ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2022, том 502, № 1, с. 10–15

## ГЕОХИМИЯ

УДК 550.423

# РАСПРОСТРАНЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ АНОМАЛИЙ СЕРЫ В АРХЕЕ (НА ПРИМЕРЕ КАРЕЛЬСКОГО И СИБИРСКОГО КРАТОНОВ)

© 2022 г. Т. А. Веливецкая[1,*], С. В. Высоцкий[1], академик РАН А. И. Ханчук[1], А. В. Игнатьев[1], Л. В. Кулешевич[1]

Поступило 30.08.2021 г.
После доработки 13.09.2021 г.
Принято к публикации 27.09.2021 г.

Изотопные аномалии серы $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$, обнаруженные к настоящему времени в древних породах, проявляют общие геохимические закономерности в поведении, что выражается в наличии корреляционной связи между ними в виде $\Delta^{36}S \approx -\Delta^{33}S$ для сульфидов из архейских комплексов на территории Австралии, Африки и Америки. В данной работе мы проследили масштаб развития данного явления. С этой целью мы исследовали закономерности фракционирования изотопов серы в сульфидах из пород Иркутного блока Шарыжалгайский выступа фундамента Сибирского кратона и рудопроявлений Лекса, локализованных в Карельской провинции. Установлено, что в исследованных нами объектах заархивированы изотопные аномалии серы $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$. Это приводит к выводу о гораздо более широкой распространенности геохимических процессов, ответственных за генерирование изотопных аномалий серы, чем полагалось до сих пор, и позволяет признать их явлением планетарного значения. Тот факт, что закономерная взаимосвязь между изотопными аномалиями серы $\Delta^{36}S \approx -1.0\ \Delta^{33}S$ демонстрирует такой же характер, как и в других архейских комплексах древнейших щитов мира, свидетельствует об установлении сходных условий и механизмов разделения изотопов серы на этапах ее трансформации в атмосферном фотохимическом цикле.

*Ключевые слова:* изотопные аномалии серы, архей, Сибирский кратон, Карельский кратон

**DOI:** 10.31857/S2686739722010091

Соотношение стабильных изотопов серы $^{34}S$ и $^{32}S$ в сульфидных минералах ($\delta^{34}S$) служит эффективным инструментом для познания эволюции геохимического круговорота серы в ходе геологической истории и установления источников серы рудных месторождений. Значительный прогресс был достигнут за последние два десятилетия благодаря изучению вариаций малораспространенных изотопов серы ($^{33}S$ и $^{36}S$) и обнаружению их аномального содержания ($\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$) в сульфидах и сульфатах пород архейского возраста [1, 2]. Наличие изотопных аномалий серы $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$ в древних (3.8–2.3 млрд лет) осадочных породах свидетельствует о том, что в архейскую эру геохимический цикл серы в системе атмосфера–гидросфера–литосфера существенно отличался от современного [3].

Обобщение данных по изотопным аномалиям $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$ в сульфидах древнейших комплексов континентальной коры западной Австралии, Южной Африки, Бразилии и Канады проявило важный факт – наличие закономерности в виде корреляционной связи $\Delta^{36}S \approx -1.0\ \Delta^{33}S$ [2]. Такое поразительное сходство значений отношения изотопных аномалий $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S \approx -1$ в архейских комплексах на разных континентах не случайно. Оно должно свидетельствовать о постоянстве в пространственно-временном масштабе тех процессов и механизмов, которые ответственны за возникновение изотопной аномалии серы. Поэтому необходимо иметь объективное представление о масштабе распространения серы фотохимического генезиса в архейских конгломератах, изотопные характеристики которой отвечают корреляционному взаимоотношению $\Delta^{36}S \approx -1.0\ \Delta^{33}S$. Это имеет принципиальное значение для развития наших знаний в области геохимии изотопов, поскольку позволяет судить о глобальном характере циркуляции серы в атмосферных фотохимических процессах на протяжении первых ~2.5 млрд лет геологической истории Земли.

