

В.А.ГРИНЕНКО • Л.Н.ГРИНЕНКО

ГЕОХИМИЯ  
ИЗОТОПОВ  
СЕРЫ

---



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

550.4+546.22

В. А. Гриненко, Л. Н. Гриненко

# ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ

896



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1974 г.



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

В книге обобщены основные вопросы, касающиеся геохимии стабильных изотопов серы. Рассмотрены физико-химические и биологические процессы их разделения, экспериментальные данные по фракционированию изотопов в применении к природным условиям, а также сведения о закономерностях распределения изотопов серы в метеоритах, разного типа изверженных и осадочных породах, эвапоритах, сульфатах поверхностных и термальных вод, нефтях, газах, продуктах вулканической деятельности. Охарактеризована эволюция вариаций изотопов серы в сульфидах и сульфатах в геологической истории Земли. Особое внимание уделено использованию изотопных данных для выяснения источников рудного вещества, условий отложения руд и генезиса месторождений самородной серы, медно-никелевых, колчеданных, медно-молибденовых и стратиформных месторождений меди, свинца и цинка.

Илл. 118. Табл. 86. Библ. назв. 456.

Ответственный редактор  
А.П.ВИНОГРАДОВ

## ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия в геологических исследованиях для решения целого ряда проблем, таких как образование земной коры, происхождение атмосферы, условий формирования месторождений полезных ископаемых и многих других вопросов, все большее применение находят физико-химические методы исследования. К таким методам относятся и изотопный анализ легких элементов — серы, углерода, кислорода и других, входящих в состав породообразующих минералов и руд.

Соединения с различным соотношением изотопов одного и того же элемента несколько различаются по своим физическим и химическим свойствам, поэтому в геохимических процессах происходит определенное разделение изотопов. Таким образом, изотопный состав элемента в природном образце отражает источник вещества и реакции, которые привели к образованию того или иного соединения. Обратно говоря, изотопный состав элемента в геологическом объекте является "летописью" природных процессов. Правильная расшифровка изотопных данных может обеспечить исследователей дополнительной информацией о природе и способе образования пород, минералов и руд и дать сведения о процессах, протекавших многие миллионы лет назад. Для решения подобных задач необходимо знать как распределение изотопов в природных объектах, так и процессы, приводящие к их разделению.

Одним из наиболее интересных элементов для таких исследований является сера — элемент, широко распространенный в природе, образующий ряд разнообразных соединений и играющий большую роль во многих природных процессах. Кроме того, изотопный состав серы, чутко реагируя на условия минералообразования, не изменяется при последующих геологических процессах, если не происходит переотложение вещества в новых окислительно-восстановительных условиях.

Первые работы по геохимии изотопов серы появились в начале 50-х годов, с каждым годом их количество возрастает. К настоящему времени выявлены главные закономерности распределения изотопов серы в минералах разного происхождения, теоретически рассчитаны константы равновесия для многих реакций изотопного обмена и экспериментально изучены многие важные процессы, приводящие к разделению изотопов серы в природных условиях.

Совместные усилия физико-химиков и геохимиков оказались плодотворными: изотопный анализ серы был успешно применен для решения ряда научных и практических задач в геологии. Так, с помощью этого метода были выяснены источники серы в ряде месторождений сульфидных руд, происхождение некоторых месторождений самородной серы, урановых и медных руд в песчаниках. В последнее время интересные исследования проведены по изучению распределения изотопов серы между сульфидами разного минерального вида, находящимися в непосредственной ассоциации; они позволяют судить о физико-химических условиях и последовательности минералообразования. На основании изотопных данных серы получены важные сведения об образовании нефти и газа. Предложено также использовать изотопный анализ серы в качестве поискового критерия на некоторые типы сульфидных руд.

Несмотря на большой объем изотопных исследований серы, проводимых в последние годы, до настоящего времени нет обобщающих работ в этой области. Поэтому появилась необходимость в приведении в определенную систему разрозненных данных по соотношениям изотопов серы, опубликованных в многочисленных статьях, что авторы попытались сделать в этой работе.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ  
ИЗОТОПОВ СЕРЫ

## Стабильные изотопы серы

Сера имеет четыре стабильных изотопа со следующей относительной распространенностью (в %):  $S^{32}$  - 95,1;  $S^{33}$  - 0,74;  $S^{34}$  - 4,2;  $S^{36}$  - 0,016.

Изотопные отношения серы в земных объектах несколько варьируют. При этом отмечается, что процентное различие в изотопных отношениях удваивается, когда удваивается процентная разность масс между изотопами (Thode et al., 1949). Так, например, если отношение  $S^{32}/S^{34}$  в образце отличается от стандарта на 1%, то отношение  $S^{32}/S^{36}$  в том же образце отличается на величину, примерно равную 2%. Такое распределение изотопов в земных образцах свидетельствует о том, что причины фракционирования их обусловлены не ядерными реакциями, а физическими и химическими процессами. Поэтому изотопный состав серы в земных образцах можно характеризовать соотношением только двух изотопов.

Обычно в геохимических исследованиях изучается соотношение наиболее распространенных изотопов -  $S^{32}$  и  $S^{34}$ . Более удобно вариации изотопного состава выражать в величинах  $\delta S^{34}$ , которые показывают разницу между изотопным составом образца и стандарта, выраженную в промиллях. Изотопные отношения и значения  $\delta S^{34}$  связаны выражением:

$$\delta S^{34} (\text{в } \text{‰}) = \frac{S^{34}_{\text{обр}}/S^{32}_{\text{обр}} - S^{34}_{\text{ст}}/S^{32}_{\text{ст}}}{S^{34}_{\text{ст}}/S^{32}_{\text{ст}}} \cdot 1000. \quad (1)$$

В качестве международного стандарта принята сера троилитной фазы метеорита Каньон Дьябло, для которого отношение  $S^{32}/S^{34}$  принято равным 22,22 ( $S^{34}/S^{32} = 0,045$ ), а  $\delta S^{34} = 0,00$ . (Jensen, 1962). Величина  $\delta S^{34}$  со знаком "плюс" означает обогащение серы изотопом  $S^{34}$ , а со знаком "минус" - изотопом  $S^{32}$  по отношению к метеоритной сере.

В первых работах по геохимии изотопов серы ряд исследователей приводили свои результаты относительно лабораторного стандарта ( $\delta S^{34}_{\text{обр.отн.лаб.ст}}$ ). Для пересчета этих данных относительно метеоритного стандарта необходимо знать отличие в изотопном составе рабочего стандарта от метеоритного ( $\delta S^{34}_{\text{р.ст.отн.м}}$ ).

Расчет проводится по формуле:

$$\delta S^{34} = \left( 1 + \frac{\delta S^{34}_{\text{р.ст.отн.м}}}{1000} \right) \delta S^{34}_{\text{обр.отн.лаб.ст}} + \delta S^{34}_{\text{р.ст.отн.м}}. \quad (2)$$

## Причины разделения изотопов

Химические, а также некоторые физические свойства элементов определяются числом и строением электронных оболочек, окружающих атомное ядро. Для легких элементов главное значение имеет внешняя оболочка. Расстояние, на котором находится электронное облако от ядра, зависит от заряда ядра, одинакового у всех изотопов одного и того же элемента. Различие в массах изотопных ядер оказывает очень незначительное воздействие на внешнюю электронную оболочку (Меландер, 1964). Исключением является, пожалуй, только водород: единственный

электрон дейтерия имеет несколько меньший радиус орбиты по сравнению с радиусом электрона протия. Из вышесказанного следует, что межатомные расстояния и силы, удерживающие атомы в молекуле, почти не зависят от изменения масс атомов, вызываемых изотопным замещением.

Если же рассматривать колебания атомов в молекуле, то разница в массах имеет существенное значение. Кроме этого, величина массы атома оказывает заметное влияние на ряд физических констант и на термодинамические функции соединений. Поэтому при таких физических процессах, как диффузия, кристаллизация, плавление, растворение, а также при однонаправленных и равновесных реакциях происходит некоторое разделение изотопов.

Различие физических и химических свойств изотопных молекул тем больше, чем больше относительные различия их масс. Наибольшее разделение изотопов при различных процессах, как и следует ожидать, наблюдается у водорода, у которого масса дейтерия на 100% превышает массу протия. Для изотопов серы  $S^{32}$  и  $S^{34}$  разница в массах около 7%.

В большинстве случаев в процессе разделения участвуют не отдельные атомы, а многоатомные молекулы, и разница в массах таких изотопных молекул относительно их молекулярного веса составляет незначительную величину. Тем не менее даже небольшие различия в весах молекул приводят к осязательному разделению изотопов легких элементов, о чем можно судить по тому, что вариации в содержании изотопов таких элементов, как сера, кислород и углерод, в природных образцах достигают 10%.

Вариации изотопного состава водорода и кислорода в поверхностных водах обусловлены физическими процессами — преимущественным испарением молекул  $H_2O^{16}$  и конденсацией  $D_2O^{18}$ . Разделение изотопов серы в геологических процессах объяснено главным образом химическим реакциям — изотопным обменным равновесиям при высоких температурах (термодинамический изотопный эффект) и направленным химическим реакциям при нормальных температурах (кинетический изотопный эффект).

#### Термодинамический изотопный эффект

В 1935 г. Юри и Грейф (Urey, Greiff, 1935) впервые показали, что различия в химических свойствах изотопов элемента, обусловленные термодинамическими параметрами (свободная энергия  $F$ , термодинамический потенциал  $\Phi$ , энтропия  $S$  и т.д.) соединения, содержащего разные изотопы, приводят к значительному разделению при реакциях изотопного обмена.

Термин "реакция изотопного обмена" возник в связи с тем, что такой процесс можно обнаружить только с помощью "меченых" атомов. Характерная особенность этих реакций заключается в том, что концентрация реагирующих веществ остается постоянной, а происходит лишь перераспределение изотопов элемента между компонентами. Перераспределение изотопов обусловлено небольшими отличиями в энергетических уровнях молекул, содержащих разные изотопы одного и того же элемента.

Типичная обменная реакция может быть представлена в виде:



где  $X$  и  $X^*$  — изотопные атомы, обменивающиеся между молекулами  $AX_n$  и  $B_m$ .

Уравнение показывает, что в результате обмена соединение  $AX_n$  обогащается изотопом  $X^*$ , а соединение  $B_m$  — изотопом  $X$ . Реакция характеризуется константой равновесия  $K$ , которая может быть записана как:

$$K = \left[ \frac{AX_n^*}{AX_n} \right]^m : \left[ \frac{B_m^*}{B_m} \right]^n. \quad (4)$$

Из термодинамики известно, что для веществ, к которым применимы уравнения идеальных газов, константа может быть выражена через статистические суммы:

$$K = (Z^*/Z)_{AX_n}^m : (Z^*/Z)_{BX_m}^n \quad (5)$$

Таким образом, вычисление константы равновесия сводится к расчету статистических сумм состояний всех соединений, участвующих в реакции.

Для молекул с разными изотопами расчет отношений статистических сумм упрощается, поскольку различия для них в изменении поступательной, вращательной энергии и энергии электронного возбуждения и собственного вращения спина являются незначительными. Как показали впервые Юри и Риттенберг с сотрудниками (Urey, Rittinberg, 1933), а затем и другие (Bigeleisen, Mayer, 1947), расчет сводится к нахождению отношения колебательных сумм состояний обеих изотопных разновидностей обменивающихся молекул. Последнее можно выразить уравнением:

$$\frac{Z^*}{Z} = \frac{s}{s^*} \prod_{i=1}^{3n-6} \left( \frac{u_i^*}{u_i} \right) \left( \frac{e^{-\frac{u_i^*}{2}}}{e^{-\frac{u_i}{2}}} \right) \left( \frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_i^*}} \right), \quad (6)$$

где  $s$  - число симметрии молекул, т.е. число неразличимых положений, которые она принимает при вращении на  $360^\circ$  вокруг каждой из ее осей симметрии; величина  $3n-6$  обозначает число асцилляторов в молекуле с  $n$  атомами;  $U = \frac{hc\omega_i}{RT}$ ,

где  $\omega_i$  - основная частота  $i$ -го колебания в молекуле (в  $\text{см}^{-1}$ ), а  $h$  - постоянная Планка,  $R$  - постоянная Больцмана,  $c$  - скорость света,  $T$  - абсолютная температура. В сложных молекулах, содержащих более трех атомов ( $n > 3$ ), на колебательную энергию приходится  $3n - 6$  степеней свободы, у линейных молекул для колебательной энергии остается  $3n - 5$  степеней свободы (Рогинский, 1956; Бродский, 1957).

Для практических расчетов сложных молекул Юри (Urey, 1947) предложил более простое выражение:

$$\ln \frac{Z^*}{Z} = \sum_i^{3n-6} \ln \frac{u_i^*}{u_i} + \sum_i^{3n-6} \delta_i \coth x_i, \quad (7)$$

где  $x_i = \frac{u_i + u_i^*}{4}$  и  $\delta_i = \frac{u_i - u_i^*}{2}$ .

Более простое, но менее точное выражение вывели Бигелейзен и Майер (Bigeleisen, Mayer, 1947):

$$\frac{Z^*}{Z} = 1 + \sum_i^{3n-6} G(u_i) \Delta u_i, \quad (8)$$

где  $\Delta u_i = \frac{hc}{kT} (\omega_i - \omega_i^*)$ ,  $G(u_i) = \frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} - \frac{1}{e^{u_i} - 1}$ .

