

Научная статья

УДК [550.42:546.027.22+553.3](470.22)

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_230_04_5

EDN: MZHQKS

Влияние архейской атмосферы на формирование вулканогенно-осадочных сульфидных руд (по данным мультиизотопного состава серы)

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

Сергей Викторович Высоцкий

доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
vysotskiy@fegi.ru
<http://orcid.org/0000-0002-5194-5616>

Татьяна Алексеевна Веливецкая

кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
velivetskaya@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0002-2833-1062>

Александр Васильевич Игнатъев

кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
ignatiev@fegi.ru

Анна Валерьевна Асеева

кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
barkar_anna@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5809-8125>

Виктория Васильевна Яковенко

кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
yakovenko_v.v@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0003-3834-3626>

Аннотация. Предметом исследования послужили сульфидные руды мезоархейского вулканогенно-осадочного месторождения Золотые Пороги Карельского кратона Фенноскандинавского

щита. Измерение отношений стабильных изотопов серы ($^{34}\text{S}/^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$) локальным лазерным методом показало, что сульфиды месторождения содержат масс-независимо фракционированную серу. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ для сульфидов в этом месторождении однозначно указывают на участие атмосферной серы фотолитического генезиса в процессе рудообразования. Широкий диапазон значений $\Delta^{33}\text{S}$ (от $-0,16$ до $-1,45$ ‰) и $\delta^{34}\text{S}$ (от $-13,3$ до $+3,8$ ‰) отражают вовлечение фотолитической сульфатной серы в процессы рудообразования по механизму бактериальной сульфатредукции. Присутствие сульфидов со значительными отрицательными аномалиями $\Delta^{33}\text{S}$ предполагает, что атмосферная сера и сульфат морской воды, а не вулканическая сера были доминирующим источником для минеральных систем изученного месторождения. Эти данные также свидетельствуют о влиянии микробных процессов на формирование вулканогенно-осадочных сульфидных руд в мезоархее.

Ключевые слова: изотопы серы, масс-независимое фракционирование, пирит, биологическая сульфатредукция, мезоархей, Карельский кратон

Для цитирования: Высоцкий С.В., Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Асеева А.В., Яковенко В.В. Влияние архейской атмосферы на формирование вулканогенно-осадочных сульфидных руд (по данным мультиизотопного состава серы) // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 4. С. 70–81. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_230_04_5.

Благодарности. Авторы глубоко признательны ведущему научному сотруднику Института геологии Карельского научного центра к.г.-м.н. Людмиле Владимировне Кулешевич за предоставленные для исследования образцы.

Original article

The Archean atmosphere impact on the formation of volcanogenic-sedimentary sulfide ores (based on sulfur multi-isotope composition)

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

Sergey V. Vysotskiy

Doctor of Sciences in Geology and Mineralogy, Chief Researcher
Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
vysotskiy@fegi.ru
<http://orcid.org/0000-0002-5194-5616>

Tatyana A. Velivetskaya

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Leading Researcher
Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
velivetskaya@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0002-2833-1062>

Aleksandr V. Ignatiev

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Leading Researcher
Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ignatiev@fegi.ru

Anna V. Aseeva

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Senior Researcher
Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
barkar_anna@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5809-8125>

Viktoriya V. Yakovenko

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Senior Researcher
Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
yakovenko_v.v@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0003-3834-3626>

Abstract. Sulfide ores of the Mesoarchean volcanic-sedimentary deposit “Zoloty porogi” located in the Karelian Craton on Fennoscandian Shield are the subject of this study. Sulfur stable isotope ($^{34}\text{S}/^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$) ratio analysis using local laser revealed that the deposit sulfides contain mass-independent fractionated sulfur. Negative $\Delta^{33}\text{S}$ values of these sulfides in this deposit clearly suggest the involvement of photolytic atmospheric sulfur in mineralization. The wide range of $\Delta^{33}\text{S}$ (from -0.16 to -1.45 ‰) and $\delta^{34}\text{S}$ (from -13.3 to $+3.8$ ‰) values indicate the participation of photolytic sulfate sulfur in mineralization processes through bacterial sulfate reduction. The presence of sulfides with significant $\Delta^{33}\text{S}$ negative anomalies implies that atmospheric sulfur and seawater sulfate, but not volcanic sulfur, were the prevailing source for the mineral systems of the studied deposit. These data also show the influence of microbial processes on the formation of volcanic-sedimentary sulfide ores in the Mesoarchean.

Keywords: sulfur isotopes, mass-independent fractionation, pyrite, biological sulfate reduction, Mesoarchean, Karelian Craton

For citation: Vysotskiy S.V., Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Aseeva A.V., Yakovenko V.V. The Archean atmosphere impact on the formation of volcanogenic-sedimentary sulfide ores (based on sulfur multi-isotope composition). *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(4):70-81. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_230_04_5.

Acknowledgments. The authors are very grateful to Lyudmila Vladimirovna Kuleshevich, Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy and Leading Researcher of the Institute of Geology of the Karelian Research Centre, for the samples provided for this study.