С целью проследить пространственное распространение явлений масс-независимого изотопного фракционирования серы нами были

[1] *Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*

**E-mail: velivetskaya@mail.ru*

проведены исследования изотопного состава серы ($\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$) в сульфидах Каменноозерской структуры Сумозёрско-Кенозёрского зеленокаменного пояса возрастом ~2.9 млрд лет (Карельский кратон Фенноскандинавского щита) и в сульфидах из гранулит-гнейсовых пород Иркутного блока возрастом ~3.0 млрд лет (Шарыжалгайский выступ фундамента Сибирского кратона).

В Каменноозёрской структуре сульфидные образования ассоциируются с вулканогенно-осадочными породами. Образцы для исследования были взяты из керна скважин месторождения Лекса. Руды здесь расположены в толще кварц-альбит-серицитовых и углеродсодержащих сланцев в виде пластовых и линзовидных тел. Сульфиды представлены пиритом, реже марказитом и пирротином [4]. Породы Иркутного блока представлены метаосадочными биотитовыми, амфибол-биотитовыми, гранат-биотитовыми, гранат-кордиерит-биотитовыми гнейсами. Образцы для исследования были взяты из керна поисково-картировочных скважин (№№ 7, 11 и 12 глубиной до 500 м), пробуренных в северо-восточной части блока в бассейне р. Средняя Черемшанка, правого притока р. Китой. Сульфидное оруденение, проявленное в виде рассеянной вкрапленности, скоплений, гнезд и тонких прожилков, представлено, в основном, пиритом и пирротином [5].

Метод фемтосекундной лазерной абляции с последующей хроматографией и изотопной масс-спектрометрией [6, 7] был применен для анализа образцов сульфидов. Газовый изотопный масс-спектрометр (модель MAT 253, производитель “Thermo Scientific”, Германия) оборудован коллекторами для одновременного измерения ионных токов на массах 127 ($^{32}SF_5^+$), 128 ($^{33}SF_5^+$), 129 ($^{34}SF_5^+$) и 131 ($^{36}SF_5^+$). Изотопные данные приведены относительно международного стандарта VCDT, воспроизводимость определений ±0.2‰ для $\delta^{34}S$, ±0.03‰ для $\Delta^{33}S$ и ±0.27‰ для $\Delta^{36}S$. Анализы проведены в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН.

В основу настоящей работы положены новые оригинальные данные, полученные для величин изотопной аномалии серы $\Delta^{36}S$ в сульфидной сере из рудопроявлений Лекса и Иркутного блока. Ранее в наших работах [8, 9] уже был засвидетельствован факт наличия изотопной аномалии серы в сульфидах из этих объектов – это отличные от нуля значения $\Delta^{33}S$. Однако сам по себе этот факт указывает лишь на генетическую связь сульфидной серы с серой фотолитического происхождения, но он не дает никаких оснований сделать выводы о схожести или различии тех процессов, что приводили к появлению сигнала о масс-независимом фракционировании изотопов серы в рассматриваемых здесь объектах и в других архейских комплексах на разных континентах. Только располагая информацией о сопряженных с $\Delta^{33}S$ величинами $\Delta^{36}S$, можно судить об однотипности процессов, приводящих к возникновению изотопных аномалий серы в разных архейских комплексах, что имеет важное значение для развития представлений о глобальности процессов масс-независимого фракционирования изотопов серы в архейской атмосфере.

В табл. 1 приведены новые данные по изотопному составу серы в сульфидах из пород и руд исследуемых объектов. Значения $\Delta^{36}S$ были измерены в тех образцах сульфидов, в которых магнитуда изотопных аномалий серы $\Delta^{33}S$ более 1‰.

Значительная часть сульфидов имеет отличные от нуля значения $\Delta^{33}S$ – это являет собой убедительное свидетельство наличия изотопной аномалии серы-33 в рассматриваемых архейских комплексах Карельского и Сибирского кратонов (рис. 1).