Вычисление по уравнению 8 упрощается тем, что имеются таблицы величин  $G(u_i)$  для разных значений  $u_i$  (Рогинский, 1956).

Аналогичные расчеты можно производить не только для химических, но и физических равновесий, например, равновесия твердое вещество - жидкость. В этом случае для кристаллического вещества удобнее отдельно рассматривать два вида колебаний атомов, а именно, эйнштейновский (E) и дебаевский (D). Отношение

статистических сумм для твердого вещества может быть записано, согласно Сакаи (Sakai, 1968), как:

$$\ln\left(\frac{Z^*}{Z}\right) = N^{-1} \left[ \ln\left(\frac{Z^*}{Z}\right)_k^D + \ln\left(\frac{Z^*}{Z}\right)_k^E \right] = N^{-1} \left[ \sum_j^D G(u_j) \Delta u_j + \sum_j^E G(u_j) \Delta u_j \right], \quad (9)$$

где  $N$  – число атомов в молекуле кристалла. Для малых величин  $u_i$  функция  $G(u_i)$  приближается к  $\frac{1}{24} \Delta u_i^2$  (Bigeleisen, Mayer, 1947), поэтому выражение упрощается до

$$\ln\left(\frac{Z^*}{Z}\right) = \frac{1}{24} \left( \frac{hc}{kT} \right)^2 \sum \Delta \omega_i^2 = \frac{1}{24} \left( \frac{hc}{2\pi kT} \right)^2 \sum \Delta \lambda_i, \quad (10)$$

где  $\lambda_i = 4\pi^2 \omega_i^{-2}$ . Аналогично можно упростить и  $\ln\left(\frac{Z^*}{Z}\right)^D$ , но в уравнении (10) вместо  $\omega_i^2$  следует употребить терм  $\frac{3}{5} v_m^2$ , где  $v_m$  – максимум дебаевских частот. Используя эту величину,  $\ln\left(\frac{Z^*}{Z}\right)^D$  можно представить в следующем виде:

$$\ln\left(\frac{Z^*}{Z}\right)^D = \frac{3}{40} \frac{\Delta \theta_D^2}{T^2}, \quad (11)$$

где  $\Delta \theta_D = \theta_D^* - \theta_D$ ,  $\theta_D$  – дебаевская температура кристалла.

Если использовать для описания движения атомов серы естественную систему координат, сумма величин  $\lambda$  может быть записана как:

$$\sum \lambda_i = k_s/m_s + k_x/m_x + k_y/m_y + \dots, \quad (12)$$

где  $k_s$  – силовая константа для небольших перемещений серы,  $m_s$  – масса атома серы и  $k_x, k_y, m_x$  и  $m_y$  – силовые константы и массы атомов, с которыми связана сера. Величину  $\sum \Delta \lambda_i$ , обусловленную изотопным замещением, можно вычислить из уравнения:

$$\sum \Delta \lambda_i = k_s \Delta m_s / m_s m_s^* = \sum \lambda_i \Delta m_s / m_s (1/\beta), \quad (13)$$

где  $\Delta m_s = m_s - m_s^*$  и  $\beta = (1 + k_x m_s / k_s m_x + \dots)$ . Комбинация уравнений 10 и 13 привела Сакаи (Sakai, 1968) к выражению:

$$\ln\left(\frac{Z^*}{Z}\right)^E = 1/24 (\Delta m_s / m_s) (1/\beta) (hc/kT^2) \sum \omega_i^2, \quad (14)$$

которое можно рассчитать для веществ с известными колебательными спектрами.

Таким образом, расчет константы изотопного равновесия сводится к нахождению отношения колебательных сумм состояний, которые, как видно из приведенных выше уравнений, являются функцией температуры и колебательных частот; последние определяются из спектральных данных.

Как видно из уравнения 8, величина  $\Delta u_i$  при повышении температуры стремится к нулю, а отношение статистических сумм – к единице. Отсюда следует, что при очень высокой температуре не должно происходить разделения изотопов в результате изотопного обмена, а лишь равновероятностное распределение их между молекулами системы. Константа равновесия в этом случае имеет предельное значение  $K_o$ , определяемое числами симметрии:

$$K_o = (s/s^*)_{AX_n}^m : (s/s^*)_{BX_m}^n. \quad (15)$$

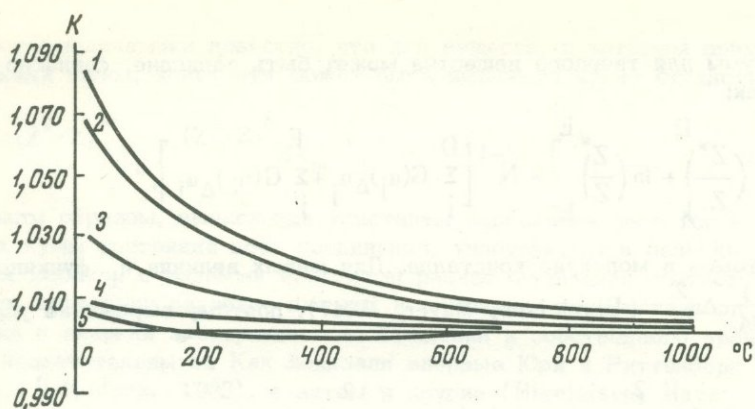


Рис. 1. Зависимость констант равновесия некоторых изотопных обменных реакций от температуры

1 -  $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$ ; 2 -  $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ ; 3 -  $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ ; 4 -  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{PbS}$ ; 5 -  $\text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}^4$

Эффективность разделения путем обменной реакции удобнее характеризовать коэффициентом разделения изотопов  $\alpha$ , который определяет степень обогащения одного из компонентов каким-либо изотопом при достижении термодинамического равновесия:

$$\alpha = \frac{([\text{X}^*]/[\text{X}]_{\text{AX}_n})}{([\text{X}^*]/[\text{X}]_{\text{BX}_m})} \quad (16)$$

Формула, связывающая величины  $\alpha$  и  $K$ , имеет вид:

$$\alpha = \sqrt{\frac{m}{n} \frac{K}{K_0}} \quad (17)$$

Если каждая молекула имеет по одному атому обменивающихся изотопов  $X$  и  $X^*$ , константа равновесия совпадает с коэффициентом разделения.

Пользуясь обозначениями, приведенными выше, коэффициент разделения можно представить следующим образом:

$$\alpha \cong 1 + (\ln(Z^*/Z)_{\text{AX}_n} - \ln(Z^*/Z)_{\text{BX}_m}) \quad (18)$$

Коэффициент разделения связан со значениями  $\delta S^{34}$  двух соединений, между которыми происходит разделение изотопов, выражением:

$$\alpha \cong 1 + (\delta S_{\text{AX}_n}^{34} - \delta S_{\text{BX}_m}^{34}) \cdot 10^{-3} \quad (19)$$

Используя основные частоты для ряда соединений серы, Тадж и Тод (Tudge, Thode, 1950) впервые рассчитали отношение статистических сумм, а по ним и константы равновесия многих обменных реакций серы для 0 и 25°C. Позднее Сакаи (Sakai, 1957, 1968) провел расчеты для более высоких температур. Он рассчитал также отношения статистических сумм и константы равновесия для ряда кристаллических сульфидов. Результаты Сакаи приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Как следует из таблицы, при равновесных условиях изотоп  $S^{34}$  будет предпочтительно накапливаться в окисленных соединениях серы в следующей последовательности:

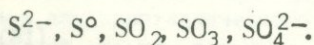


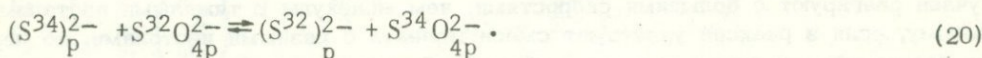
Таблица 1. Изотопные свойства соединений серы (Sakai, 1968)  $1000 \ln \left( \frac{Z}{Z} \right)^*$  (в ‰)

Температура °К	300	400	500	600	700	800
Соединение						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> водн.	82,1	51,7	35,2	25,3	18,8	14,0
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> водн.	71,2	43,1	28,6	20,4	15,2	11,7
SO <sub>2</sub> газ	43,0	27,6	19,1	13,9	10,6	8,2
H <sub>2</sub> S	13,0	8,9	6,6	5,1	4,0	3,2
HS <sup>-</sup> водн.	9,2	6,7	5,1	3,7	3,0	2,4
S <sub>8</sub> (1/8)*	15,8	8,9	5,7	4,0	2,9	2,2
S <sub>2</sub> (1/2)	10,1	6,0	4,0	2,8	2,1	1,6
FeS <sub>2</sub> (1/2) пирит	18,4	10,9	7,0	4,8	3,6	2,7
ZnS	14,3	8,0	5,2	3,6	2,6	2,0
SiS <sup>**</sup>	12,8	7,5	5,0	3,5	2,6	2,0
PbS	3,6	2,0	1,3	0,9	0,6	0,5
S <sup>2-</sup> водн.	0	0	0	0	0	0

\* Значения для 300°К рассчитаны для ромбической серы Таджем и Тодом (Tudge, Thode, 1950), для других температур величины найдены по правилу изменения пропорционально  $1/T^2$ .

\*\* Данные Халстона (Hulston, 1964).

Коэффициент разделения тем больше, чем больше различие в степени окисленности соединений серы, между которыми устанавливается равновесие. Самое большее разделение изотопов серы следует ожидать в случае равновесия:



с  $K = 1,082$  при 27°С.

Поскольку энергия колебаний атомов серы в радикале SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в кристаллическом веществе изменяется весьма незначительно по сравнению с водным раствором, следует полагать, что изотопные свойства сульфатных минералов близки к сульфат-иону (Sakai, 1968). При равновесной кристаллизации из раствора при комнатной температуре наблюдается слабое обогащение изотопом S<sup>34</sup> минералов в следующей последовательности: англезит, барит, целестин, гипс, ангидрит. Следует особо подчеркнуть заметное фракционирование изотопов серы при высокотемпературной медленной одновременной кристаллизации или перекристаллизации сульфидов. На основании теоретических расчетов (Sakai, 1968; Bachinski, 1969) сульфиды можно расположить по мере уменьшения в них содержания изотопа S<sup>34</sup> в таком порядке: молибденит, пирит, сфалерит > пирротин > халькопирит > борнит > ковеллин > галенит > халькозин > стибнит > висмутин.

Рассмотренные теоретически рассчитанные термодинамические изотопные эффекты имеют важное значение, поскольку они указывают на возможность разделения и позволяют довольно точно оценить константу, если устанавливается изотопное равновесие между определенными соединениями серы. Следует, однако, иметь в виду, что подобные расчеты ничего не говорят о возможности установления равновесия, поскольку термодинамика изучает лишь химические равновесия как таковые, а не ход реакции, приводящей к ним. Изотопное равновесие устанавливается только тогда, когда имеет место обмен изотопов между соединениями. Чтобы

доказать возможность изотопного разделения за счет термодинамического эффекта, проводятся экспериментальные работы по выяснению возможности и изучению скорости изотопного обмена. При быстрой скорости обмена изотопное равновесие устанавливается, и можно экспериментально определить константу равновесия.

Геологические процессы протекают в течение длительного периода времени. При рассмотрении их можно учитывать рассчитанную константу равновесия, если экспериментально определенная скорость обмена изотопов между соединениями позволяет утверждать, что за определенное геологическое время равновесие устанавливается. В некоторых случаях опытным путем бывает трудно определить скорость обмена непосредственно между двумя соединениями. Например, при температурах меньших  $500^{\circ}\text{C}$  равновесие



сдвинуто вправо, и парциальное давление  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  настолько мало, что не позволяет выделить их серу в количестве, достаточном для изотопного анализа. Этому затруднению можно избежать, изучая обмен каждого из компонентов с серой:

$\text{H}_2\text{S} = \overset{\text{K}_1}{\text{S}}$  и  $\text{S} = \overset{\text{K}_2}{\text{SO}_2}$ . Если  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  каждый в отдельности быстро обмениваются изотопами с элементарной серой, то они должны быстро обмениваться и между собой. При этом константа равновесия между  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  не зависит от хода реакции.

Изучение возможности изотопного обмена в геохимии имеет большое значение еще и потому, что это позволяет оценить сохранность изотопного состава серы отдельных минералов, независимо от времени их образования.

#### Кинетический изотопный эффект

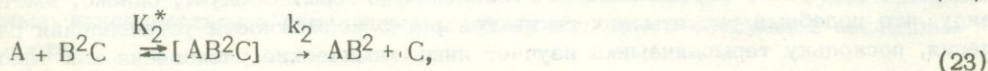
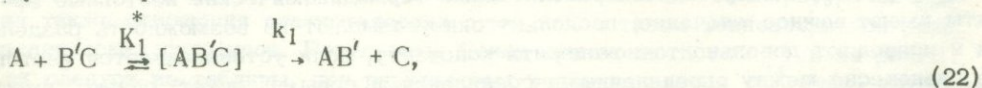
Молекулы с разными изотопами одного и того же элемента несколько различаются по энергетическим связям и, вступая в реакции, требуют разной энергии активации. Эти малые различия сказываются на скоростях химических реакций. Влияние изотопии на скорость реакции вызывает так называемый кинетический изотопный эффект.

При нормальных температурах молекулы с легкими изотопами в большинстве случаев реагируют с большими скоростями, чем молекулы с тяжелыми изотопами. Поэтому, если в реакции участвуют смеси молекул с разными изотопами, то первые порции образующихся продуктов обычно обогащаются легким изотопом, а остаток — тяжелым. После завершения реакции распределение изотопов определяется материальным балансом и термодинамическим коэффициентом разделения (в случае изотопного обмена), которые не зависят от скорости реакции (Варшавский, Вайсберг, 1957).