Введение

История геологического развития Земли в архее заметно отличается от последующих эонов: раннего и позднего протерозоя, фанерозоя. Архейский эон (4,0–2,5 млрд лет) был периодом, когда земная кора достаточно остыла, чтобы могли сохраняться горные породы; вода, полученная в результате дегазации мантии, могла накапливаться на поверхности планеты; атмосфера отличалась от современной, а геодинамические характеристики зеленокаменных поясов создавали условия для мелководной морской и небольшой (часто переходной) наземной среды, где накапливались осадочные породы.

В осадочных породах, геологическом материале, образованном на границе литосферы и атмосферы на поверхности планеты в результате физического динамического взаимодействия минеральных зерен и флюидов или химического осаждения из раствора, записана огромная часть ранней истории Земли. При этом большая часть уникальной информации, которую мы имеем об окружающей среде ранней Земли, основана на изучении сульфидов в осадочных породах.

Изотопный анализ серы в сочетании с другими данными является мощным инструментом для выяснения процессов, которые протекали в архее и раннем палеопротерозое. Теоретически и экспериментально установлено, что в земных геологических процессах фракционирование изотопов серы подчиняется закону масс-зависимого фракционирования (МЗФ-S; отслеживается по изменению $\delta^{34}\text{S}$), что отражается в следующих зависимостях: $\delta^{33}\text{S} \sim 0,515 \times \delta^{34}\text{S}$ [1, 2], где δ обозначает относительное отклонение измеренного отношения изотопов в образце от соотношения в эталоне. Однако изотопные соотношения серы из ряда сульфидов и сульфатов, возраст которых древнее 2450 млн лет, отклоняются от «масс-зависимых» отношений между величинами $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ и показывают аномальные, «масс-независимые» значения (МНФ-S; отслеживается по изменению $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$), которые количественно выражены $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - (0,515 \times \delta^{34}\text{S})$, $\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - (1,9 \times \delta^{34}\text{S})$ [3].

Экспериментально установлено, что в процессах с масс-зависимым фракционированием значения $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ близки к нулю, отклонение не превышает 0,01 %. Значимые отклонения от нулевых значений были получены экспериментально путем облучения газофазных сернистых соединений, таких как SO_2 , коротковолновым ультрафиолетовым излучением [3, 4]. Эти авторы предположили, что наличие ненулевых значений $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в земных сульфидах и сульфатах является прямым свидетельством того, что сера, входящая в их состав, принимала участие в атмосферных фотохимических реакциях, причем эти процессы должны были протекать в отсутствие озонового слоя и, следовательно, атмосфера была практически бескислородной. В настоящее время эта точка зрения является доминирующей, хотя и не единственной. Альтернативное происхождение аномального разделения изотопов включает реакции хемосорбции [5] или термохимическое восстановление сульфатов с помощью аминокислот [6], но остается спорным, были ли эти процессы релевантными для записи метки масс-независимого фракционирования в архейских породах [7, 8].

В данной работе мы представляем исследование изотопных характеристик серы ($\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$) в сульфидах из мезоархейского колчеданного проявления в юго-восточной части Карельского кратона, выполненное на локальном уровне с применением метода лазерной абляции для изотопного анализа. Исследование проводилось с целью выяснения источников серы и возможного участия бактерий в формировании сульфидов в отложениях мезоархейского возраста.

Методы исследования

Отбор образцов для изотопных исследований проводился из кернов скважин. Большинство анализируемых образцов представлены пиритом нескольких генераций, реже марказитом. Пирротин, сфалерит, халькопирит образуют небольшие изометричные включения в пирите.

Изображения минералов получены в лаборатории микро- и наноисследований Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе TESCAN LYRA 3 ХМН (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 [9]. Соотношение изотопов серы измеряли на массах 127 ($^{32}\text{SF}_5^+$), 128 ($^{33}\text{SF}_5^+$), 129

($^{34}\text{SF}_5^+$) в трехлучевом режиме на масс-спектрометре MAT-253. Результаты измерений $\delta^{33}\text{S}_{\text{изм}} \text{‰}$ и $\delta^{34}\text{S}_{\text{изм}} \text{‰}$ приведены относительно международного стандарта VCDT. Точность значений $\delta^{34}\text{S} \pm 0,20 \text{‰}$ (1σ), $\delta^{33}\text{S} \pm 0,15 \text{‰}$ (1σ) и $\Delta^{33}\text{S}$ определена с ошибкой не более $\pm 0,05 \text{‰}$ во включениях сульфидов с пространственным разрешением около 100 мкм.

Общая геологическая характеристика

Месторождение Золотые Пороги расположено в Каменноозерской структуре (рис. 1, А) Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса, который находится в юго-восточной части Карельского кратона [10]. Пояс простирается на ~400 км при ширине до 50 км [11, 12] и представляет собой систему тектонических пластин, сложенных относительно слабо метаморфизованными вулканогенно-осадочными образованиями, надвинутыми на Водлозерский блок тоналит-трондьемитовых гнейсов и гранитов, и частично перекрытых породами палеопротерозоя.

