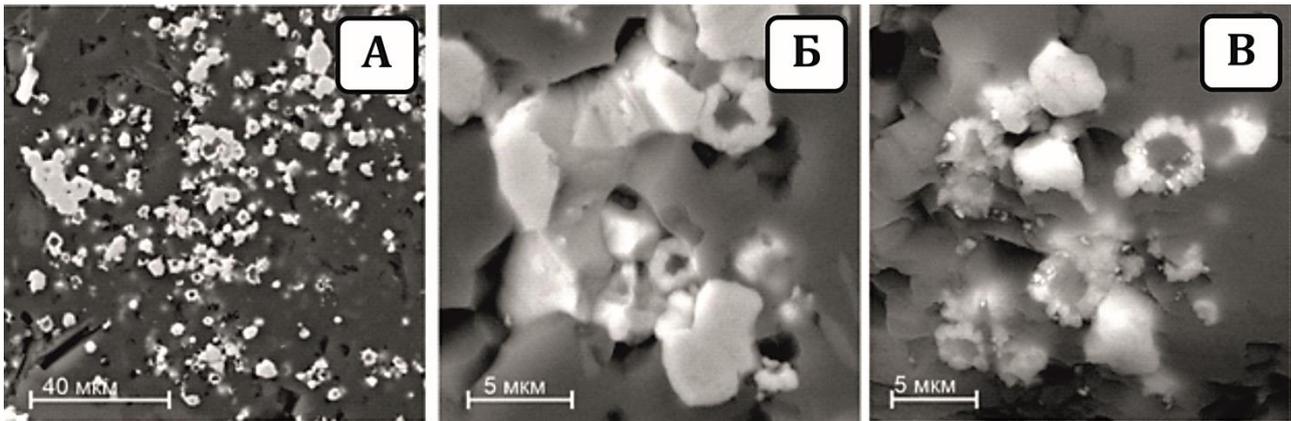


Рис. 5. Биоморфные микроструктуры, содержащиеся в осадочных породах месторождения Вожминское, Карелия: а) многочисленные мелкие округлые и трубчатые формы в углеродсодержащем сланце видны (<10 мкм); б, в) их увеличенные фрагменты

Fig. 5. Biomorph microstructures preserved in sedimentary rocks of the Vozhma deposit, Karelia: a) multiple tiny rounded and tubular shapes (<10 μm) in the carbonaceous shale; б, в) their zoomed fragments

Элементарная сера с положительными значениями $\Delta^{33}\text{S}$, образовавшаяся в результате фотохимических реакций в бескислородной архейской атмосфере [21] в виде нерастворимых и неактивных частиц, преимущественно доставлялась в осадки, а не перерабатывалась в толще воды.

При поступлении высокотемпературных гидротермальных растворов элементарная сера была мобилизована из осадков и вовлечена в образование пирита. Метаморфогенно-метасоматическая перекристаллизация, сопровождавшаяся мобилизацией и перемещением рудогенных компонентов, в том числе большого количества железа, привела к образованию массивных сульфидных прослоев с большой положительной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$.

Считается, что пирит не может образовываться непосредственно из частиц элементарной серы [22]. Для этого необходимы предшественники: либо моносulfид железа, подобный макинавиту (FeS), либо полиsulfид, подобный грейгиту (Fe_3S_4). Минералы-предшественники растворяются с образованием водных комплексов FeS , которые затем реагируют с H_2S или полиsulfидами с образованием пирита [23].

Перед реакцией с растворенным предшественником пирита для молекул элементарной серы требуется промежуточная стадия для разрыва колец S_8 [23]. Было отмечено, что наличие положительного $\Delta^{33}\text{S}$ часто связано с наличием высокого содержания железа во вмещающей породе, что позволяет предположить важную

роль железа в распаде колец S_8 [7, 15]. Сам же процесс распада колец происходит в осадочных поровых водах, где кольца S_8 и серные цепи, и соединения биологически превращаются в H_2S , например, путем диспропорционирования [24, 25]. Полученный таким путем сероводород участвует в образовании пирита, который получает положительную метку $\Delta^{33}\text{S}$.

Вывод

Полученные результаты показывают, что сера в сульфидах имеет полигенный источник. Сульфиды обладают как положительными, так и отрицательными значениями $\Delta^{33}\text{S}$, что указывает на присутствие серы, образовавшейся в результате УФ-фотолиза в атмосфере и включенной в минералы.