Влияние изотопии на скорость реакции рассматривается или с точки зрения классической кинетики — теории столкновений, или с использованием теории переходного состояния — статистический метод (Бродский, 1957; Рогинский, 1956). Кратко остановимся на последнем методе, чтобы выразить изотопные эффекты в уже упоминавшихся выше отношениях статистических сумм состояний.

Большинство химических реакций протекает многоступенчато, причем на ряде ступеней они могут идти обратимо. Даже необратимая стадия проходит через образование промежуточного, так называемого активированного (переходного) комплекса.

Реакцию изотопных разновидностей молекул можно в общем виде представить следующим образом:



где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скоростей реакций, идущих через переходный комплекс  $[\text{ABC}]$ , для молекул с легкими и тяжелыми изотопами, соответственно;  $\text{K}^*$  —

термодинамическая константа равновесия реакции образования переходного комплекса и исходных веществ, которую можно выразить через соответствующие статистические суммы.

Согласно статистической теории абсолютных скоростей химических реакций (Глестон и др., 1948) константа скорости реакции может быть представлена с некоторыми упрощениями как:

$$k_1 = \alpha \left[ \frac{RT}{2m^*} \right]^{1/2} K_1^* \tau^{-1}, \quad (24)$$

где  $R$  – постоянная Больцмана,  $m^*$  – эффективная масса переходного комплекса вдоль координаты разложения,  $\tau$  – обратная величина времени жизни переходного комплекса,  $\alpha$  – трансмиссионный коэффициент, отражающий вероятность распада активированного комплекса на исходные и конечные продукты реакции.

Как было показано Бигелейзенем (Bigeleisen, Mayer, 1947; Bigeleisen, 1949), разделение изотопов при кинетическом изотопном эффекте, характеризующееся коэффициентом разделения  $\alpha$ , определяется отношением констант скоростей реакций для легкого и тяжелого изотопа:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} = \left( \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right) \left( \frac{m_2^*}{m_1^*} \right)^{1/2} \frac{\tau_2}{\tau_1} \frac{K_1^*}{K_2^*}. \quad (25)$$

Предполагается, что время жизни переходных комплексов с разными изотопами одинаково, поэтому отношение  $\frac{\tau_2}{\tau_1}$  приравнивается к единице. Точное вычисление трансмиссионного коэффициента затруднительно. Предполагается, что при нормальных температурах влияние разных изотопов на этот фактор незначительно. В теории изотопных эффектов принимают  $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1$ , хотя это отношение может быть несколько больше или меньше 1.

Выражая константы равновесия  $K$  через статистические суммы, приходим к следующему уравнению для коэффициента разделения (Bigeleisen, Mayer, 1947):

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{s_1}{s_2} \frac{s_2^*}{s_1^*} \left( \frac{m_2^*}{m_1^*} \right)^{1/2} \left( 1 + \sum_{i=1}^{3n-6} G(u_{2i}) \Delta u_i - \sum_{i=1}^{3n-7} G(u_{2i}^*) \Delta u_i^* \right), \quad (26)$$

где через  $n$  обозначено число атомов в молекуле ВС. У многоатомной молекулы число степеней свободы равно  $3n - 6$ , а у переходного комплекса  $3n - 7$ , поскольку в переходном комплексе колебание атома вдоль координаты разложения заменяется поступательным движением.

Согласно теории Слетэра (Slater, 1959), эффективная масса  $m$  совпадает с приведенной массой ( $\mu$ ) атомов или группы атомов в переходном комплексе, расположенных вдоль разрывающейся координаты. Бигелейзен и Вольфсберг (Bigeleisen, Wolfsberg, 1953) рассмотрели более сложный случай, когда в переходном комплексе [ABC] происходит не просто разрыв связи между В и С, а и образование новой связи между А и В. В этом случае отношение эффективных масс можно представить как:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\frac{1}{M_{B_1}} + \frac{1}{M_{C_1}} + p \left( \frac{1}{M_{B_1}} + \frac{1}{M_{A_1}} \right) 2p^{1/2} \frac{1}{M_{B_1}}}{\frac{1}{M_{B_2}} + \frac{1}{M_{C_2}} + p \left( \frac{1}{M_{B_2}} + \frac{1}{M_{A_2}} \right) 2p^{1/2} \frac{1}{M_{B_2}}}, \quad (27)$$

где  $p$  – характеризует степень образования и разрыва связи,  $M$  – масса атома или группы атомов. Так, например,  $p$ , равное 0,1 и  $\infty$ , указывает, соответст-

венно, на полностью разорванную, наполовину образованную, наполовину разорванную и полностью образованную связь.

Уравнение кинетического изотопного эффекта состоит из двух множителей: множитель, заключенный в скобки, зависит от температуры, стремясь к 1 при ее повышении; множитель, стоящий перед скобками, от температуры не зависит. Отсюда следует, что и при высоких температурах разделение изотопов может происходить в результате однонаправленных реакций.

Вычисление кинетического изотопного эффекта гораздо сложнее, чем термодинамического, поскольку необходимо знать строение и частоты переходного комплекса. Во многих случаях такие сведения отсутствуют. В общем переходный комплекс по форме является промежуточным между реагентами и продуктами, на основании этого можно вычислить два экстремальных предела для отношений констант скоростей (Harrison, Thode, 1957). Нижний предел разделения соответствует случаю, при котором предполагается, что переходный комплекс идентичен исходному веществу. Тогда  $\Sigma G(u_{2i})\Delta u_i = \Sigma G(u_{2i}^*)\Delta u_i^*$  и разделение изотопов определяется величиной  $\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{1/2}$ , т.е. независимым от температуры множителем. Верхний предел разделения получается, если предположить, что переходный комплекс аналогичен конечному продукту. В этом случае  $\Sigma G(u_{2i})\Delta u_i > \Sigma G(u_{2i}^*)\Delta u_i^*$ .

Иногда в результате реакции исследуемый изотоп отделяется от соединения, и поскольку в переходном комплексе он отсутствует, терм  $\Sigma G(u_{2i}^*)\Delta u_i^*$  становится равным нулю. И в первом, и втором случаях в уравнении 26 выражение в скобках больше единицы; коэффициент разделения будет больше единицы, т.е. реакция молекул с легким изотопом идет быстрее, чем с тяжелым.

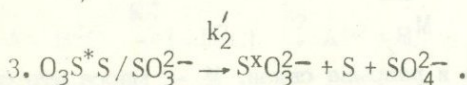
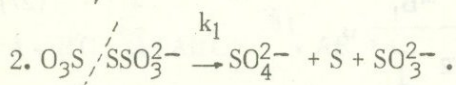
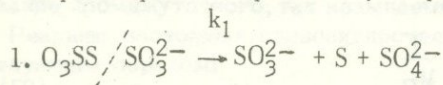
Если в реакции участвуют свободные изотопные атомы или ионы и происходит образование связей только с участием изотопов, то  $\Sigma G(u_{2i})\Delta u_i = 0$ , и выражение в скобках уравнения 26 становится меньше единицы. В этом случае отношение  $\frac{k_1}{k_2}$  может быть меньше единицы, а это значит, что продукты реакции обогащаются тяжелым изотопом. Такой же эффект разделения изотопов наблюдается, если в переходном комплексе реагирующие связи более прочные, чем в исходном соединении.

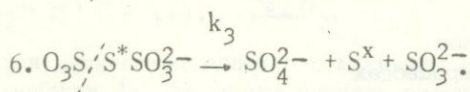
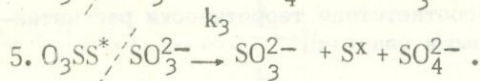
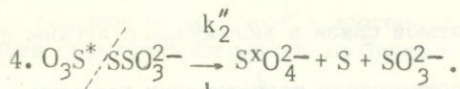
Из вышесказанного следует, что теоретические вычисления кинетических изотопных эффектов имеют оценочный характер. Чтобы понять механизм протекания изучаемой реакции и степень, контролирующую изотопное разделение, обычно сопоставляют теоретические расчеты, выполненные для разных моделей переходного комплекса с экспериментальными результатами.

#### Внутримолекулярный изотопный эффект

Кинетику реакций целесообразнее исследовать теоретически в случае, когда сравниваются скорости процессов между изотопами, входящими в состав одной и той же молекулы. Возникающие различия в изотопном составе продуктов реакции называются внутримолекулярным изотопным эффектом (Lindsay et al., 1951).

Примером подобных реакций может служить разложение тиосульфата (Agarwala et al., 1965) и политионатов (Agarwala et al., 1967). При разложении тритионата в растворе HCl протекают, например, реакции:





Реакции 3 и 4 представляют собой разные варианты распада одной и той же молекулы, поскольку они различаются только по изотопному составу в разрывающейся связи: в реакции 3 рвется связь S-S, а в реакции 4 - связь S-S\*.

Для внутримолекулярного изотопного эффекта, выраженного реакциями 3 и 4, теоретический расчет значительно упрощается. Поскольку в этих случаях реагирующее вещество состоит из одного типа изотопных молекул, а переходные комплексы для реакций структурно аналогичны, то в уравнении кинетического изотопного эффекта:

$$\frac{k_3}{k_4} = \frac{s_3}{s_4} \frac{s_4^*}{s_3^*} \left( \frac{m_4}{m_3} \right)^{1/2} (1 + \sum G(u_{2i}) \Delta u_i - \sum G(u_{2i}^*) \Delta u_i^*),$$

дробь  $\frac{s_3}{s_4} \frac{s_4^*}{s_3^*} = 1$ , а  $\sum G(u_{2i}) \Delta u_i = 0$  и

$$\sum G(u_{2i}^*) \Delta u_i^* = 0.$$

Внутримолекулярный изотопный эффект определяется как

$$\frac{k_3}{k_4} \approx \left( \frac{m_4}{m_3} \right)^{1/2}. \quad (28)$$

Следует подчеркнуть, что разделение изотопов, обусловленное внутримолекулярным изотопным эффектом, будет наблюдаться и после завершения реакции, т.е. после 100%-го разложения исходного вещества. В этом заключается его замечательное отличие от межмолекулярного изотопного эффекта.

Как видно из схемы разложения тритионатов, изотопный сдвиг происходит не только за счет различного распада изотопно аналогичных молекул, но и благодаря разной скорости его для разных типов изотопных молекул - конкуренции между молекулами, различными по изотопному составу.

Предполагая, что главная роль в возникновении этого кинетического эффекта принадлежит разрывающейся связи, можно использовать упрощенную формулу:

$$\frac{k_1}{k_3} \approx \frac{2 \sinh \left( \frac{hc\omega_1 i}{2kT} \right)}{2 \sinh \left( \frac{hc\omega_2 i}{2kT} \right)}, \quad (29)$$

где  $\sinh$  означает гиперболический синус, который при больших значениях  $hc\omega_i/kT$  можно представить как:

$$\sinh \left( \frac{hc\omega_i}{2kT} \right) \approx \frac{1}{2} \frac{hc\omega_i}{2kT}. \quad (30)$$

Частоты  $\omega_{1i}$  и  $\omega_{2i}$  относятся к разрываемой связи в молекулах с легким и тяжелым изотопом, соответственно.

В ряде исследований получено хорошее соответствие теоретически рассчитанных изотопных эффектов с экспериментальными данными.

### Закономерности разделения изотопов при равновесных и направленных процессах

Химические и физические процессы по характеру разделения изотопов можно подразделить на две группы: равновесные и направленные.

Наблюдаемое разделение изотопов обычно определяется так называемым фактором разделения  $\beta$ , который выражается как отношение изотопов элемента в одном химическом соединении к таковому в другом:

$$\beta = \left( \frac{X^*}{X} \right)_1 / \left( \frac{X^*}{X} \right)_2, \quad (31)$$

где  $X^*$  и  $X$  — распространенности изотопов. Фактор разделения характеризует разделение изотопов в определенный момент времени. При направленных процессах он зависит от соотношения прореагировавших и остаточных продуктов реакции, поэтому однозначно не определяет разделения изотопов.

Распределение изотопов между соединениями при химических равновесиях, как было показано выше, определяется константой равновесия, которая не зависит от концентрации веществ, участвующих в равновесии, а только от температуры.

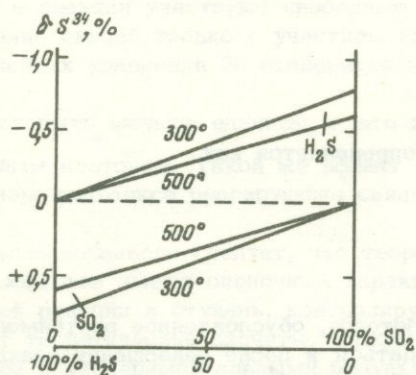


Рис. 2. Изменение изотопного состава серы в  $H_2S$  и  $SO_2$  в зависимости от их соотношения и температуры

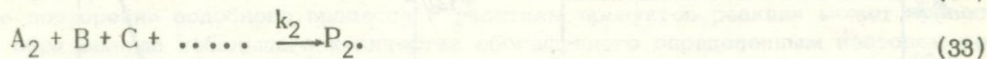
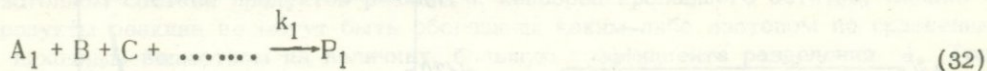
Следовательно, если в закрытой системе устанавливается равновесие между разными фазами или продуктами реакции, то различие в изотопном составе соединений при одной и той же температуре будет оставаться постоянным независимо от количественного соотношения продуктов реакции. Например, если в закрытой системе при высокой температуре сероводород медленно окисляется до двуокиси серы и между ними устанавливается изотопное равновесие, то последняя всегда будет обогащена изотопом  $S^{34}$  по сравнению с сероводородом на одну и ту же величину (рис. 2). Для равновесных реакций фактор фракционирования совпадает с коэффициентом разделения  $\alpha$ .