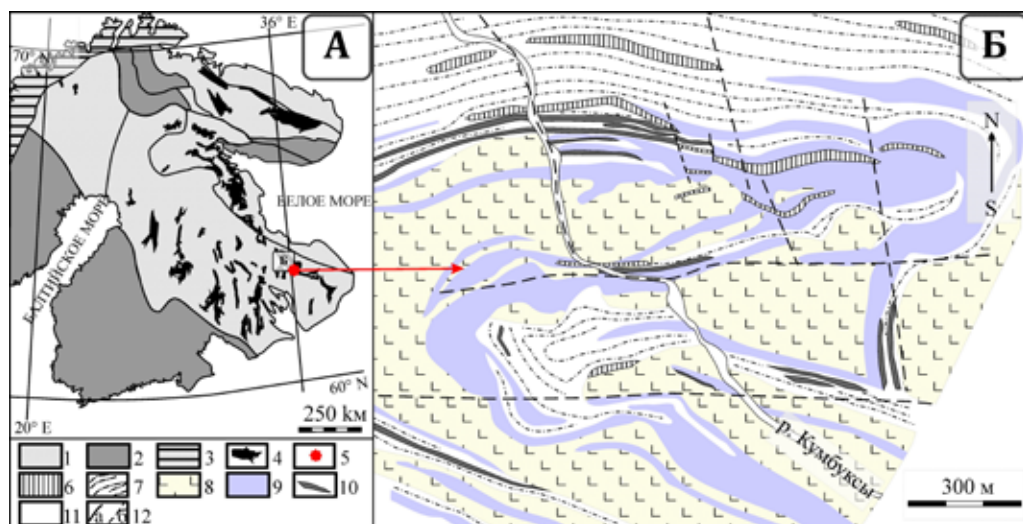


Рис. 1. Схема геологического строения Фенноскандинавского щита (А) и рудопроявления Золотые Пороги (Б) (по: [10], с изменениями). А: 1 – архейская кора; 2 – палеопротерозойская кора; 3 – каледониды, байкалиды и неопротерозойские образования; 4 – архейские зеленокаменные и парагнейсовые пояса; 5 – рудопроявление Золотые Пороги. Б: 6 – габбро; 7 – кварц-серицитовые сланцы; 8 – метабазальты; 9 – серпентиниты и хлорит-талек-карбонатные сланцы по коматиитам; 10 – колчеданные руды; 11 – четвертичный аллювий; 12 – разрывные нарушения: а – наблюдаемые, б – предполагаемые

Месторождение Золотые Пороги располагается в среднем течении р. Кумбуксы в Кумбуксинской зоне глубинного разлома СЗ простириания. В его пределах выявлены залежи колчеданных, сульфидных медно-никелевых руд и Au-содержащая Sb-S-As минерализация [13, 14].

В строении месторождения (рис. 1, Б) выделяются три толщи. Нижняя сложена базальтами, коматиитами, туфами, хлоритовыми и хлорит-талек-карбонатными сланцами по ним; средняя толща состоит из вулканогенно-осадочных пород кислого-среднего состава, углеродсодержащих сланцев, кварцитов, колчеданных руд;

верхняя представлена андезитобазальтами, базальтами, туфами и сланцами по ним. Толщи прорываются архейскими дайками габбро-диабазов. Структурный план напоминает S-образную складку с падением шарнира на ССВ под углом 40–50°, осложненную СВ, СЗ и субширотными смещениями.

Колчеданные руды приурочены к контакту metabазальтов и коматиитов с вулканогенно-осадочной толщей и локализуются преимущественно в вулканогенно-осадочной толще, метаморфизованной в зеленосланцевой фации метаморфизма. Колчеданные руды образуют стратифицированные пластовые горизонты. Мощность залежей северного крыла складки составляет 5–40 м, южного крыла – 10 м, восточной части – до 50 м. Содержание сульфидов в массивных рудах составляет 80–30 %, во вкрапленных – 30–10 %. Для колчеданных руд характерны полосчатые, вкрапленно-полосчатые, массивные и вкрапленно-прожилковые текстуры. Минеральный состав представлен пиритом (80–100 %), пирротин (5–10 %), встречаются халькопирит и сфалерит (до 2–3 %), арсенопирит (в зонах наложенной As-Sb минерализации до 3–5 %), тетраэдрит и другие Sb-минералы.

Особенности сульфидной минерализации

Доминирующим сульфидным рудным минералом является пирит. Другие рудные сульфиды – пирротин, халькопирит и сфалерит образуют редкие аллотриоморфные зерна.

Морфологические формы пирита разнообразны. Пирит ранних генераций образует глобулярные агрегаты и оолитовые стяжения (рис. 2), состоящие из тонкопластинчатых кристаллов марказита и пирита. Более поздний пирит имеет кубический габитус с дополнительными гранями и сопровождается пирротинном.