Значения $\Delta^{33}S$ варьируют от –0.27‰ до +2.64‰ в образцах Лекса и от –1.49‰ до +3.50‰ в образцах Иркутного блока. Присутствие изотопно-аномальной серы говорит о том, что сера прошла через атмосферный фотохимический цикл (т.е. вовлечение вулканогенной серы в атмосферные окислительно-восстановительные процессы, инициируемые ультрафиолетом, и вывод соединений серы с атмосферными осадками к земной поверхности) прежде, чем быть заархивированной в сульфидной форме в породах. Это утверждение основано на недавно полученных экспериментальных фактах, демонстрирующих, что источник изотопных аномалий серы с архейскими характеристиками ассоциируется с фотохимическими реакциями, протекающими в бескислородной атмосфере под воздействием ультрафиолетового излучения на диоксид серы [10]. Соответственно, сохранившиеся, по преимуществу, положительные значения изотопной аномалии серы в породах указывают, что существенным компонентом в рудообразовании была фотолитическая элементарная сера – продукт фотолиза $SO_2$. Кроме того, в формировании сульфидных отложений так же принимала участие сульфатная сера фотохимического происхождения, о чем свидетельствует присутствие отрицательных аномалий серы.

Как показывают наши исследования, магнитуда $\Delta^{33}S$, зафиксированная в сульфидах из образцов Карельского и Сибирского кратонов, хорошо соотносится с опубликованными данными $\Delta^{33}S$ для мезоархейских (3.2–2.8 млрд лет) образцов из Австралии и Африки [11, 12]. Это означает, что уже в мезоархее фотохимический цикл серы установился на обширной территории.

**Таблица 1.** Изотопный состав серы в сульфидных проявлениях Лекса (Карельский кратон) и в породах Иркутного блока Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона

| Образец | Минерал | $\delta^{34}S$ (‰) | $\Delta^{33}S$ (‰) | $\Delta^{36}S$ (‰) |
|---|---|---|---|---|
| *Иркутный блок* | | | | |
| Скв. № 7, X1/12 Переслаивание кварцитов с гранат-биотитовыми кварцитогнейсами с вкрапленностью сульфидов | Po | 4.0 | 2.01 | –2.12 |
| | | 4.0 | 1.93 | –1.90 |
| | | 4.0 | 1.98 | –1.86 |
| | | 3.8 | 1.95 | –2.01 |
| | | 3.9 | 1.98 | –2.06 |
| Скв. № 7, X1/28 Гнейс гиперстеновый с вкрапленностью сульфидов | Po | 4.9 | 2.21 | –3.01 |
| | | 5.0 | 2.23 | –3.03 |
| | | 5.0 | 1.95 | –2.27 |
| | | 5.2 | 2.12 | –2.78 |
| Скв. № 11, X11/3 Плагиогнейс двупироксеновый с вкрапленной сульфидной минерализацией | Py | 3.4 | 3.43 | –2.44 |
| | | 3.6 | 3.43 | –2.38 |
| | | 3.4 | 3.44 | –2.51 |
| | | 3.2 | 3.31 | –2.53 |
| | | 3.2 | 3.16 | –2.55 |
| Скв. № 12, 90-88 Пирротиновые породы в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе | Py | 2.9 | –1.51 | 1.25 |
| | | 2.9 | –1.52 | 1.51 |
| | | 2.8 | –1.51 | 1.29 |
| | | 2.8 | –1.53 | 1.12 |
| | | 2.8 | –1.54 | 1.51 |
| *Лекса* | | | | |
| C1-75 Идиоморфный массивный пирит | Py | 3.7 | 1.76 | –1.3 |
| | | 2.8 | 1.57 | –2.0 |
| | | 3.8 | 1.93 | –2.4 |
| | | 3.8 | 1.85 | –2.5 |
| C1-75 Идиоморфный пирит | Py | 6.1 | 1.95 | |
| | | 6.3 | 2.20 | |
| | | 5.2 | 1.55 | |
| | | 4.6 | 1.55 | |
| | | 5.3 | 1.93 | |
| | | 5.2 | 1.96 | |
| | | 5.1 | 1.85 | |
| | | 7.0 | 2.64 | |
| | | 5.7 | 2.06 | |
| | | 5.9 | 2.02 | |
| C1-75 Конкреция однородная пиритовая | Py | –9.5 | 0.13 | |
| | | –9.8 | 0.22 | |
| | | –10.2 | 0.11 | |
| C1-75 Конкреция однородная пирит-марказитовая, мелкая | Py | –6.6 | –0.27 | |
| C1-75 Конкреция слоистая пирит-марказитовая | Mrc | 27.5 | 0.44 | |
| | | 24.5 | 0.33 | |
| | | 15.4 | –0.01 | |