В экспериментальных работах величину  $\alpha$  можно найти двумя способами: 1) определить изотопный состав обоих веществ после установления равновесия и 2) зная изотопный состав и количества веществ до обмена, установить изотопный состав одного вещества после достижения равновесия, а затем на основании уравнения материального баланса рассчитать  $\alpha$ .

Фактор разделения изотопов при направленной реакции или процессе, а также для равновесия в открытой системе, тогда часть продукта медленно, но непрерывно удаляется, всегда является функцией количества реагирующих веществ.

Рассмотрим реакции, в которых два типа изотопных молекул  $A_1$  и  $A_2$  реагируют с веществами  $B$  и  $C$  и т.д. или распадаются, давая продукт  $P$ , причем про-

дукты реакции не вступают в изотопный обмен с исходными соединениями. Эти реакции схематически можно изобразить как:



Если количество молекул с каким-то изотопом, например  $A_2$ , намного меньше, чем молекул  $A_1$ , то можно принять реакцию мономолекулярной относительно  $A$ . Это значит, что количество  $A_1$ , участвующее в образовании переходного комплекса, в который входит  $A_2$ , настолько мало, что не мешает определению  $k_2$  (Меландер, 1964). Для таких необратимых реакций изменение содержания изотопных молекул со временем можно представить уравнениями:

$$-\frac{dA_1}{dt} = k_1 A_1 \dots \quad (34)$$

$$-\frac{dA_2}{dt} = k_2 A_2 \dots \quad (35)$$

Обозначим концентрацию  $A_1$  в начальный момент времени через  $a_0$ , символом  $R_0 = \frac{A_2^0}{A_1^0}$  — первоначальное соотношение изотопов.  $F = \frac{P_1}{a_0}$  — степень прореагировавшего вещества. Для удобства примем  $E = e^{-kt}$  и  $\alpha = \frac{k_1}{k_2}$ . Тогда содержание изотопов в продуктах реакции выражается:

$$p_1 = a_0(1 - E), \quad (36)$$

$$p_2 = a_0 R_0 (1 - E^\alpha). \quad (37)$$

Решая приведенные выше уравнения относительно  $\alpha$ , можно показать, что

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln(1 - F)}{\ln\left(1 - \frac{FR_p}{R_0}\right)}. \quad (38)$$

При малых величинах  $F$  это уравнение принимает простой вид:

$$\alpha = \frac{R_0}{R_p}.$$

Отсюда следует, что если в результате однонаправленной реакции образовалась небольшая часть продукта (порядка 1-2%), то, определяя изотопные отношения в начальном веществе и выделившемся продукте, можно найти коэффициент разделения  $\alpha$ . Последний характеризует возможность разделения изотопов при данной реакции.

Зависимость изотопных отношений в реагируемом веществе ( $R_A$ ) и продукте ( $R_P$ ) от степени реакции выражается, соответственно, уравнениями:

$$R_A = \frac{A_2}{A_1} = R_0 (1-F)^{\frac{1-\alpha}{\alpha}}, \quad (39)$$

$$R_P = \frac{P_2}{P_1} = R_0 \frac{1 - (1-F)^\alpha}{F}, \quad (40)$$

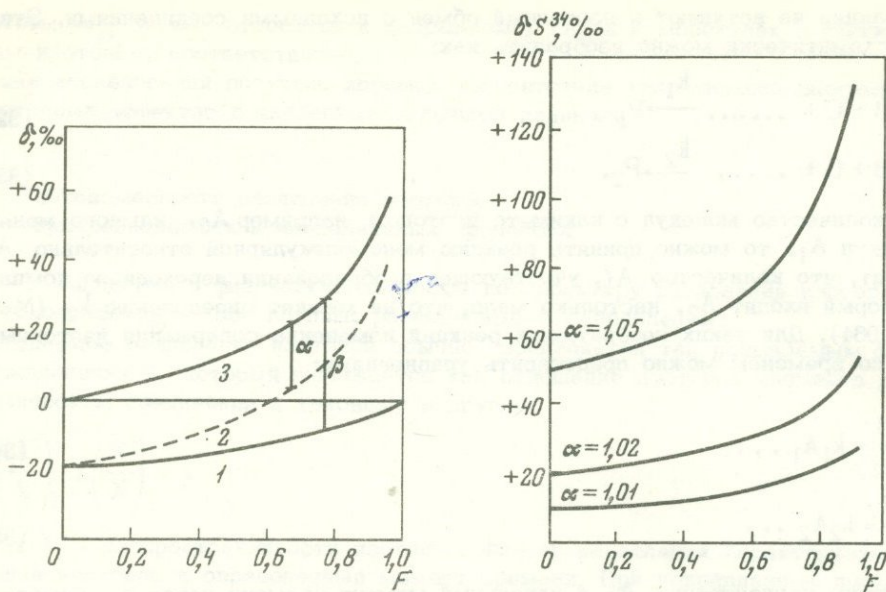


Рис. 3. Изменение значений  $\beta$  в продуктах реакции по мере протекания реакции ( $F$ )

1 - образовавшийся продукт; 2 - продукт, выделяемый в данный момент времени; 3 - остаточный реагент

Рис. 4. Изменение величины фактора фракционирования  $\beta$  по мере протекания реакции ( $F$ )

Уравнение 39 аналогично формуле Релея, выведенной для случая разделения изотопов в процессе выпаривания (Бродский, 1957). В этом физическом процессе разделение изотопов основано на разной летучести компонентов с разным изотопным составом. Величина  $\alpha$  определяется как отношение малораспространенного изотопа в газовой фазе к содержанию его в жидкой фазе.

Очевидно, что закономерности изменения изотопного состава вещества и продуктов его превращения, описываемые уравнениями 39 и 40, являются характерными для всех направленных химических и физических процессов. Эти уравнения применимы также для описания равновесных реакций в открытой системе. Например, их можно использовать для определения изменения изотопного состава суммарной серы газов в равновесии  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{SO}_2$ , когда сероводород постепенно связывается в сульфид и выводится из равновесия.

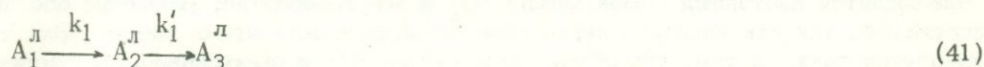
На рис. 3 показано изменение изотопного состава в образующемся продукте реакции и исходном веществе с ходом однонаправленного процесса при определенном значении  $\alpha$ . Как видно из рисунка, продукты, выделяемые в каждый момент времени, отличаются по изотопному составу от исходных соединений на величину  $\alpha$ . При завершении процесса на 60% они обогащаются тяжелым изотопом по сравнению с первоначальным составом исходных соединений. Суммарный продукт реакции, значительно отличающийся по изотопному составу от исходных соединений в начале процесса, по мере завершения его приближается по составу к ним. Наиболее существенное изменение изотопного состава наблюдается в остатке, причем, чем он меньше, тем больше обогащается тем или иным изотопом.

Отсюда следует, что для определения небольших по величине коэффициентов разделения целесообразно проводить реакцию почти до конца, на 90–95%, а затем анализировать остаток и по формуле 29 рассчитывать  $\alpha$ .

Как видно из рис. 3, в начале процесса фактор разделения  $\beta$  совпадает по величине с коэффициентом разделения  $\alpha$ , но в конце процесса он в несколько раз превышает его. Изменение фактора разделения в зависимости от количества прореагировавшего вещества при разных значениях показано на рис. 4.

С помощью однонаправленного процесса можно объяснить большую разницу в изотопном составе продуктов реакции и непрореагировавшего остатка. Однако продукты реакции не могут быть обогащены каким-либо изотопом по сравнению с исходным веществом на величину, большую коэффициента разделения  $\alpha$ . Только повторение подобного процесса с участием продуктов реакции может привести к образованию небольшого количества обогащенного определенным изотопом вещества.

Монстер (Monster, 1969) рассмотрел теорию изотопного эффекта для двустадийных необратимых реакций. Схематически эти реакции можно изобразить как:



Если обозначить  $\alpha_1 = \frac{k_1}{k_2}$  и  $\alpha_2 = \frac{k_1'}{k_2'}$ , тогда общий коэффициент разделения  $\alpha = \alpha_1 \cdot \alpha_2$ .

Как показали расчеты, разделение изотопов, обусловленное двумя ступенями реакции, будет осуществляться в случае, если величина  $F$  не превышает  $10^{-1}$ , и константы скорости на первом и втором этапах соизмеримы, т.е.  $\frac{k_1}{k_1'} \approx 1$ . При значениях  $F$ , больших 1%, разделение изотопов определяется коэффициентом разделения медленной ступени реакции.

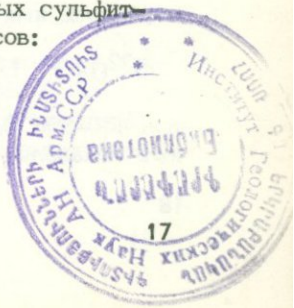
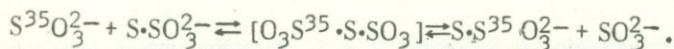
### Экспериментальные данные по изотопному обмену серы

Способность серы к обмену в различных соединениях изучалась прежде всего с целью выяснения строения этих соединений и механизма ряда реакций. Опыты обычно проводились с радиоактивной серой  $S^{35}$  при сравнительно невысоких температурах и непродолжительное время. Полученные в ранних работах положительные результаты можно использовать при интерпретации распределения изотопов серы в природных образцах. Однако к отрицательным результатам следует подходить критически при использовании их для объяснения геохимических процессов. Дело в том, что геохимические процессы нередко протекают при высоких температурах в течение длительного периода времени. Поэтому в тех случаях, когда не наблюдался быстрый обмен серы при обычных температурах, необходимо проводить новые эксперименты с учетом специфики геологических процессов. Обзор работ, посвященных изотопному обмену серы, имеется у А.И. Бродского (1957).

Неорганические полисульфиды легко обменивают свою серу с коллоидной серой, причем все атомы в них являются изотопно эквивалентными. В органических полисульфидах не наблюдается идентичности свойств атомов серы, поскольку часть из них связана с атомами углерода. При разложении органических полисульфидов связи C-S нарушаются реже, чем связи S-S.

Элементарная сера не обменивается при растворении в  $CS_2$ , а с  $S_2Cl_2$  медленный обмен наблюдается при  $100^\circ C$ .

Два атома серы в тиосульфате обладают разной валентностью и не обмениваются друг с другом. Между тиосульфатом и сульфитом происходит быстрый обмен сульфитной серы, но не сульфидной. Он идет путем перемещения целых сульфитных групп, по-видимому, через образование промежуточных комплексов:



Обмен тиосульфата с  $\text{HS}^-$  медленнее, чем с сульфитом, но энергия активации обоих процессов одинакова, что связано с общей медленной ступенью разрыва связи S-S в комплексе.

При взаимодействии  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  в растворе и разложении тиосульфатов образуются смеси полиитионов, которые в результате сложных реакций переходят одна в другую. Применение меченой серы для изучения их строения и обнаружение быстрого изотопного обмена между полиитионатами, сульфитами и тиосульфатами позволило доказать, что эти реакции сопровождаются перемещением и обменом целых сульфитных и тиосульфатных групп.

Наблюдается изотопный обмен между  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ ; вероятно, механизм его диссоциативный, так как кислород легко обменивается между этими газами. Это подтверждается также и тем, что обмен серы между  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  сильно ускоряется на платиновом катализаторе, где происходит диссоциация  $\text{SO}_3$  на  $\text{SO}_2$  и  $1/2 \text{O}_2$ .

В ряде работ отмечается, что растворенные в воде сульфиды не обменивают свою серу с серой, находящейся в ином валентном состоянии, чем сульфидная. Так, при нагревании растворенных сульфидов и сульфатов в течение 36 часов при  $100^\circ\text{C}$  между ними не было замечено обмена серы. Не наблюдалось обмена между сульфитом и сульфатом натрия ( $\text{S}^{35}\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Эти выводы справедливы только для невысоких температур. При высоких температурах обмен значительно ускоряется, ему также могут способствовать побочные реакции.

В этом отношении заслуживает внимания пример с опытами по обмену между  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . Между этими соединениями при  $100^\circ\text{C}$  в течение 100 часов обмен не наблюдался. Это вызвано тем, что при температурах ниже  $300^\circ\text{C}$  реакция



практически сдвинута вправо. При повышенных температурах в газовой смеси присутствует значительное количество сероводорода и двуокиси серы. Изотопный обмен между этими соединениями происходит благодаря обратимости реакции 43 при высоких температурах.