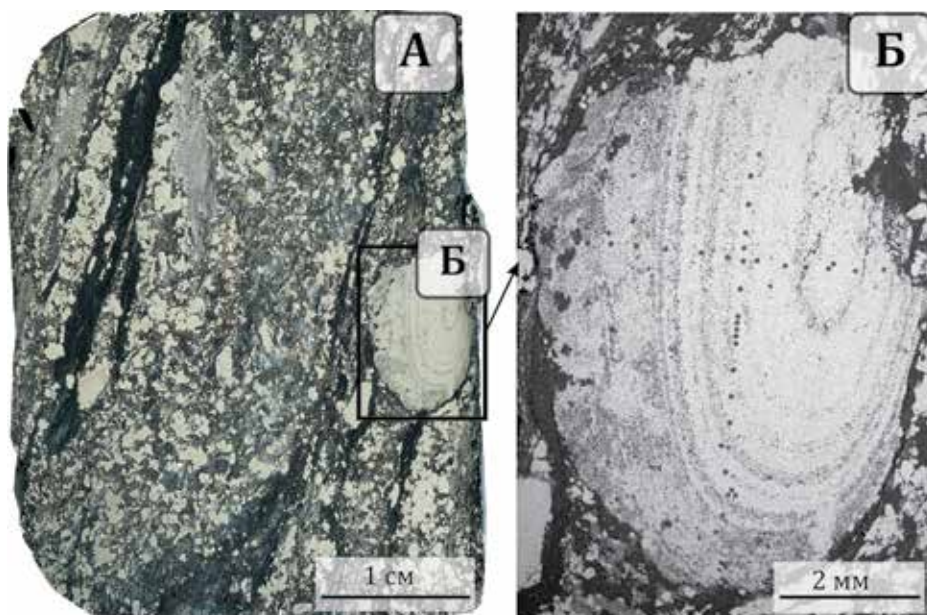


Рис. 2. Пиритовая конкреция в колчеданной руде. А – общий вид аншлифа, Б – концентрически-зональная конкреция (полированный аншлиф, отраженный свет). Точки – места лазерной абляции для определения изотопного состава серы

В результате метаморфизма и метасоматоза первичные колчеданные руды подверглись перекристаллизации. В них исчез марказит, но наряду с пиритом появились пирротин, халькопирит, сфалерит, галенит, блеклые руды, арсенопирит. Именно для таких колчеданных руд характерны полосчатые, вкрапленно-полосчатые, массивные и вкрапленно-прожилковые текстуры. Пирит в этих рудах имеет кубический габитус, осложненный дополнительными гранями. В некоторых крупных кристаллах пирита появились мелкие выделения халькопирита, сфалерита, образовавшиеся в результате распада твердых растворов. Сфалерит содержит Fe 3,90–5,80 %, Cd до 0,11–0,22 %, его $T_{\text{обр.}}$ оценивается в 260 °C [13].

Изотопия серы

Изотопы серы определялись для всех генераций сульфидов. Было установлено, что для сульфидов характерен широкий диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ – от $-16,2$ до $+4,1$ ‰. Наибольшие вариации $\delta^{34}\text{S}$ фиксировались в пиритовых конкрециях. На рис. 3 приведен пример изменения содержания изотопов серы в одной из таких конкреций.

В пределах отдельных конкреций наблюдаются значительные вариации величин $\delta^{34}\text{S}$, при этом значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ сохраняются