В образовании сульфидных минералов приняла участие:

- сульфатная сера морской воды фотолитического генезиса, из которой кристаллизовался аутигенный пирит с отрицательной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ ($\sim -0,4\text{‰}$). Диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ ($-2,64\text{‰} < 0 < +4,27\text{‰}$), обнаруженный в сульфидах, является вкладом биологической сульфатредукции;
- элементарная сера фотолитического генезиса, которая была мобилизована из вмещающих осадочных пород гидротермальными растворами. Эта сера с положительной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ (до $+1,6\text{‰}$) принимала участие в формировании массивных сульфидных руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Microfossils of sulphur metabolizing cells in 3.4-billion-year-old rocks of Western Australia / D. Wacey, M.R. Kilburn, M. Saunders, J. Cliff, M.D. Brasier // National Geoscience. – 2011. – Vol. 4. – P. 698–702. DOI: <https://doi.org/10.1038/ngeo1238>
2. SIMS analyses of the oldest known assemblage of microfossils document their taxon-correlated carbon isotope compositions / J.W. Schopf, K. Kitajima, M.J. Spicuzza, A.B. Kudryavtsev, J.W. Valley // PNAS. – 2018. – Vol. 115. – P. 53–58. DOI: 10.1134/S1028334X19040184

3. Мультиизотопный состав серы сульфидов и микрофоссилии мезоархейского колчеданного рудопроявления Лекса Карельского кратона: новые данные о роли абиогенных и биогенных факторов при формировании древнейших руд / С.В. Высоцкий, А.И. Ханчук, Л.В. Кулешевич, А.В. Игнатъев, А.И. Слабунов, Т.А. Веливецкая // ДАН. – 2019. – Т. 485. – С. 65–69. DOI: 10.1134/S1028334X19040184
4. Lepot K. Signatures of early microbial life from the Archean (4 to 2.5 Ga) eon // *Earth-Science Reviews*. – 2020. – Vol. 209. – 103296. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103296>
5. Metabolically diverse primordial microbial communities in Earth’s oldest seafloor-hydrothermal jasper / D. Papineau, Z. She, M.S. Dodd, F. Iacoviello, J.F. Slack, E. Hauri, P. Shearing, C.T.S. Little // *Science Advances*. – 2022. – Vol. 8 (15). – 2296. DOI: 10.1126/sciadv.abm2296
6. Volcanogenic pseudo-fossils from the ~3.48 Ga dresser formation, Pilbara, Western Australia / D. Wacey, N. Noffke, M. Saunders, P. Guagliardo, D.M. Pyle // *Astrobiology*. – 2018. – Vol. 18 (6). – P. 539–555. DOI: 10.1089/ast.2017.1734
7. Sulfur sources of sedimentary “buckshot” pyrite in the Auriferous Conglomerates of the Mesoarchean Witwatersrand and Ventersdorp Supergroups, Kaapvaal Craton, South Africa / B.M. Guy, S. Ono, J. Gutzmer, Y. Lin, N.J. Beukes // *Mineralium Deposita*. – 2014. – Vol. 49. – P. 751–775. DOI: 10.1007/s00126-014-0518-3
8. Sulfur isotope and trace element data from ore sulfides in the Noranda district (Abitibi, Canada): implications for volcanogenic massive sulfide deposit genesis / E.R. Sharman, B.E. Taylor, W.G. Minarik, B. Dubé, B.A. Wing // *Mineralium Deposita*. – 2015. – Vol. 50. – P. 591–606. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0559-7>
9. Мультиизотопный состав серы мезоархейских колчеданных месторождений Карельского кратона: значимость для определения источников серы, биогеохимических процессов и генезиса месторождений / С.В. Высоцкий, Т.А. Веливецкая, А.В. Игнатъев, Л.В. Кулешевич, А.И. Слабунов // *Геология и геофизика*, 2022. – Т. 63. – № 11. – С. 1544–1565. DOI: 10.15372/GiG2021176
10. Кулешевич Л.В. Метаморфизм и рудоносность архейских зеленокаменных поясов юго-восточной окраины Балтийского щита. – Петрозаводск: Карельский научный центр, 1992. – 266 с.