Крагг (Cragg, 1961) определил константу равновесия реакции

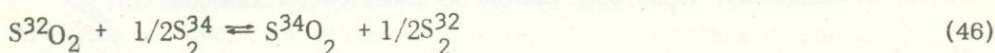


в области температур от  $500$  до  $1000^\circ\text{C}$ . В экспериментах этого исследователя сера и вода нагревались в сосуде объемом  $500 \text{ см}^3$  при заданной температуре в течение 24 часов. В некоторых опытах нагревание проходило сначала при температуре на  $100^\circ$  выше заданной, а затем температура понижалась, и смесь сохранялась при заданной температуре в течение 24 часов. Таким образом, равновесие достигалось со стороны высокой температуры. По истечении требуемого времени запаянный конец сосуда разбивался под вакуумом, и смесь  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  собиралась в ловушке на жидком азоте, сера их разделялась и анализировалась. Результаты опыта представлены на рис. 5, из которого видно, что при низких температурах константы равновесия, определенные экспериментально, несколько превышают расчетные.

Поскольку при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  трудно получить достаточные для изотопного анализа количества  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ , то для определения константы равновесия Гриненко и Тод (Grinenko, Thode, 1970) использовали реакцию обмена с промежуточным веществом - элементарной серой. Реакция:



изучалась ими в диапазоне температур от  $400$  до  $150^\circ\text{C}$ , а реакция

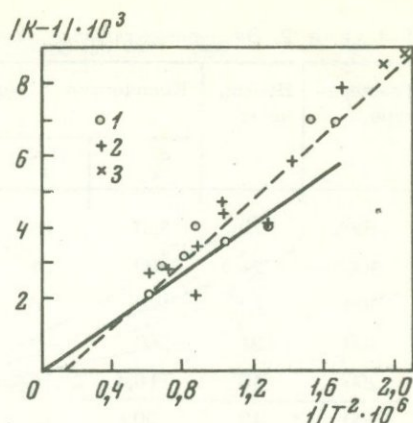


при  $450$ - $300^\circ\text{C}$ . Результаты приведены в таблицах 2 и 3. Экспериментальные данные показали, что изотопное равновесие 45 наступает довольно быстро, примерно

Рис. 5. Зависимость константы равновесия  $\text{H}_2\text{S}^{34} + \text{S}^{32}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}^{32} + \text{S}^{34}\text{O}_2$

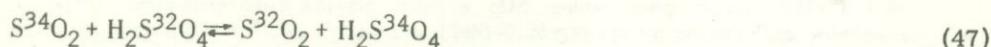
от температуры

Прямой линией показана теоретически рассчитанная зависимость, штриховой — экспериментальная (Thode et al., 1971). 1 — равновесие достигалось после понижения температуры до заданного значения; 2 — равновесие достигалось после повышения температуры до заданного значения; 3 — Grinenko, Thode, 1970



за 24 часа при  $200^\circ\text{C}$ . При  $150^\circ$  обмен значительно замедлен, но важно то, что он возможен. Константа равновесия незначительно отличается от единицы: 1,001 при  $200^\circ$  и 1,002 при  $300$  и  $400^\circ\text{C}$ . Скорость обмена по реакции 46 значительно медленнее, особенно при температурах ниже  $300^\circ$ . При  $450^\circ\text{C}$  равновесие наступает за несколько часов. Константа равновесия была определена для температур  $400$  и  $450^\circ\text{C}$ .

Концентрированная серная кислота при нагревании обменивает серу с  $\text{SO}_2$ . При  $210^\circ\text{C}$  время полубомена 7,5 часов. Данфорд и др. (Dunford, et al., 1957) экспериментально определили константу равновесия реакции



при температурах от  $200$  до  $400^\circ\text{C}$ . Результаты приведены в табл. 4.

Эти результаты показывают хорошее соответствие теоретических расчетов с экспериментальными данными, особенно для высоких температур.

Несмотря на то, что обмен между  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  при  $100^\circ\text{C}$  не был обнаружен, реальность его при более высоких температурах становится очевидной при рассмотрении ряда известных химических реакций.

Еще в 1775 г. Пристли обнаружил, что двуокись серы, нагретая с водой в запаянной трубке, разлагается по реакции:

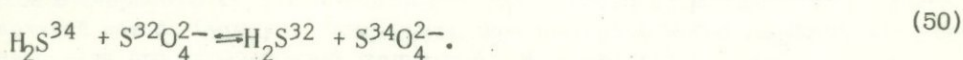


которая оказалась обратимой. Когда серу обрабатывают избытком воды, протекает побочная реакция:



Так, при нагревании  $0,1603$  г серы с  $18 \text{ см}^3$  воды в запаянной кварцевой трубке в течение 60 дней при  $260^\circ\text{C}$  образовалось  $0,1220$  г серной кислоты и  $0,1250$  г сероводорода. Были обнаружены также следы двуокиси серы. Нагревание в течение 10 дней при  $250^\circ\text{C}$   $20 \text{ см}^3$   $6\text{NH}_2\text{SO}_4$  с  $0,1022$  г сероводорода привело к образованию  $0,112$  г серы и  $0,095$  г двуокиси серы.

Несомненно, что протекание этих реакций при высоких температурах может обеспечить изотопный обмен между сероводородом и сульфат-ионом и привести к такому же разделению изотопов, как если бы эти два соединения обменивали их серу одно с другим:



В связи с этим можно напомнить, что Сакаи (Sakai, 1968) на основании данных Накаи (Nakai, 1967) предположил, что в одном из опытов при  $280^\circ\text{C}$  за несколько часов было достигнуто равновесие между пиритом и серной кислотой: экспериментальный коэффициент разделения — 1,0231 — соответствует теоретическому.

Таблица 2. Экспериментальные значения константы равновесия для реакции 45

Температура, °C	Время, часы	Количество S, мг		δS <sup>34</sup> после эксперимента, ‰		(K-1)·10 <sup>3</sup>	% обмена
		S <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	S <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S		
400	71	300	15	+5,3	+6,0	0,7	100
400	24	200	14	+6,1	+6,6	0,5	100
300	72	100	10	+6,3	+6,2	-0,1	100
300	24	200	8	+5,1	+4,9	-0,2	100
200	40	19,4	14	+14,5	+15,6	1,1	100
200**	42	20,6	12	+12,9	+14,5	1,4	100
200	16	10	13	+12,3	+22,00	-	70
200	11	10,2	14	+6,3	+25,7	-	40
200	6	9,8	14	+6,0	+25,4	-	30
200	4	19,4	14	+5,3	+31,5	-	10
150	92	9	14	+10,0	+27,4	-	40

\* В опытах использовались сера и сероводород со значениями δS<sup>34</sup>, равными +4,1 и +31,6 ‰, соответственно. SO<sub>2</sub> в одних опытах имел величину δS<sup>34</sup>, равную -28,9 ‰, а в других +30,0 ‰.

\*\* В этом опыте газы первоначально были нагреты в течение 24 часов при 400 °C.

Таблица 3. Фракционирование изотопов в результате изотопной обменной реакции 46

Температура, °C	Время, часы	Количество S, мг		δS <sup>34</sup> после эксперимента, ‰		δS <sup>34</sup> SO <sub>2</sub> -S <sub>2</sub>
		S <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	
450	24	21	13	-11,8	-3,1	8,7
450	9	19	14	-13,7	-4,4	9,3
400	20,1	20,1	12	-11,4	-4,0	7,4
400	42	20	13	-11,8	-2,7	9,1
400	91	18	13	+9,6	+19,6	9,5
350	120	21	9	+7,6	+19,4	11,8
350	112	10	14	-17,2	-12,9	4,3
300	42	20	10	+3,5	-27,3	Слабый обмен

Таблица 4. Коэффициент разделения при равновесии SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (экспериментальный) и SO<sub>2</sub> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (теоретический)

Температура, °C	Время обмена, дни	Коэффициент разделения	
		экспериментальный	теоретический
205	9	1,0142	1,0176
200	16	1,0144	
300	5	1,0108	1,0116
300	7	1,0108	
400	2	1,0076	1,0088
400	3	1,0088	

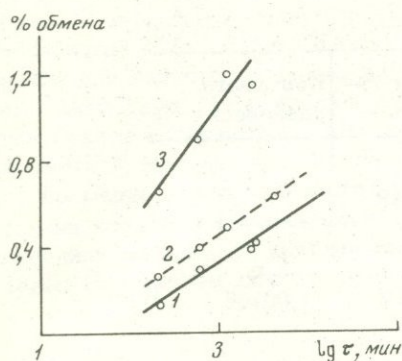


Рис. 6. Изотерма обмена пирита с сероводородом (Виноградов, Гриненко, 1964)  
1 - при 200 °С; 2 - при 200 °С в присутствии  $H_2O$ ; 3 - при 400 °С;  $\tau$  - продолжительность обмена

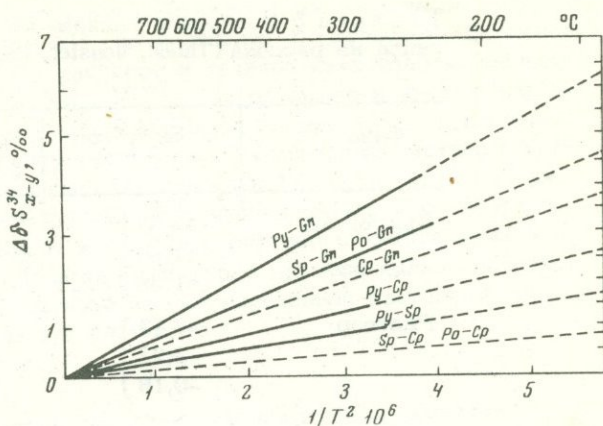


Рис. 7. Температурная зависимость разницы в изотопном составе сокристаллизующихся сульфидов (Kajiwara, Krouse, 1971)

А.П. Виноградов и В.А. Гриненко (1964) изучали устойчивость пирита к обмену с  $H_2S$  при высоких температурах. Навеска пирита с частицами диаметром 7-10  $\mu$  нагревалась с определенным количеством сероводорода, меченого радиоактивным изотопом  $S^{35}$ . Удельная активность  $H_2S$  была небольшой (2мк/г), чтобы радиоактивность не влияла на скорость обмена. Результаты опытов приведены на рис. 6. Авторы сделали вывод, что при температурах ниже 200°C пирит устойчив к обмену с газообразным сероводородом. Однако при повышении температуры до 400°C скорость обмена повышалась в несколько раз. Если учесть, что присутствие воды также ускоряет обмен, то становится очевидным, что при обработке пирита высокотемпературными растворами, содержащими серу, он может изменить свой изотопный состав.

Имеются сведения о заметном обмене между  $H_2S$  и сульфидизированным железо-хромовым катализатором при 200 и 400°C (Ивановский и др., 1956).

Д.М. Чижиков и Б.З. Устиновский (1957) изучали изотопный обмен серы при сплавлении искусственно приготовленных сульфидов. Они нашли, что при 1200°C обмен между  $Cu_2S$  и  $FeS$  за 300 минут проходит на 80%, а между  $Cu_2S$  и  $Ni_2S$  за то же время при температуре 1000°C - на 50%.

Получены экспериментальные данные, доказывающие существование изотопного обмена между различными сульфидными минералами при их перекристаллизации под воздействием средних температур (Grotenboer, Schwarcz, 1969, Puchelt, Kullerud, 1970; Kajiwara, Krouse, 1971; Rye, Czamanske, 1969; Kajiwara, Krouse, Sasaki, 1969; Schiller, et al., 1970).

Наиболее детальные исследования скорости обмена и определения зависимости константы равновесия от температуры между разными сульфидами в сухих системах проведены Кадживарой и Кроузом (Kajiwara, Krouse, Sasaki, 1969; Kajiwara, Krouse, 1971; Kajiwara, Krouse, 1971). В их экспериментах тонкорастертые (менее 20  $\mu$ ) навески сульфидов помещались вместе с определенным  $PS_2$ -буфером в кварцевую трубку. Различные сульфиды были отделены друг от друга кварцевой ватой. Трубку с минералами, запаянную под вакуумом, помещали в печь и нагревали при определенной температуре заданное время.

В опытах при 600°C было установлено, что скорость обмена серы между сульфидами сильно зависит от давления элементарной серы. Так, при  $PS_2 = 10^{-0,1}$  атм изотопное равновесие между сфалеритом и галенитом наступило менее чем за 3 недели, в то время как при  $PS_2 = 10^{-10}$  атм даже за 5 недель степень обмена

Таблица 5 Изотопное равновесие при кристаллизации гипса из рассола (Thode, Monster, 1965)

Фаза	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$ среднее	Константа равновесия
Кристаллы	+1,52	+1,49	1,00165
	+1,60		
	+1,39		
Раствор	-0,12	-0,16	
	-0,21		
	-0,16		

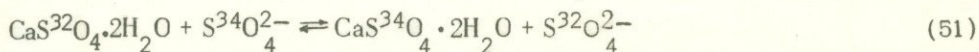
была незначительной. При одних и тех же условиях сульфиды по скорости обмена располагаются в следующей последовательности: галенит > халькопирит > сфалерит > пирит. При достижении равновесия содержание изотопа  $S^{34}$  в сульфидах распределяется в порядке уменьшения его в ряду: пирит > (пирротин-сфалерит) > халькопирит > галенит. Температурная зависимость разницы в изотопном составе сосуществующих сульфидов показана на рис. 7.

Шиллер и др. (Schiller et al., 1970). изучали обменные реакции серы между синтезированными сульфидами свинца и цинка и NaHS в водной среде. В одной серии их экспериментов к разбавленному раствору  $MeCl_2$  добавляется 10-кратный избыток NaHS (0,05-0,06 M). Образующийся PbS при температурах 38, 143, 217 и 286°C был обеднен изотопом  $S^{34}$  по сравнению с исходной серой на 1,6‰. Только в опыте при 286°C сульфид цинка был несколько обогащен изотопом  $S^{32}$ , при других же температурах в нем наблюдалось накопление изотопа  $S^{34}$ . Последнее не согласуется с результатами Ласка (Lusk, 1968), который нашел повышение содержания изотопа  $S^{32}$  в ZnS, осажденном из буферных ацетатных растворов.