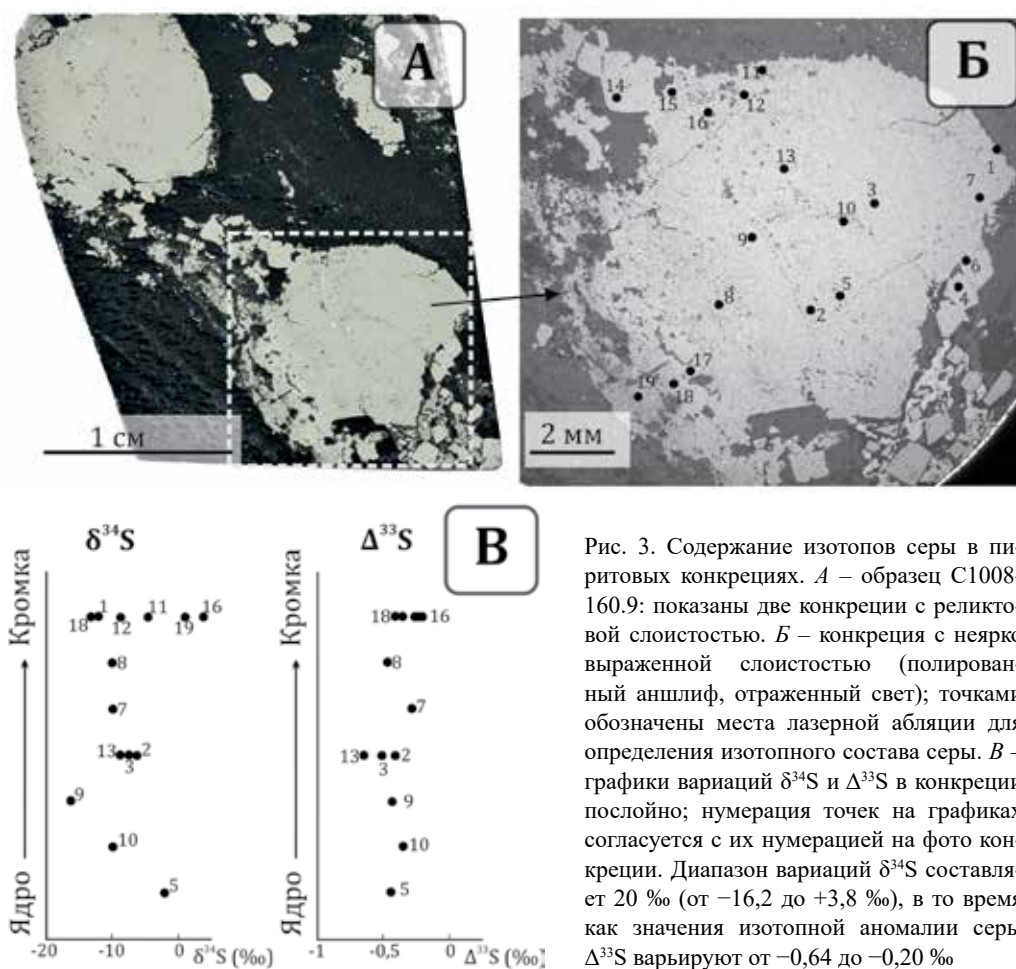


Рис. 3. Содержание изотопов серы в пиритовых конкрециях. А – образец С1008-160.9: показаны две конкреции с реликтовой слоистостью. Б – конкреция с неярко выраженной слоистостью (полированный аншлиф, отраженный свет); точками обозначены места лазерной абляции для определения изотопного состава серы. В – графики вариаций $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в конкреции послойно; нумерация точек на графиках согласуется с их нумерацией на фото конкреции. Диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ составляет 20 ‰ (от $-16,2$ до $+3,8$ ‰), в то время как значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ варьируют от $-0,64$ до $-0,20$ ‰

практически неизменными (рис. 3). Данный факт проиллюстрирован и на графике (рис. 4), где представлены результаты изотопных исследований серы в двух образцах, отобранных из разных скважин с разных горизонтов месторождения.

Из рис. 4 видно, что руды характеризуются широким диапазоном значений $\delta^{34}\text{S}$ (~20 ‰) и отрицательными значениями $\Delta^{33}\text{S}$ (от -0,1 до -1,6 ‰). Анализ этой диаграммы позволяет сделать следующие выводы:

1. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ означают, что во время образования сульфидов доминирующая часть серы была получена в результате восстановления сульфата, поступившего из атмосферного фотохимического сульфатного резервуара. В то же время часть точек лежит вблизи полей архейских сульфатов и линии смешения сульфатов морской воды и аэрозольного. Иными словами, в образовании пиритов принимал участие как аэрозольный сульфат, так и сульфат морской воды.

2. Часть пиритов содержит очень небольшое количество аномальной серы. Их фигуративные точки лежат вблизи поля вулканогенной серы, т.е. на определенных этапах формирования руд вулканогенный резервуар серы преобладал над другими.

3. Широкий диапазон $\delta^{34}\text{S}$ свидетельствует о бактериальной сульфатредукции, т.е. о биологическом влиянии на процесс рудообразования. Особенно хорошо это видно на зональных конкрециях (точки на рис. 3), где происходит чередование