11. Геохимия, геохронология цирконов и возраст архейской железорудной толщи Костомукшского зеленокаменного пояса Карельского кратона Фенноскандинавского Щита / А.И. Слабунов, Н.С. Нестерова, А.В. Егоров, Л.В. Кулешевич, В.И. Кевлич // *Геохимия*. – 2021. – Т. 66. – № 4. – С. 291–307. DOI: 10.31857/S0016752521040063
12. Кулешевич Л.В., Белашев Б.З. Колчеданное оруденение в Восточной Карелии (опыт изучения состава и электрофизических свойств пиритов) // *Геология и минералы Карелии*. – Петрозаводск: Карельский научный центр, 1998. – Т. 1. – С. 57–72.
13. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution / A.V. Ignatiev, T.A. Velivetskaya, S.Y. Budnitskiy, V.V. Yakovenko, S.V. Vysotskiy, V.I. Levitskii // *Chemical Geology*. – 2018. – Vol. 493. – P. 316–326. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.006>
14. Pathways for Neoproterozoic pyrite formation constrained by mass-independent sulfur isotopes / J. Farquhar, J. Cliff, A.L. Zerkle, A. Kamyshtny, S.W. Poulton, M. Claire, D. Adams, B. Harms // *PNAS*. – 2013. – Vol. 110. – P. 17638–17643. DOI: 10.1073/pnas.1218851110
15. New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia / S. Ono, J.L. Eigenbrode, A.A. Pavlov, P. Kharecha, D. Rumble III, J.F. Kasting, K.H. Freeman // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2003. – Vol. 213. – № 1–2. – P. 15–30. DOI: 10.1016/S0012-821X(03)00295-4.
16. Rudnicki M.D., Elderfield H., Spiro B. Fractionation of sulfur isotopes during bacterial sulfate reduction in deep ocean sediments at elevated temperatures // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2001. – Vol. 65 (5). – P. 777–789. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00579-2
17. Seal II R.R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2006. – Vol. 61 (1). – P. 633–677. DOI: 10.2138/rmg.2006.61.12
18. Pyrite-walled tube structures in a Mesoproterozoic sediment-hosted metal sulfide deposit / T.M. Present, K.D. Bergmann, C. Myers, S.P. Slotznick, J.R. Creveling, J. Zieg, W.W. Fischer, A.H. Knoll, J.P. Grotzinger // *GSA Bulletin*. – 2017. – Vol. 130 (3–4). – P. 598–616. URL: <https://resolver.caltech.edu/CaltechAUTHORS:20171031-151355294> (дата обращения 01.09.2023).
19. Mineralogy, geochemistry, and sulfur isotope characteristics of sediment-hosted hydrothermal sulfide minerals from the southern Okinawa Trough / Ya. Yang, Zh. Zeng, X. Yin, X. Wang, Sh. Chen, H. Qi, Z. Chen, B. Zhu // *Acta Oceanologica Sinica*. – 2021. – Vol. 40 (10). – P. 129–143. DOI: 10.1007/s13131-021-1836-9
20. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record / W.D. Leavitt, I. Halevy, A.S. Bradley, D.T. Johnston // *PNAS*. – 2013. – Vol. 110. – P. 11244–11249. DOI: 10.1073/pnas.1218874110
21. Farquhar J., Bao H., Thieme M.H. Atmospheric influence of Earth’s earliest sulfur cycle // *Science*. – 2000. – Vol. 289 (5480). – P. 756–759. DOI: 10.1126/science.289.5480.756.
22. Rickard D., Luther G.W. III Chemistry of iron sulfides // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107 (2). – P. 514–562. DOI: 10.1021/cr0503658
23. Rickard D., Musmann M., Steadman J.A. Sedimentary sulfides // *Elements*. – 2017. – Vol. 13 (2). – P. 117–122. DOI: 10.2113/gselements.13.2.117
24. Early Archean microorganisms preferred elemental sulfur, not sulfate / P. Philippot, M. van Zuilen, K. Lepot, C. Thomazo, J. Farquhar, M.J. van Kranendonk // *Science*. – 2007. – Vol. 317. – P. 1534–1537. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1145861>
25. Multiple sulfur isotope evidence for bacterial sulfate reduction and sulfate disproportionation operated in mesoarchean rocks of the Karelian Craton / S.V. Vysotskiy, T.A. Velivetskaya, A.V. Ignatiev, A.I. Slabunov, A.V. Aseeva // *Minerals*. – 2022. – Vol. 12. – 1143. DOI: <https://doi.org/10.3390/min12091143>