В другой серии экспериментов наблюдался изотопный обмен синтезированных сульфидов цинка и свинца с растворенным NaHS ( $S_{MeS} : S_{NaHS} = 1:10$ ) при 217°C за 6, 12 и 24 часа. За это время сульфиды существенно изменили изотопный состав, но имели более высокое содержание изотопа  $S^{34}$ , чем сера гидросульфида. Так, для PbS эта разница за 24 часа составила 4,0‰, а для ZnS - только 0,8‰. Отсюда следует, что равновесие не было достигнуто. Возможно, это связано с большими размерами частиц сульфидов.

Рей и Кзаманский (Rye, Czamanske, 1969) изучали распределение изотопов серы между сфалеритом и галенитом, одновременно образованными при гидротермальных условиях (225-600°C). Экспериментальная техника включала одновременное растворение, перенос и соосаждение галенита и сфалерита в платиновой трубке (10 см длиной), заполненной раствором  $6N NH_4Cl$ . По длине трубки создавалась разность температуры в 5°C, что способствовало перекристаллизации сульфидов. Изотопный эффект описывается уравнением  $1000 \ln \alpha_{ZnS-PbS} = 0,691/10^6/T^2$ , которое близко уравнению, выведенному для сухих систем Кадживарой и Кроузом (Kajiwara, Krouse, 1971), но дает немного более низкие температуры. Уравнение было проверено на природных образцах. В больших кристаллах сфалерита с прорастанием галенита определялись изотопный состав серы сульфидов и температура гомогенизации газовой-жидких включений. Температуры гомогенизаций включений в разных кристаллах находились в диапазоне от 200 до 365°C. Максимальная разница между температурой гомогенизации и температурой, рассчитанной по изотопным данным, составляла около 40°C. У других исследователей "изотопные" температуры были на 50°C выше, чем определенные по газовой-жидким включениям. (Groves et al., 1970).

Харрисон (Harrison, 1956) изучал разделение изотопов серы при равновесии:



Теоретические расчеты дали величину  $K = 1,001$  что указывает на обогащение кристаллов сульфата на 1‰ изотопом  $S^{34}$  по сравнению с раствором. В эксперименте, где избыток гипса находился в растворе в течение двух недель, разница составляла 2‰. Фили и Калп (Feely, Kulp, 1957) не обнаружили изотопного эффекта для данного равновесия. Тод и Монстер (Thode, Monster, 1965) в длительном эксперименте определили константу равновесия. Насыщенный раствор  $CaSO_4$  упаривался в течение 12 дней при пониженном давлении 16–20 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Когда количество выкристаллизовавшегося сульфата было примерно равно количеству сульфата в растворе, раствор с кристаллами оставили стоять в течение двух лет. По истечении этого времени фильтрованием отделили раствор от кристаллов и в каждой из фаз определили изотопный состав серы. Результаты опытов приведены в табл. 5.

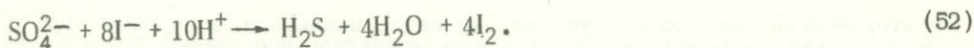
#### Экспериментальные данные по кинетическим изотопным эффектам

Исследование кинетических изотопных эффектов позволяет химикам определить приведенные массы вдоль координат разложения, что является определенным индикатором механизма реакции. Для геохимиков важно знать не только сам механизм реакции, но и величину коэффициентов фракционирования и их зависимость от температуры.

Наиболее важным для понимания геохимии изотопов серы являются, пожалуй, процессы восстановления окисленных соединений серы и окисления самородной серы и сульфидов, поэтому этим процессам уделено большое внимание.

Харрисон и Тод (Harrison Thode, 1957) впервые определили кинетический изотопный эффект при химическом восстановлении сульфата до сероводорода. Сульфат натрия восстанавливался смесью кислот  $HJ$ ,  $HCl$  и  $H_3PO_4$ ; концентрация реагентов (в моль/л) была следующей:  $NaSO_4$  - 0,81;  $HJ$  - 4,0,  $H_3PO_4$  - 1,1,  $HCl$  - 1,6. В специальной серии опытов, проведенной при  $50^\circ C$ , концентрация восстанавливаемого агента менялась от 1,6 до 4,0 моль/л. Опыты проводились следующим образом. Около 70 см<sup>3</sup> смеси реагирующих веществ помещали в колбу, которая затем нагревалась на водяной бане до заданной температуры с точностью  $\pm 0,5^\circ C$ . Образующийся сероводород удалялся из колбы током азота, очищенного от кислорода, и поглощался раствором ацетата кадмия. Обычно восстанавливалось не более 2% сульфата. Результаты изотопного состава серы сульфида и сульфата приведены в табл. 6 и 7.

Схематично реакцию восстановления можно представить как:



Образующийся иод восстанавливается гипофосфорной кислотой до иона иодида, поэтому не взаимодействует с выделяющимся сероводородом. Попытка вышеназванных авторов изучить фракционирование изотопов серы при редукции сульфит-иона не увенчалась успехом, поскольку последний разлагался в сильной кислоте и восстанавливался так быстро, что образующийся сероводород взаимодействовал с иодом с образованием серы.

На основании химизма реакции и сопоставления экспериментального эффекта с теоретическим Харрисон и Тод (Harrison, Tode, 1957) пришли к выводу, что контролирующим этапом является разрыв связи  $S-O$  на первой стадии  $SO_4^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$ . В.А. Гриненко и др. (1969) определили кинетический изотопный эффект при редукции серной кислоты в диапазоне температур от 100 до  $300^\circ C$ .

Были проведены две серии опытов. В первой - серную кислоту восстанавливали смесью кислот  $HJ$ ,  $H_3PO_2$  и  $HCl$ . В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 100 мл 18%-ной серной кислоты и нагревали до  $100^\circ$ . Затем туда медленно добавляли смесь кислот со следующими молярными концентрациями:  $HJ$  - 2,0,  $H_3PO_2$  - 1,0 и  $HCl$  - 0,8. Выделяющийся сероводород вытеснялся азотом и улавливался ацетатом цинка. При более высоких температурах реакция протекала так бурно, что выделялась сера, поэтому нужно было использовать более слабый восстановитель.

Таблица 6. Влияние температуры на изотопный эффект (Harrison, Thode, 1957)

Серия опытов	Температура, °C	S <sup>32</sup> /S <sup>34</sup>		Коэффициент разделения	Среднее значение
		сульфат	сульфид		
I	17,8	22,083	22,538	1,0206	1,022
	17,8	22,065	22,584	1,0235	
	18,0	22,098	22,573	1,0215	
	18,0	22,095	22,568	1,0214	
II	35,0	22,098	22,543	1,0201	1,022
	35,0	22,085	22,573	1,0221	
	35,0	22,085	22,553	1,0212	
	35,0	22,075	22,594	1,0235	
III	50,0	22,058	22,533	1,0215	1,021
	50,0	22,083	22,533	1,0204	
	50,0	22,055	22,558	1,0228	

Таблица 7. Влияние концентрации HJ на изотопный эффект (при 50°C) (Harrison, Thode, 1957)

Серия опытов	HJ, моль/л	S <sup>32</sup> /S <sup>34</sup>		Коэффициент разделения	Среднее значение
		сульфат	сульфид		
III	4,0	22,083	22,533	1,0204	1,0215
	4,0	22,055	22,558	1,0228	
IV	3,2	22,053	22,533	1,0218	1,0211
	3,2	22,085	22,538	1,0205	
V	1,6	22,075	22,543	1,0212	1,0212
	1,6	22,080	22,548	1,0212	

Во второй серии опытов серную кислоту восстанавливали водородом при температурах от 138 до 290°C. Около 50 мл кислоты определенной концентрации помещали в колбу, через которую пропускали ток водорода, и нагревали до кипения. Температура кипения зависела от концентрации кислоты и определялась с точностью до ±5°C. При 290° молекулярный водород медленно восстанавливал серную кислоту до сернистой, которая при высокой температуре в сильно кислой среде моментально разлагалась с выделением SO<sub>2</sub>. Вытесняемый током водорода сернистый газ поглощался раствором брома и окислялся до сульфата.

При температуре кипения кислоты ниже 235°C молекулярный водород не восстанавливал с заметной скоростью серную кислоту. В этих случаях к кислоте добавлялось несколько гранул металлического олова, которое медленно реагировало с кислотой с выделением атомарного водорода; последний и восстанавливал серную кислоту. При добавлении большого количества олова к кислоте, кипящей при 200°C и более высокой температуре, происходило частичное восстановление и сернистой кислоты, и кроме SO<sub>2</sub> выделялось значительное количество элементарной серы и немного сероводорода.

Результаты экспериментов приведены в табл. 8 и на рис. 8. В таблице даны рассчитанные для разных вариантов изотопные эффекты при восстановлении сульфат-иона по схеме:

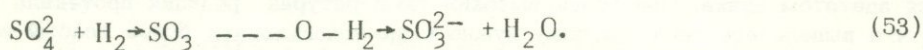
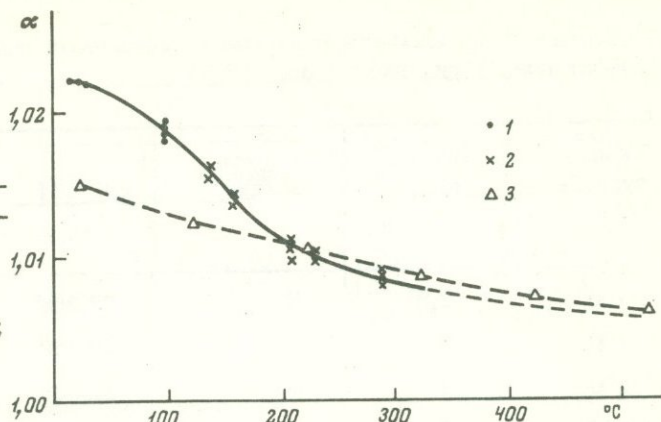


Рис. 8. Зависимость кинетического изотопного эффекта при восстановлении сульфата от температуры (Гриненко и др., 1969)

1 - до  $H_2S$ ; 2 - до  $SO_2$ ;  
3 - рассчитанные данные

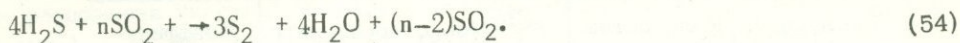


Сопоставление расчетных данных с экспериментальными показывает, что наиболее хорошее согласование наблюдается для высоких температур при учете атомных фрагментов и величин  $P$  около  $10^{-1}$ . Небольшая величина  $P$  указывает на существование в переходном комплексе сильно растянутой связи  $S-O$ . Именно разрыв этой связи и определяет наблюдаемый изотопный эффект. При невысоких температурах экспериментально найденный изотопный эффект значительно превышает рассчитанный. Это, вероятно, объясняется несколько упрощенным характером расчетов эффектов, при которых не учитывается ряд факторов, в частности, тот, что реакция протекает не в газовой фазе, а в растворе, где существенное значение имеет гидратация ионов.

В.И. Виноградов и В.М. Белый (1967) изучали фракционирование изотопов серы при восстановлении сульфатов в диапазоне температур от 320 до 900°C. Для 320°C они получили коэффициент разделения, равный 1,0075, т.е. близкий к данным Гриненко и др. (1969). Однако для более высоких температур коэффициенты разделения, по всей видимости, несколько занижены, так как среда не была однородной - восстановлению водородом подвергалась соль  $NaHSO_4$  в присутствии воды, но полного растворения соли не было достигнуто.

Знание зависимости кинетического изотопного эффекта от температуры в области высоких температур имеет в основном теоретическое значение, поскольку распределение изотопов в природных процессах, обусловленное первичным кинетическим изотопным эффектом, может измениться под влиянием термодинамического изотопного эффекта, которому способствуют высокие температуры и время.

Изотопный эффект при частичном восстановлении сернистого газа изучался Гриненко и Тодом (Grinenko, Thode, 1970) для реакции:



В их экспериментах определенное количество двуокиси серы и сероводорода одного и того же изотопного состава вымораживалось жидким азотом в вакуированный сосуд, который затем запаивался и выдерживался при заданной температуре в течение 7 часов. После окончания реакции в сосуде оставался непрореагировавший избыток  $SO_2$ , элементарная сера и вода. Результаты анализа изотопного состава серы и двуокиси серы приведены в табл. 9.

Как и следовало ожидать, остаточный сернистый газ показал обогащение изотопом  $S^{34}$ , которое тем больше, чем меньше остаток. Из полученных данных по формуле Релея рассчитан коэффициент разделения. Несколько неожиданным оказалось то, что он не зависит от температуры. Среднее значение коэффициента равно 1,015.