| Образец | Минерал | $\delta^{34}S$ (‰) | $\Delta^{33}S$ (‰) | $\Delta^{36}S$ (‰) |
|---|---|---|---|---|
| C1-50.7 Густовкрапленные сульфиды | Py | –1.3 | 0.03 | |
| | | –0.1 | –0.04 | |
| | | –0.9 | –0.02 | |
| | | –1.2 | 0.03 | |
| | | 5.4 | 0.04 | |
| C1-54.6 Параллельно-слоистая массивная руда | Py | 13.4 | 0.02 | |
| | | 13.9 | 0.34 | |
| | | 13.5 | –0.02 | |
| C1-54.6 Тонкая пиритовая жила | Py | –3.2 | 0.00 | |
| | | –2.9 | –0.05 | |
| C1-63 Массивный пирит | Py | –1.0 | 0.00 | |
| Le3-56 Ксеноморфная линза | Py | 13.8 | 1.48 | |
| | | 12.6 | 1.28 | |
| Le3-56 Ксеноморфные кристаллы | Py | 7.6 | 0.25 | |
| | | 11.5 | 0.4 | |
| | | 11.6 | 0.28 | |
| | | 10.2 | 0.28 | |
| Le3-56 Агрегаты небольших кристаллов | Py | 12.1 | 0.32 | |
| | | 12.0 | 0.35 | |
| Le3-56 Рассеянные микрокристаллы | Py | | | |
| | | 13.8 | 0.12 | |
| | | 10.3 | 0.41 | |
| | | 16.9 | 0.67 | |
| | | 12.2 | 0.42 | |
| Le3-56 Изометрическое зональное срастание кристаллов, образующих сферические формы | Py | 5.7 | 0.17 | |
| | | 8.5 | 0.23 | |
| | | 10.6 | 0.48 | |
| | | 10.1 | 0.49 | |
| | | 11.9 | 0.45 | |
| Le3-56 Идиоморфный пирит | Py | 5.4 | 0.10 | |

Примечание. Po – пирротин, Py – пирит, Mrc – марказит.

Однако наиболее ценная информация об этих процессах была получена из установления характера корреляционной связи между изотопными аномалиями серы $\Delta^{36}S$–$\Delta^{33}S$, так как она напрямую отражает условия фотохимической трансформации серы в архейской атмосфере.

На рис. 2 приведены данные величины $\Delta^{36}S$ относительно $\Delta^{33}S$ для сульфидной серы из рудопроявлений Лекса ($-1.3‰ \leq \Delta^{36}S \leq -2.5‰$) и Иркутного блока ($-3.0‰ \leq \Delta^{36}S \leq +1.5‰$) в сравнении с другими архейскими образцами. Наши данные аппроксимируются прямой линией с наклоном $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S \approx -0.9$. Это полностью совпадает с архейским трендом, который характеризует корреляционную зависимость между $\Delta^{36}S$ и $\Delta^{33}S$ для большинства неоархейских (2.8–2.5 млрд лет) [13, 14], мезоархейских (3.2–2.8 млрд лет) [11, 12] и палеоархейских (3.6–3.2 млрд лет) [15] образцов.

Из того факта, что отношение изотопных аномалий $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S$ в исследованных нами сульфидах Карельского и Сибирского кратонов практически идентично таковым в сульфидах из архейских комплексов Канады, Южной Африки и западной Австралии неизбежно следуют следующие выводы. Процессы фотохимической трансформации серы, фиксируемые в древних породах, были развиты в планетарном масштабе. Наличие