Информация об авторах

Сергей Викторович Высоцкий, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией генетической минералогии и петрологии, главный научный сотрудник Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку, 159. svys@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5194-5616>

Татьяна Алексеевна Веливецкая, кандидат геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией стабильных изотопов, ведущий научный сотрудник Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку, 159. velivetskaya@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2833-1026>

Александр Васильевич Игнатъев, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории стабильных изотопов Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку, 159. ignatiev@fegi.ru

Анна Валерьевна Асеева, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории генетической минералогии и петрологии Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку, 159. i@aaseeva.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5809-8125>

Поступила в редакцию: 12.09.2023

Поступила после рецензирования: 13.11.2023

Принята к публикации: 23.05.2024

REFERENCES

1. Wacey D., Kilburn M. R., Saunders M., Cliff J., Brasier M. D. Microfossils of sulphur metabolizing cells in 3.4-billion-year-old rocks of Western Australia. *National Geoscience*, 2011, vol. 4, pp. 698–702. DOI: <https://doi.org/10.1038/ngeo1238>
2. Schopf 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, vol. 115, pp. 53–58. DOI: [10.1134/S1028334X19040184](https://doi.org/10.1134/S1028334X19040184)
3. Vysotskii S.V., Khanchuk A.I., Kuleshevich L.V., Ignatiev A. V., Slabunov A.I., Velivetskaya T.A. The multi-isotope composition of sulfur in sulfides and microfossils of the mesoarchean Leksa pyrite ore occurrence of the Karelian Craton: new data on abiogenic and biogenic effects on the formation of ancient ores. *Doklady Earth Sciences*, 2019, vol. 485 (2), pp. 409–412. DOI: [10.1134/S1028334X19040184](https://doi.org/10.1134/S1028334X19040184)
4. Lepot K. Signatures of early microbial life from the Archean (4 to 2.5 Ga) eon. *Earth-Science Reviews*, 2020, vol. 209, 103296. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103296>
5. Papineau D., She Z., Dodd M.S., Iacoviello F., Slack J.F., Hauri E., Shearing P., Little C.T.S. Metabolically diverse primordial microbial communities in Earth's oldest seafloor-hydrothermal jasper. *Science Advances*, 2022, vol. 8 (15), 2296. DOI: [10.1126/sciadv.abm2296](https://doi.org/10.1126/sciadv.abm2296)
6. Wacey D., Noffke N., Saunders M., Guagliardo P., Pyle D.M. Volcanogenic pseudo-fossils from the ~3.48 Ga dresser formation, Pilbara, Western Australia. *Astrobiology*, 2018, vol. 18 (6), pp. 539–555. DOI: [10.1089/ast.2017.1734](https://doi.org/10.1089/ast.2017.1734)
7. Guy B.M., Ono S., Gutzmer J., Lin Y., Beukes N.J. Sulfur sources of sedimentary “buckshot” pyrite in the Auriferous Conglomerates of the Mesoarchean Witwatersrand and Ventersdorp Supergroups, Kaapvaal Craton, South Africa. *Mineralium Deposita*, 2014, vol. 49, pp. 751–775. DOI: [10.1007/s00126-014-0518-3](https://doi.org/10.1007/s00126-014-0518-3)
8. 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. *Mineralium Deposita*, 2015, vol. 50, pp. 591–606. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0559-7>
9. Vysotskiy S.V., Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Kuleshevich L.V., Slabunov A.I. Multiple sulfur isotope compositions in mesoarchean sulfide deposits of the Karelian Craton: implications for determining the sulfur source, biogeochemical processes, and deposit genesis. *Russian Geology and Geophysics*, 2022, vol. 63 (11), pp. 1282–1299. DOI: <https://doi.org/10.2113/RGG20214413>
10. Kuleshevich L.V. *Metamorphism and ore potential of Archean greenstone belts from the southeastern margin of the Baltic Shield*. Petrozavodsk, Karelian Scientific Center, 1992. 266 p. (In Russ.).
11. Slabunov A.I., Nesterova N.S., Egorov A.V., Kuleshevich L.V., Kevlich V.I. Age of the Archean strata with banded iron formation in the Kostomuksha Greenstone Belt, Karelian Craton, Fennoscandian Shield: constraints on the geochemistry and geochronology of zircons. *Geochemistry International*, 2021, vol. 59, pp. 341–356. DOI: [10.31857/S0016752521040063](https://doi.org/10.31857/S0016752521040063)
12. Kuleshevich L.V., Belashev B.Z. Pyrite mineralization in East Karelia (experience in studying the composition and electrophysical properties of pyrites). *Geology and Minerals of Karelia*. Petrozavodsk, Karelian Scientific Center Publ., 1998. Vol. 1, pp. 57–72. (In Russ.).
13. Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskiy V.I. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution. *Chemical Geology*, 2018, vol. 493, pp. 316–326. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.006>
14. Farquhar J., Cliff J., Zerkle A.L., Kamysnyy A., Poulton S.W., Claire M., Adams D., Harms B. Pathways for Neoproterozoic pyrite formation constrained by mass-independent sulfur isotopes. *PNAS*, 2013, vol. 110, pp. 17638–17643. DOI: [10.1073/pnas.1218851110](https://doi.org/10.1073/pnas.1218851110)