Сопоставление экспериментальных данных с теоретическим расчетом показывает, что экспериментально найденный коэффициент разделения близок к значению, определяемому корнем квадратным из отношения приведенных масс, которое, как указывалось выше, не зависит от температуры. Это означает, что ста-

Таблица 8. Зависимость изотопного эффекта от температуры при восстановлении сульфат-иона (Гриненко, и др., 1969)

Температура, °С	Время, часы	Продукт реакции	$S^{32}/S^{34}$	Коэффициент фракционирования	Средний коэффициент фракционирования
100	2,5	H <sub>2</sub> S	22,358	1,0187	
100	3	H <sub>2</sub> S	22,359	1,0185	1,0187
100	4	H <sub>2</sub> S	22,359	1,0185	
100	3	H <sub>2</sub> S	22,375	1,0192	
138	2	SO <sub>2</sub>	22,290	1,0154	
138	2,5	SO <sub>2</sub>	22,314	1,0164	1,0160
158	2	SO <sub>2</sub>	22,274	1,0146	
158	2	SO <sub>2</sub>	22,260	1,0139	1,0143
210	1	SO <sub>2</sub>	22,198	1,0112	
210	1	SO <sub>2</sub>	22,165	1,0098	1,0105
210	1	SO <sub>2</sub>	22,185	1,0106	
230	0,5	SO <sub>2</sub>	22,178	1,0103	
230	0,5	SO <sub>2</sub>	22,169	1,0099	1,0101
290	1,5	SO <sub>2</sub>	22,152	1,0091	
290	2	SO <sub>2</sub>	22,138	1,0084	
290	3	SO <sub>2</sub>	22,128	1,0080	1,0086
290	4	SO <sub>2</sub>	22,145	1,0088	

Примечание. Исходная серная кислота с отношением  $S^{32}/S^{34} = 21,952$ .

Таблица 9. Кинетический изотопный эффект при химическом восстановлении двуокиси серы

Температура, °С	Количество остаточного SO <sub>2</sub> , %	$\delta S^{34}o/oo$ , относительно первонач. изотопного состава		Коэффициент фракционирования
		SO <sub>2</sub>	S	
25	35	+16,0	-2,5	1,015
25	40	+14,0	-	1,015
25	5	+50,3	-	1,017
200	40	+13,0	-3,0	1,014
200	33	+19,1	-	1,017
280	50	+12,0	-4,0	1,017
			Среднее	1,016

Таблица 10. Фракционирование изотопов при окислении серы

Количество, мг		$S^{32}/S^{34}$		Фактор разделе- ния	Коэффициент разделения
сера	сульфат	сера	сульфат		
47	333	22,04	22,12	1,0032	1,0016
7	638	21,97	22,10	1,0059	1,0013
8,5	736	21,94	22,07	1,0059	1,0013
				Среднее	1,0014

дией, контролирующей скорость восстановления двуокиси серы, является разрыв первой связи S—O, причем в переходном комплексе эта связь только слегка растянута по сравнению с молекулой SO<sub>2</sub>.

Процессы химического окисления восстановленных соединений серы при невысоких температурах не сопровождаются значительным разделением изотопов.

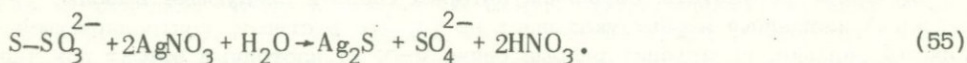
А.П. Виноградов и В.А. Гриненко (1964) определили коэффициент разделения реакции окисления элементарной серы до сульфата. В их экспериментах через воду с мелкодиспергированной серой, полученной при окислении сероводорода, время от времени пропускался ток кислорода. Через 3–4 месяца почти вся сера окислилась до сульфата. Результаты количественного и изотопного анализа этих двух форм серы приведены в табл. 10. Коэффициент разделения рассчитан по формуле Релея.

Как видно из приведенных данных, образующийся в процессе окисления сульфат несколько обогащается изотопом S<sup>32</sup>; коэффициент разделения составляет всего 1,0014.

В.И. Виноградов и В.И. Степанов (1964) пытались оценить фракционирование изотопов серы при окислении пирита, изучая некоторые минералы их зоны окисления. На основании того факта, что гипс и ярозит оказались обогащенными изотопом S<sup>34</sup> на 2–4‰ по сравнению с пиритом, они сделали вывод, что при окислении последнего в сульфат переходит преимущественно сера S<sup>34</sup>.

Ниссенбаум и Рафтер (Nissenbaum, Rafter, 1967) провели анализ конкреций, в разной степени окисленных. Оказалось, что ярозит и гипс из конкреций обогащены изотопом S<sup>32</sup> в среднем на 7–10‰ по сравнению с пиритом, а элементарная сера аналогична с ним по изотопному составу. Приведенные примеры показывают, что если история природных образцов детально не известна, можно прийти к противоречивым выводам относительно разделения изотопов в процессах окисления–восстановления при низких температурах.

Агарвала, Риис и Тод исследовали кинетический изотопный эффект при кислотном разложении тиосульфата (Agarwala et al., 1965) и политионатов (Agarwala et al., 1967). В их опытах частичного (10%) разложения тиосульфата к 1500 см<sup>3</sup> 0,01М раствора тиосульфата натрия добавлялось 10 см<sup>3</sup> 5,0 N HCl, а затем 250 см<sup>3</sup> чистого бензола. Вся смесь встряхивалась в течение 15–20 минут. Когда разложение проводилось при 47°C, длительность встряхивания была только 3–4 минуты. Для прекращения реакции разложения тиосульфата добавлялся раствор 0,1М иода в иодиде, причем количество иода было несколько больше, чем требовалось для перевода S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> в S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> и сульфита в сульфат. Вся смесь интенсивно встряхивалась 20–30 минут, а затем отстаивалась, чтобы отделить бензиновую фракцию от водной. Из последней осаждался ион сульфата в виде SO<sub>4</sub>, который содержал сульфитную серу тиосульфата; сера из бензинового слоя представляла другую (тио-) серу тиосульфата. Тиосульфат, используемый для опытов, подвергался полному (100%) разложению при 25°C по реакции:



Сульфид серебра и сульфат содержали, соответственно, всю тио- и сульфитную серу тиосульфата. Результаты некоторых экспериментов представлены в табл. 11.

Таблица 11. Изотопные эффекты при разложении тиосульфатов (Agarwala et al., 1965)

Условия опыта	Продукты реакции	$\delta S^{34}$ , ‰ 100% разл.	10% разл.	Изотопный эффект
25°C, HCl	Сера	-2,30	-21,50	-19,20
	Сульфит	-0,81	- 9,54	- 8,73
	Сера	+1,33	-17,43	-18,76
	Сульфит	-0,65	- 7,75	- 7,10
Среднее из всех опытов		$\delta S^{34}_{(S)}$		-18,8
		$\delta S^{34}_{SO_3^{2-}}$		- 8,1
47°C, HCl	Сера	+1,33	-18,99	-20,32
	Сульфит	-0,65	- 8,79	- 8,32
	Сера	-2,30	-22,10	-19,80
	Сульфит	-0,81	-10,05	- 9,24
Среднее из всех опытов		$\delta S^{34}_{(S)}$		-20,0
		$\delta S^{34}_{(SO_3^{2-})}$		- 8,6
47°C, H <sub>2</sub> COOH	Сера	+1,33	-14,77	-16,10
	Сульфат	-0,65	- 8,76	- 8,11
	Сера	-2,30	-19,66	-17,36
	Сульфат	-0,81	-10,10	- 9,29
Среднее из всех опытов		$\delta S^{34}_{(S)}$		-17,0
		$\delta S^{34}_{(SO_3^{2-})}$		- 8,9
Среднее		Сера		-18,6
		Сульфит		- 8,5

Таблица 12. Предсказанные изотопные эффекты для разложения тиосульфатов по бимолекулярной модели при 25°C (Agarwala et al., 1965)

Коэффициент разделения	Величина P					
	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1	10	10 <sup>2</sup>
Массовые фрагменты						
Для S	1,0204	1,0208	1,0216	1,0227	1,0228	1,0225
Для SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,0057	1,0055	1,0052	1,0048	1,0047	1,0049
Атомные фрагменты						
Для S	1,0172	1,0177	1,0192	1,0220	1,0240	1,0245
Для SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,0113	1,0107	1,0093	1,0065	1,0045	1,0041

Полученные результаты позволили авторам сделать следующие выводы: 1) значительный изотопный эффект указывает на то, что в стадии, контролирующей скорость реакции, происходит разрыв связи S-S; 2) изотопный эффект для тио-серы больше, чем для сульфитной серы; 3) нет заметного изменения изотопного эффекта с ростом температуры от 25 до 47°C.

Авторы рассчитали ожидаемый изотопный эффект для различных механизмов разложения тиосульфата (табл. 12). Как оказалось, наиболее хорошо экспериментальные данные согласуются с теоретическими расчетами для простой бимолекулярной модели; при  $p$ , равном 0,1:



Изучение поведения изотопов серы при разложении полиотионатов также представляет большой интерес, поскольку продукты разложения – сульфат, сульфит и сера – должны показывать изменение изотопного состава как в результате межмолекулярного изотопного эффекта при частичном разложении, так и внутримолекулярного изотопного эффекта при полном разложении (Agarwala et al., 1967).

Частичное разложение тритионата осуществлялось следующим образом. В 100 см<sup>3</sup> 0,15 н раствора HCl растворялось 7,3·10<sup>-3</sup> моля K<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Через раствор пропускался ток газообразного азота, и он нагревался постепенно до появления элементарной серы. Затем раствор охлаждался в течение одного часа при постоянном потоке азота. Образующийся при разложении тритионата серный ангидрит улавливался раствором щелочи. Из раствора в реакционной колбе отфильтровывалась сера и осаждался BaSO<sub>4</sub>.

Полное разложение тритионата происходило при нагревании 100 см<sup>3</sup> 0,02М раствора K<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub> в 0,5 N HCl.

Частичное разложение тетра- (15%) и пентатионата (12%) происходило при смешивании 100 см<sup>3</sup> 0,09М раствора тетра- или пентатионата с 8 н и 10 н растворами соляной кислоты, соответственно. Отдельные соединения серы анализировались на изотопный состав серы. Обобщенные результаты эксперимента приведены в табл. 13.

Приведенные данные свидетельствуют о наличии значительного внутримолекулярного изотопного эффекта при разложении полиотионатов. Величина этого эффекта может быть найдена из разницы значений  $\delta S^{34}$  для сульфата и сульфита (табл. 14).

Из данных табл. 14 видно, что внутримолекулярный изотопный эффект больше единицы для тритионата и меньше единицы для тетра- и пентатионата. Это связано с тем, что константа скорости реакции, в которой рвется связь S<sup>32</sup>-S<sup>32</sup>, больше, чем та, которая связана с разрывом связи S<sup>34</sup>-S<sup>32</sup>, а при разложении тритионата с образованием сульфита рвется связь S<sup>32</sup>-S<sup>32</sup>.

Разложение полисульфидов при пониженных pH, приводящее к образованию сульфида и элементарной серы, также должно сопровождаться изотопным эффектом, если этапом, контролирующим скорость реакции, является разрыв связи S-S. Однако из-за быстрого изотопного обмена между сульфидом и серой, с одной стороны, и полисульфидами, с другой, – кинетический изотопный эффект может быть изменен вследствие термодинамического эффекта. Чтобы определить собственно кинетический эффект при разрыве связи S-S в полисульфидах, Сакаи (Sakai, 1966) изучил следующую реакцию:



В его опытах были приготовлены растворы полисульфидов с разным содержанием серы (табл. 15).

Полисульфид PS - 5 в четырех опытах полностью разлагался до тиоцианата и сульфида. Два других полисульфида частично переводились в тиоцианат. Для этого аликвотные части растворов (10 см<sup>3</sup>) помещались в сосуды и к ним добавляли различные количества кристаллического цианида натрия. Смесь интенсивно встряхивали и оставляли стоять в течение 30 минут. Общая непрореагировавшая сера осаждалась раствором ацетата кадмия. Осадок сульфида кадмия отфильтровывался и окислялся смесью брома и азотной кислоты до сульфата, количество которого определялось по весу BaSO<sub>4</sub>. Тиоцианат также переводился в сульфат бария. Результаты анализов приведены в таблицах 16 и 17.

Таблица 13. Изотопные эффекты серы при разложении политионатов (Agarwala et al., 1967)

Политионат	Продукты	100%-ное разложение $\delta S^{34}, ‰$	10%-ное разложение $\delta S^{34}, ‰$
Тритионат	Сульфат	-3,6	-9,4
	Сульфит	+3,6	-5,8
	Сера	0,0	-9,5
Тетратионат	Сульфат	+4,8	-0,7
	Сульфит	-4,6	-11,0
	Сера	-0,6	-5,1
Пента тионат	Сульфат	+4,5	-0,6
	Сульфит	-4,5	-10,9
	Сера	0,0	-1,9

\*Величины  $\delta S^{34}$  приведены относительно соответствующей серы в начальном политионате.