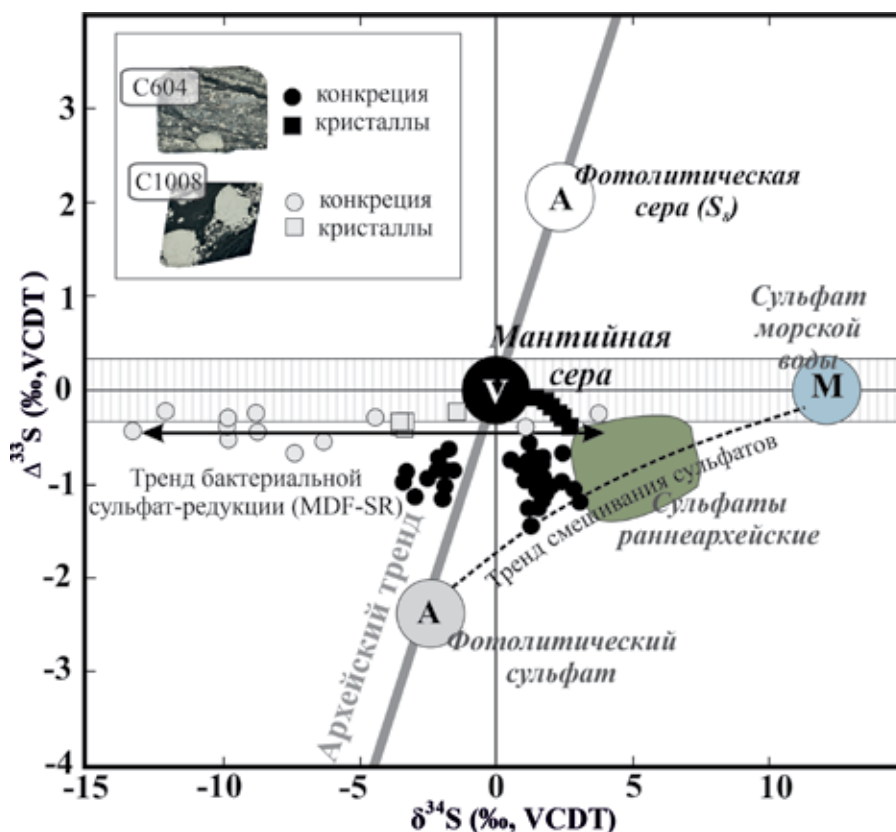


Рис. 4. Интерпретация механизмов изотопного фракционирования серы в сульфидах месторождения Золотые Пороги. Заштрихованная область – масс-зависимое фракционирование изотопов S ($\Delta^{33}\text{S} = 0 \pm 0,2$ ‰); данные выше или ниже этого диапазона считаются отклонениями от масс-зависимого фракционирования (МЗФ-S)

слоев сульфида, обогащенных и обедненных ^{34}S изотопом. Ранее, на примере месторождения Лекса, нами было показано, что источником этих изотопных эффектов были микробные процессы – бактериальное восстановление серы в сочетании с ее микробным диспропорционированием [15].

Таким образом, по данным изотопного анализа серы, в формировании сульфидов месторождения Золотые Пороги принимала участие сера из трех резервуаров – вулканогенного, атмосферного и морской воды. Однако вклад серы из этих резервуаров зависел от внешних условий и мог меняться во времени и пространстве. Кроме того, определенный вклад в формирование руд внесли микробные процессы, а именно бактериальная сульфатредукция,

Значительные вариации величин $\delta^{34}\text{S}$ в осадочных сульфидах, демонстрирующие отрицательные значения, связаны с вовлечением сульфатной серы в сферу биологического круговорота, т.е. в процессы бактериального восстановления сульфата [16, 17]. Бактериальная сульфатредукция происходит в бескислородных донных отложениях, где захоронена большая часть органического углерода. В этих процессах бактерии трансформируют сульфат морской воды в H_2S , используя органическое вещество как донор электронов: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$ (см. напр., [18]). Восстановление растворенных сульфатов до сероводорода H_2S при бактериальной сульфатредукции сопровождается фракционированием изотопов, поскольку бактерии предпочтительно используют легкий изотоп серы в своих метаболических процессах [19, 20]. Соответственно, сульфиды, образующиеся вследствие бактериального восстановления сульфатов, обогащены изотопом серы ^{32}S , что находит отражение в понижении значений $\delta^{34}\text{S}$ относительно исходного сульфата [21, 22, 23]. Экспериментально было доказано, что магнитуда изотопного фракционирования серы в реакциях с участием сульфатредуцирующих бактерий может достигать 60–70 ‰ [21, 22].

Данные по изотопному составу серы, полученные для пирита из конкреции месторождения Золотые Пороги (рис. 4), указывают на деятельность сульфатредуцирующих бактерий в архее. Обнаруженные отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ (от –0,64 до –0,20 ‰) и большие вариации $\delta^{34}\text{S}$ (от –16,2 до +3,8 ‰) в пиритовой конкреции согласуются с представлением о вовлечении серы морского сульфата в процессы рудоотложения при участии сульфатредуцирующих бактерий в этих процессах [24]. Если исходить из оценок изотопного состава серы для сульфата морской воды в архее, отвечающих значениям $\delta^{34}\text{S}$ от +6 до +16 ‰ [24] и $\delta^{34}\text{S} \approx +5$ ‰ [25], то из наших результатов следует, что максимальная магнитуда изотопного фракционирования между пиритом конкреции и морским сульфатом достигала 21–32 ‰. Такое фракционирование имеет место при вовлечении серы в биогенные процессы, протекающие по механизму бактериальной сульфатредукции.

Выводы

Наши исследования мультиизотопного состава серы для пиритов разной генерации из мезоархейского вулканогенно-осадочного месторождения Золотые Пороги (Карельский кратон) позволили прийти к следующим выводам. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ для пиритной серы в этом месторождении однозначно указывают на присутствие масс-независимо фракционированной серы, т.е. участие атмосферной серы фотолитического генезиса в процессах рудообразования.