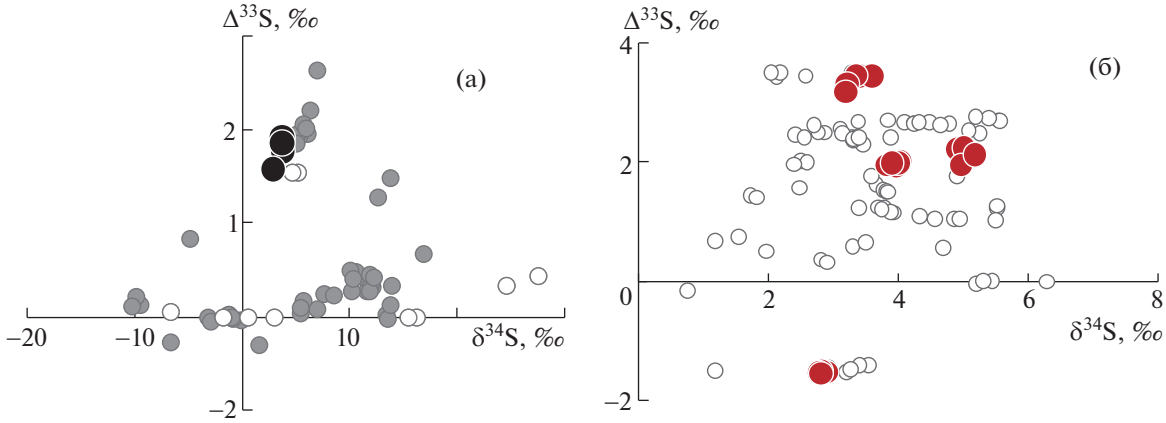


**Рис. 1.** Данные по изотопным аномалиям серы $\Delta^{33}S$ относительно изотопного состава $\delta^{34}S$ в сульфидах из образцов рудопроявлений Лекса Карельского кратона (а) и Иркутного блока Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона (б). Красным и черным цветом выделены те данные, для которых в табл. 1 приведены значения величин $\Delta^{36}S$. Круги белого цвета – данные из предыдущих работ [8, 9].

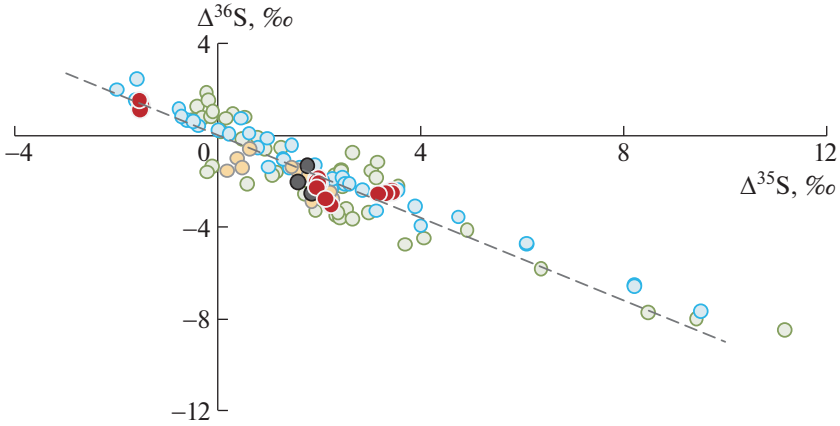


**Рис. 2.** Соотношение между изотопными аномалиями серы $\Delta^{36}S$ и $\Delta^{33}S$ в сульфидной сере из архейских комплексов Карельского кратона (черные круги) и Сибирского кратона (красные круги). Для сравнения приведены изотопные данные в других архейских комплексах древнейших щитов мира на территории Африки, Австралии и Канады [11–15] (круги зеленого, синего и оранжевого цвета соответственно). Штрихпунктирная линия представляет архейский тренд $\Delta^{36}S \approx -1.0\ \Delta^{33}S$ [3].

общих закономерностей поведения изотопных аномалий $\Delta^{36}S$ и $\Delta^{33}S$ в различных архейских комплексах служит убедительным доказательством постоянства процессов и механизмов, обусловливающих масс-независимое разделение изотопов серы, как во времени, так и в пространстве. На разделение изотопов серы, как уже было показано в экспериментах по фотолизу $SO_2$ [10], главное влияние оказывают такие факторы, как спектральный состав и интенсивность ультрафиолетового излучения. Если учесть, что эти факторы, в свою очередь, связаны с солнечным излучением, то надо полагать, что интенсивное ультрафиолетовое излучение Солнца в архее [16] играло в процессах разделения изотопов серы при фотолизе $SO_2$ системообразующую роль.