15. 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 and Planetary Science Letters*, 2003. vol. 213 (1–2), pp. 15–30. DOI: 10.1016/S0012-821X(03)00295-4.
16. Rudnicki M.D., Elderfield H., Spiro B. Fractionation of sulfur isotopes during bacterial sulfate reduction in deep ocean sediments at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, vol. 65 (5), pp. 777–789. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00579-2
17. Seal II R.R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, vol. 61 (1), pp. 633–677. DOI: 10.2138/rmg.2006.61.12
18. Present T.M., Bergmann K.D., Myers C., Slotznick S.P., Creveling J.R., Zieg J., Fischer W.W., Knoll A.H., Grotzinger J.P. Pyrite-walled tube structures in a Mesoproterozoic sediment-hosted metal sulfide deposit. *GSA Bulletin*, 2017, vol. 130 (3–4), pp. 598–616. Available at: <https://resolver.caltech.edu/CaltechAUTHORS:20171031-151355294> (accessed 1 September 2023).
19. Yang Ya., Zeng Zh., Yin X., Wang X., Chen Sh., Qi H., Chen Z., Zhu B. Mineralogy, geochemistry, and sulfur isotope characteristics of sediment-hosted hydrothermal sulfide minerals from the southern Okinawa Trough. *Acta Oceanologica Sinica*, 2021, vol. 40 (10), pp 129–143. DOI: 10.1007/s13131-021-1836-9
20. Leavitt W.D., Halevy I., Bradley A.S., Johnston D.T. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record. *PNAS*, 2013, vol. 110, pp. 11244–11249. DOI: 10.1073/pnas.1218874110
21. Farquhar J., Bao H., Thiemens M.H. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*, 2000, vol. 289 (5480), pp. 756–759. DOI: 10.1126/science.289.5480.756.
22. Rickard D., Luther G.W. III Chemistry of iron sulfides. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107 (2), pp. 514–562. DOI: 10.1021/cr0503658
23. Rickard D., Mussmann M., Steadman J.A. Sedimentary sulfides. *Elements*, 2017, vol. 13 (2), pp. 117–122. DOI: 10.2113/gselements.13.2.117
24. Philippot P., Van Zuilen M., Lepot K., Thomazo C., Farquhar J., Van Kranendonk M.J. Early Archean microorganisms preferred elemental sulfur, not sulfate. *Science*, 2007, vol. 317, pp. 1534–1537. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1145861>
25. Vysotskiy S.V., Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Slabunov A.I., Aseeva A.V. Multiple sulfur isotope evidence for bacterial sulfate reduction and sulfate disproportionation operated in Mesoarchean rocks of the Karelian Craton. *Minerals*, 2022, vol. 12, 1143. DOI: <https://doi.org/10.3390/min12091143>

Information about the authors

Sergey V. Vysotskiy, Dr. Sc., Head of the Laboratory of Genetic Mineralogy and Petrology, Senior Researcher, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100 let Vladivotoku avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. svys@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5194-5616>

Tatyana A. Velivetskaya, Cand. Sc., Head of Stable Isotopes Laboratory, Principal Researcher, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100 let Vladivotoku avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. velivetskaya@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2833-1026>

Aleksandr V. Ignatiev, Cand. Sc., Principal Researcher, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100 let Vladivotoku avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. ignatiev@fegi.ru

Anna V. Aseeva, Cand. Sc., Senior Researcher, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100 let Vladivotoku avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. i@aaseeva.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5809-8125>

Received: 12.09.2023

Revised: 13.11.2023

Accepted: 23.05.2024