Сохранение сигналов масс-независимого изотопного фракционирования серы в породах Карельского кратона подтверждает влияние фотохимии атмосферы на круговорот серы в мезоархее [26]. Вместе взятые отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ и широкие вариации $\delta^{34}\text{S}$ значений отражают вовлечение фотолитической сульфатной серы в процессы рудообразования по механизму бактериальной сульфатредукции. Эти данные свидетельствуют о влиянии микробиальных процессов на формирование вулканогенно-осадочных сульфидных руд в мезоархее.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hulston J.R., Thode H.G. Cosmic-ray-produced ^{36}S and ^{33}S in the metallic phase of iron meteorites // *J. Geophys. Res.* 1965. Vol. 70. P. 4435–4442.
2. Farquhar J., Wing B.A. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. Vol. 213. P. 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00296-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00296-6).
3. Farquhar J., Savarino J., Jackson T.L., Thieme M.H. Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites // *Nature*. 2000. Vol. 404. P. 50–52. <https://doi.org/10.1038/35003517>.
4. Farquhar J., Savarino J., Airieau S., Thieme M.H. Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO_2 photolysis: Implications for the early atmosphere // *J. Geophys. Res. Planets*. 2001. Vol. 106. P. 32829–32839. <https://doi.org/10.1029/2000JE001437>.
5. Lasaga A.C., Otake T., Watanabe Y., Ohmoto H. Anomalous fractionation of sulfur isotopes during heterogeneous reactions // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. Vol. 268. P. 225–238. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.01.016>.
6. Watanabe Y., Farquhar J., Ohmoto H. Anomalous fractionations of sulfur isotopes during thermochemical sulfate reduction // *Science*. 2009. Vol. 324. P. 370–373. <https://doi.org/10.1126/science.1169289>.
7. 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. Vol. 105, N 3. P. 509–533. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.509>.
8. 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. Vol. 331/332. P. 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.03.020>.
9. 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 // *Chem. Geol.* 2018. Vol. 493. P. 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.006>.
10. Слабунов А.И., Лобач-Жученко С.Б., Бибикина Е.В., Балаганский В.В., Сорьйонен-Вард П., Володичев О.И., Щипанский А.А., Светов С.А., Чекулаев В.П., Арестова Н.А., Степанов В.С. Архей Балтийского щита: геология, геохронология, геодинамические обстановки // *Геотектоника*. 2006. Т. 40, № 6. С. 3–32. DOI: 10.1134/S001685210606001X.
11. Кулешевич Л.В. Перспективы золотоносности Кумбуксинской зоны (юго-восточная Карелия) // *Руды и металлы*. 2005. № 3. С. 5–11.
12. Puchtel I.S., Hofmann A.W., Amelin Yu.V., Garbe-Schönberg C.-D., Samsonov A.V., Shchipansky A.A. Combined mantle plume-island arc model for the formation of the 2.9 Ga Sumozero-Kenozo greenstone belt, SE Baltic Shield: Isotope and trace element constraints // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. Vol. 63. P. 3579–3595. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00111-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00111-8).
13. Кулешевич Л.В. Метаморфизм и рудоносность архейских зеленокаменных поясов юго-восточной окраины Балтийского щита. Петрозаводск: Карельский научный центр, 1992. 266 с.
14. Кулешевич Л.В., Белашев Б.З. Колчеданное оруденение в Восточной Карелии (опыт изучения состава и электрофизических свойств пиритов) // *Геология и минералы Карелии*. Петрозаводск. 1998. Т. 1. С. 57–72.
15. 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 (9). 1143. <https://doi.org/10.3390/min12091143>.

16. Canfield D.E. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. Vol. 65. P. 1117–1124. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00584-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00584-6).
17. Johnston D.T. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle // *Earth-Science Rev.* 2011. Vol. 106. P. 161–183. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.02.003>.
18. Bradley A.S., Leavitt W.D., Johnston D.T. Revisiting the dissimilatory sulfate reduction pathway // *Geobiology*. 2011. Vol. 9. P. 446–457. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2011.00292.x>.
19. Harrison A.G., Thode H.G. Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies // *Trans. Faraday Soc.* 1958. Vol. 54. P. 84–92.
20. Kemp A.L.W., Thode H.G. The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1968. Vol. 32. P. 71–91. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(68\)90088-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(68)90088-4).
21. Sim M.S., Bosak T., Ono S. Large sulfur isotope fractionation does not require disproportionation // *Science*. 2011. Vol. 333. P. 74–77. <https://doi.org/10.1126/science.1205103>.
22. Leavitt W.D., Halevy I., Bradley A.S., Johnston D.T. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2013. Vol. 110. P. 11244–11249. <https://doi.org/10.1073/pnas.1218874110>.
23. Wing B.A., Halevy I. Intracellular metabolite levels shape sulfur isotope fractionation during microbial sulfate respiration // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2014. Vol. 111. P. 18116–18125. <https://doi.org/10.1073/pnas.1407502111>.
24. Ono S., Eigenbrode J.L., Pavlov A.A., Kharecha P., Rumble D. III, 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. Vol. 213. P. 15–30. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00295-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00295-4).
25. Ueno Y., Ono S., Rumble D., Maruyama S. Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. Vol. 72. P. 5675–5691. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.08.026>.
26. Farquhar J., Peters M., Johnston D.T., Strauss H., Masterson A., Wiechert U., Kaufman A.J. Isotopic evidence for Mesoarchean anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry // *Nature*. 2007. Vol. 449. P. 706–709. <https://doi.org/10.1038/nature06202>.