Таким образом, проведенные нами исследования изотопных характеристик сульфидной серы из архейских пород Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы в совокупности с имеющимися изотопными данными для сульфидных образований в древних породах Африки, Австралии и Канады не оставляют сомнений в том, что процесс фотохимического круговорота серы в архейскую эру – это явление планетарного значения. Возникновение осадочных сульфидных образований в архее во многом обязано активному влиянию фотохимических процессов на трансформацию серы в ее общем геохимическом кру-

говороте в течение всей первой половины геологической истории Земли.


## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-17-00076, https://rscf.ru/project/21-17-00076/.


## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Farquhar J., Savarino J., Jackson T.L., et al.* // Nature. 2000. V. 404. P. 50–52.
2. *Ono S.* // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2017. V. 45. P. 301–329.
3. *Johnston D.T.* // Earth-Science Rev. 2011. V. 106. P. 161–183.
4. *Кулешевич Л.В.* Метаморфизм и рудоносность архейских зеленокаменных поясов юго-восточной окраины Балтийского щита / Петрозаводск: Изд-во “КарНЦ РАН”. 1992. 266 с.
5. *Левицкий В.И.* Петрология и геохимия метасоматоза при формировании континентальной коры / Новосибирск: Академ. изд-во «Гео». 2005. 343 с.
6. *Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., et al.* // Chem. Geol. 2018. V. 493. P. 316–326.
7. *Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2019. V. 33. P. 1722–1729.
8. *Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Кулешевич Л.В. и др.* // ДАН. 2019. Т. 485. № 5. С. 65–69.
9. *Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Левицкий В.И. и др.* // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 8. С. 1091–1107.
10. *Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Яковенко В.В.* // Геохимия. 2020. Т. 65. № 11. С. 1080–1091.
11. *Montinaro A., Strauss H., Mason P.R.D., et al.* // Precambrian Res. 2015. V. 267. P. 311–322.
12. *Ono S., Beukes N.J., Rumble D., et al.* // S. Afr. J. Geol. 2006. V. 109. P. 97–108.
13. *Kaufman A.J., Johnston D.T., Farquhar J., et al.* // Science. 2007. V. 317. № 5846. P. 1900–1903.
14. *Ono S., Beukes N.J., Rumble D.* // Precambrian Research. 2009. V. 169. № 1–4. P. 48–57.
15. *Thomassot E., O’Neil J., Francis D., et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2015. V. 112. P. 707–712.
16. *Ribas I., Porto De Mello G.F., Ferreira L.D., et al.* // Astrophys. J. 2010. V. 714. P. 384–395.


# DISTRIBUTION OF SULFUR ISOTOPE ANOMALIES IN THE ARCHEAN (ON THE EXAMPLE OF THE KARELIAN AND SIBERIAN CRATONS)


**T. A. Velivetskaya[a, #], S. V. Vysotskii[a], Academician of the RAS A. I. Khanchuk[a], A. V. Ignatiev[a], and L. V. Kuleshevich[a]**

[a] *Far East Geological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

[#] *E-mail: velivetskaya@mail.ru*



The sulfur isotope anomalies $\Delta^{33}S$ and $\Delta^{36}S$ known today in ancient rocks exhibit common geochemical patterns of behavior, which is reflected in the existence of a correlation expressed as $\Delta^{36}S \approx -\Delta^{33}S$ for sulfides from Archean formations of Australia, Africa, and America. In this work, we have traced the scale of the development of this phenomenon. In view of this we have studied the pattern of sulfur isotope fractionation in sulfides from the rocks of the Irkut block of the Sharyzhalgai uplift of the basement of the Siberian craton, as well as the Lexa ore occurrences localized in the Karelian province. It has been established that objects of our research archived $\Delta^{33}S$ and $\Delta^{36}S$ isotope anomalies. This leads to the conclusion that the geochemical processes responsible for the generation of sulfur isotopic anomalies are much more widespread than was assumed until now and allows us to recognize them as a phenomenon of planetary significance. The fact that relationship between $\Delta^{36}S \approx -1.0\ \Delta^{33}S$ isotope anomalies demonstrates the same characteristics as in other Archean rocks of the most ancient world shields indicates the development of similar conditions and mechanisms for fractionation of sulfur isotopes at the stages of its transformation in an atmospheric photochemical cycle.


*Keywords:* sulfur isotope anomalies, Archaean, Siberian craton, Karelian craton