REFERENCES

1. Hulston J.R., Thode H.G. Cosmic-ray-produced ³⁶S and ³³S in the metallic phase of iron meteorites. *Journal of Geophysical Research*. 1965;70:4435-4442.
2. Farquhar J., Wing B.A. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*. 2003;213:1-13. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00296-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00296-6).
3. Farquhar J., Savarino J., Jackson T.L., Thiemens M.H. Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites. *Nature*. 2000;404:50-52. <https://doi.org/10.1038/35003517>.
4. Farquhar J., Savarino J., Airieau S., Thiemens M.H. Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research Planets*. 2001;106:32829-32839. <https://doi.org/10.1029/2000JE001437>.
5. Lasaga A.C., Otake T., Watanabe Y., Ohmoto H. Anomalous fractionation of sulfur isotopes during heterogeneous reactions. *Earth and Planetary Science Letters*. 2008;268:225-238. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.01.016>.
6. Watanabe Y., Farquhar J., Ohmoto H. Anomalous Fractionations of Sulfur Isotopes During Thermochemical Sulfate Reduction. *Science*. 2009;324:370-373. <https://doi.org/10.1126/science.1169289>.
7. Farquhar J., Wu N.P., Canfield D.E., Oduro H. Connections between sulfur cycle evolution, sulfur isotopes, sediments, and base metal sulfide deposits. *Economic Geology*. 2010;105(3):509-533. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.509>.
8. Roerdink D.L., Mason P.R.D., Farquhar J., Reimer T. Multiple sulfur isotopes in Paleoarchean barites identify an important role for microbial sulfate reduction in the early marine environment. *Earth and Planetary Science Letters*. 2012;331/332:177-186. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.03.020>.
9. Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution. *Chemical Geology*. 2018;493:316-326. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.006>.

10. Slabunov A.I., Lobach-Zhuchenko S.B., Bibikova E.V., Balagansky V.V., Sorjonen-Ward P., Volodichev O.I., Shchipansky A.A., Svetov S.A., Chekulaev V.P., Arestova N.A., Stepanov V.S. The Archean of the Baltic Shield: geology, geochronology, and geodynamic settings. *Geotectonics*. 2006;40(6):409-433. DOI:10.1134/S001685210606001X.
11. Kuleshevich L.V. Prospects for the gold content of the Kumbuksa zone (southeastern Karelia). *Ores and Metals*. 2005;(3):5-11. (In Russ.).
12. Puchtel I.S., Hofmann A.W., Amelin Yu.V., Garbe-Schönberg C.-D., Samsonov A.V., Shchipansky A.A. Combined mantle plume-island arc model for the formation of the 2.9 Ga Sumozero-Kenozero greenstone belt, SE Baltic Shield: Isotope and trace element constraints. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1999;63:3579-3595. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00111-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00111-8).
13. Kuleshevich L.V. Metamorphism and ore potential of Archean greenstone belts from the southeastern margin of the Baltic Shield. Petrozavodsk: Karelian Scientific Center; 1992. 226 p. (In Russ.).
14. Kuleshevich L.V., Belashev B.Z. Pyrite mineralization in East Karelia (experience in studying the composition and electrophysical properties of pyrites). In: *Geology and Minerals of Karelia*. Petrozavodsk; 1998. Vol. 1. P. 57-72. (In Russ.).
15. 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;12(9). 1143. <https://doi.org/10.3390/min12091143>.
16. Canfield D.E. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2001;65:1117-1124. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00584-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00584-6).
17. Johnston D.T. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle. *Earth-Science Reviews*. 2011;106:161-183. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.02.003>.
18. Bradley A.S., Leavitt W.D., Johnston D.T. Revisiting the dissimilatory sulfate reduction pathway. *Geobiology*. 2011;9:446-457. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2011.00292.x>.
19. Harrison A.G., Thode H.G. Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Transactions of the Faraday Society*. 1958;54:84-92.
20. Kemp A.L.W., Thode H.G. The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1968;32:71-91. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(68\)90088-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(68)90088-4).
21. Sim M.S., Bosak T., Ono S. Large sulfur isotope fractionation does not require disproportionation. *Science*. 2011;333:74-77. <https://doi.org/10.1126/science.1205103>.
22. Leavitt W.D., Halevy I., Bradley A.S., Johnston D.T. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2013;110:11244-11249. <https://doi.org/10.1073/pnas.1218874110>.
23. Wing B.A., Halevy I. Intracellular metabolite levels shape sulfur isotope fractionation during microbial sulfate respiration. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2014;111:18116-18125. <https://doi.org/10.1073/pnas.1407502111>.
24. Ono S., Eigenbrode J.L., Pavlov A.A., Kharecha P., Rumble D. III, 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;213:15-30. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00295-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00295-4).
25. Ueno Y., Ono S., Rumble D., Maruyama S. Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008;72:5675-5691. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.08.026>.
26. Farquhar J., Peters M., Johnston D.T., Strauss H., Masterson A., Wiechert U., Kaufman A.J. Isotopic evidence for Mesoarchean anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. *Nature*. 2007;449:706-709. <https://doi.org/10.1038/nature06202>.