Таблица 14. Межмолекулярный изотопный эффект при разложении политионатов (Agarwala et al., 1967)

Политионат	100%-ное разложение		10%-ное разложение	
	$\delta S^{34}$ ( $SO_4^{2-}$ )	$-\delta S^{34}$ ( $SO_3^{2-}$ )	$\delta S^{34}$ ( $SO_3^{2-}$ )	$-\delta S^{34}$ ( $SO_3^{2-}$ )
Тритионат		-7,2		-3,7
Тетратионат		+9,4		+10,3
Пента тионат		+9,0		+10,3

Таблица 15. Количество серы в полисульфидном растворе (Sakai, 1966)

Полисульфид	PS-5	PS-7	PS-8
Общая сера	57,75	59,25	36,58
Моносульфидная сера	14,65	16,27	16,24

Таблица 16. Разделение изотопов при полном разложении полисульфида PS-5

№ опыта	$\delta S^{34}, ‰$	
	сульфид	тиоцианат
PS-5	+3,1	-
1	+23,9	-4,3
2	+24,3	-3,1
3	+24,3	-3,8
4	+24,2	-3,7

Таблица 17, Разделение изотопов при постепенном разложении полисульфидов

№ опыта	Количество не- прореагировав- шей серы, %	$\delta S^{34}, \text{‰}$	
		$S^{2-} + S_n^{2-}$	$SCN^-$
PS-7	100	+ 2,7	-
1	93,4	+ 4,6	-18,9
2	85,1	+ 6,7	-
3	78,5	+ 7,9	-
4	69,8	+10,7	-
5	63,4	+14,0	-14,5
6	55,1	+15,1	-
7	48,9	+18,0	-
8	40,1	+21,1	-
9	31,7	+24,7	- 6,3
10	27,5	+22,7	- 3,9
PS-8	100	+ 4,6	-
1	90,2	+ 6,9	-
2	80,6	+ 9,5	-13,1
3	69,1	+11,6	-
4	58,5	+13,9	-
5	49,6	+15,4	- 5,4
6	44,8	+13,7	- 1,9

Используя полученные данные по разделению изотопов в начале реакции, Сакаи (Sakai, 1966) определил кинетический изотопный эффект при образовании тиоцианата, который оказался равным 1,022 (при 24,8°C). Значительное обогащение сульфидной серы изотопом  $S^{34}$  вызвано как кинетикой разрыва связи  $S-S$ , так и последующим изотопным равновесием между образующимся сульфидом и остаточным полисульфидом.

Некоторые высокотемпературные процессы разделения изотопов серы

Результаты ряда экспериментальных работ по выяснению возможности и направления разделения изотопов серы при высокотемпературных процессах целесообразно рассмотреть отдельно, поскольку наблюдаемые изотопные различия нельзя определенно отнести ни к кинетическому, ни к термодинамическому эффектам. В некоторых случаях это объясняется тем, что при повышенных температурах характер реакции может измениться — кажущаяся однонаправленная реакция протекает в каждый момент времени близко к равновесной. Поэтому на кинетический изотопный эффект накладывается термодинамический, который может подавить разделение изотопов, вызванное первым и привести к перераспределению изотопов, характерному для него. Наиболее четко такое явление наблюдается в реакциях диспропорционирования элементарной и других форм соединений серы, когда в результате одной реакции образуются окисленные и восстановленные соединения этого элемента.

Чтобы объяснить распределение изотопов серы в различных соединениях ее из углистых метеоритов, Монстер и др. (Monster et al., 1965) изучали разделение изотопов в процессе диспропорционирования элементарной серы при взаимодействии ее с водой при 80–100°C. В их экспериментах 10 г элементарной серы нагревалась с 150 мл дистиллированной воды в колбе с обратным холодильником, через которую пропускать ток очищенного от кислорода азота. Образующийся в колбе сероводород вытеснялся азотом и поглощался раствором ацетата кадмия. После окончания реакции неокисленную серу отфильтровывали, к фильтрату добавляли бромную воду и осаждали сульфат бария. Результаты одного из экспериментов, проведенного восемь часов в течение двух дней при температуре 100°C, приведены в табл. 18.

Таблица 18. Разделение изотопов при взаимодействии серы с водой при 100°C

Соединение	$\delta S^{34}, \text{‰}$
Элементарная сера	+1,5 $\pm$ 0,4
Сероводород	+2,9 $\pm$ 0,3
Окисленные соединения	-0,4 $\pm$ 0,2

В этих опытах наблюдались незначительные изотопные эффекты. По-видимому, в реакции взаимодействия серы с водой контролирующим этапом является не разрыв связи S-S, который, как было показано выше, сопровождается большим разделением изотопов серы, а образование новых связей. Интересно, что гораздо большее разделение изотопов, но с накоплением тяжелого изотопа  $S^{34}$  в окисленных соединениях происходит по этой же реакции при более высокой температуре.

Для объяснения большой дисперсии изотопного состава различных соединений серы из фумарол и горячих источников Оана и Ишикава (Oana, Ishikawa, 1966) провели эксперименты по диспропорционированию элементарной серы с водой при 300°C. Самородную серу помещали с водой в стеклянную трубку. Растворенный кислород удаляли током азота, трубку запаивали и нагревали в автоклаве с водой. Сера и вода реагировали с образованием сероводорода и серной кислоты. Водород не был обнаружен с помощью газовой хроматографии. Обычно за 3,5 часа реагировало не более 7% общей серы. Результаты опытов приведены в табл.19.

В опытах 2 и 4 некоторое количество сероводорода, вероятно, было утеряно перед анализом. Отношение  $S_{H_2S} / S_{SO_4^{2-}}$ , равное 3,07, в опыте 3 наиболее удовлетворяет предполагаемой реакции.

Как видно из приведенных данных, серная кислота обогащена изотопом  $S^{34}$  на 24,3% по сравнению с исходной серой. Такое обогащение соответствует термодинамическому изотопному эффекту. Однако трудно представить, что изотопное равновесие между серной кислотой и серой устанавливается за 3,5 часа.

Поскольку реакции диспропорционирования вообще и элементарной серы, в частности, представляют большой интерес для теории разделения изотопов, была проведена серия экспериментов с целью выяснения зависимости изотопного эффекта от температуры и скорости реакции (Гриненко и др., 1970). Опыты проводились следующим образом. 100 мг серы помещали в стеклянную трубку, наливали определенное количество дистиллированной прокипяченной воды и в некоторых опытах добавляли хлористый барий. Количество воды было: 50 мл в опытах при температуре 150°C, 7 мл - при 200°C и 5 мл при 250 и 300°C. Трубки с пробами откачивали форвакуумным насосом для удаления кислорода, затем их запаивали и помещали в печь, нагретую до определенной температуры, где они выдерживались заданное время. При температурах 250 и 300° использовался автоклав. После окончания опытов трубки быстро охлаждались до комнатной температуры. Часть серы, оставшаяся непрореагировавшей, представляла собой сплавленные шарики, но во многих опытах на поверхности воды наблюдались новообразования серы. Образовавшийся сероводород откачивался из трубки и поглощался раствором ацетата кадмия, который затем переводился в сульфид серебра. Серную кислоту осаждали хлористым барием в виде сульфата бария. При температуре 150° в растворе присутствовали полиотионаты, их серу предварительно окисляли до сульфата с помощью брома. Результаты экспериментов приведены в табл. 20 и на рис. 9 и 10.

В опытах, которые проводились от 4 до 150 часов, обычно реагировало не более 30% от первоначального количества серы. Скорость реакции зависит от температуры, наличия соединений, связывающих продукты реакции в нерастворимые

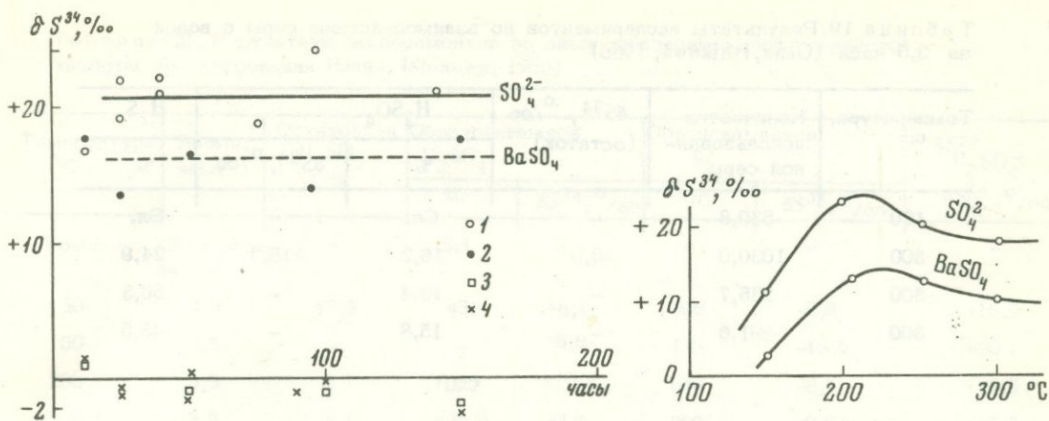


Рис. 9.. Зависимость изотопного состава серы сульфата и сероводорода от продолжительности реакции диспропорционирования элементарной серы водой

1 -  $SO_4^{2-}$ ; 2 -  $BaSO_4$ ; 3 -  $H_2S$ ; 4 -  $H_2S$ , выделяющийся совместно с  $BaSO_4$

Рис. 10. Зависимость изотопного состава сульфатной серы от температуры в реакции диспропорционирования элементарной серы водой

формы и pH раствора. При 150°C реакция идет очень медленно, поэтому, чтобы иметь достаточное для изотопного анализа количество продуктов, ампулы с серой выдерживались более 100 часов. При 200°C реакция протекала в десять раз быстрее. Добавление в раствор хлористого бария, который связывал сульфат-ион, повышало выход продуктов реакции. Вероятно, на скорость реакции существенное влияние оказывала величина поверхности шариков плавленной серы, которую нельзя было учесть. Во всяком случае, не всегда увеличение продолжительности опыта приводило к увеличению количества продуктов реакции.

Образующийся в опытах сероводород незначительно отличался по изотопному составу от исходной серы, причем в большинстве случаев он обогащен изотопом  $S^{32}$ : изотопный эффект уменьшался с повышением температуры. В некоторых экспериментах  $H_2S$  был обогащен изотопом  $S^{34}$ . Поскольку после остывания ампул в них наблюдался налет серы, можно полагать, что диспропорционирование сопровождалось побочными реакциями. Например, мог образоваться ион  $SO_3^{2-}$ , который при понижении температуры взаимодействовал с  $H_2S$ , изменяя его изотопный состав.

Интересные данные получены по изотопному составу сульфатной серы. Следует подчеркнуть, что сульфатная сера в экспериментах обнаружила обогащение изотопом  $S^{34}$  до 25‰. На рис. 9 показана зависимость изотопного состава сульфатной серы от времени эксперимента. Как видно, изотопный состав как сульфатного иона, так и сульфата бария не зависит от времени. Заметим, что наблюдаемый при 200°C изотопный эффект несколько меньше, чем следовало бы ожидать в случае изотопного обмена и равновесия между сульфатной и сульфидной серой. Любопытен тот факт, что при образовании сульфата бария изотопный эффект заметно меньше, чем при образовании иона сульфата.

На рис. 10 приведена зависимость изотопного состава от температуры при диспропорционировании элементарной серы водой. Как видно из рисунка, при увеличении температуры от 100 до 200°C наблюдается накопление в сульфате изотопа  $S^{34}$ , а при дальнейшем повышении ее - некоторое уменьшение содержания этого изотопа, что находится в соответствии с характером изменения термодинамического изотопного эффекта.

Из полученных данных следует вывод, что разделение изотопов определяется ходом самой реакции диспропорционирования, а не последующим процессом пере-



Таблица 21. Результаты экспериментов по диспропорционированию сернистой кислоты при нагревании (Oana, Ishikawa, 1966)

Температура, °C	Время, часы	Остаточная H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , %	Образовавшаяся H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Образовавшаяся S <sub>2</sub>		δS <sup>34</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> δS <sub>2</sub> <sup>34</sup> , ‰/∞
			мг	δS <sup>34</sup> , ‰/∞	мг	δS <sup>34</sup> , ‰/∞	
Комп.	Одна неде- ля	-	6,1	-	-	-	-
150	3,5	45,9	438	+6,1	196	-9,9	+16,0
150	3,5	-	-	+6,6	149	-13,5	+20,1
200	3,5	3,1	1022	+10,4	649	-8,1	+18,5
200	3,5	4,1	535,2	+7,5	269	-9,8	+17,3
200	3,5	4,9	684,4	+7,5	343	-11,1	+18,6
250	3,5	1,8	798,6	+8,3	402	-8,6	+16,9
300	3,5	4,8	973,0	+9,6	495	-11,3	+20,9
300	3,5	6,7	996,9	+10,2	511	-10,9	+21,1
300	1	2,0	360,6	+8,6	179	-10,7	+19,3

Примечание. Величины δS<sup>34</sup> определены относительно SO<sub>2</sub>, использовавшегося для получения сернистой кислоты.

распределения изотопов между продуктами реакции. Это вывод подтверждается и опытом, когда в раствор добавляли сульфат с меченой серой. При температуре 200°C за 100 часов в сероводород из SO<sub>2</sub><sup>34</sup> перешло ничтожное малое количество меченой серы.

Подобная закономерность в проведении изотопов наблюдается и в реакции диспропорционирования сернистой кислоты (Oana, Ishikawa, 1966). При нагревании протекает реакция:

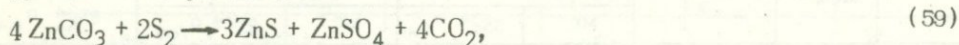


Опыты проводились следующим образом. Двоокись серы из баллона пропускали через 50 мл дистиллированной воды. Поток газа удалял растворенный кислород и насыщал воду SO<sub>2</sub>. Насыщенный раствор запаивали в стеклянную трубку, которая помещалась в автоклав с определенным количеством воды и нагревалась. После опыта на дне трубки оседала сера, количество которой определяли весовым методом. Количество остаточного SO<sub>2</sub> определялось иодометрическим методом. Образовавшаяся серная кислота осаждалась хлористым барием в виде BaSO<sub>4</sub>. Результаты представлены в табл. 21. Как из нее видно, серная кислота обогащена изотопом S<sup>34</sup>, а элементарная сера - изотопом S<sup>32</sup>, причем разница в изотопном составе этих форм серы показывает тенденцию к увеличению с ростом температуры. При 300°C эта разница достигает величины, соответствующей изотопному равновесию. Поскольку сульфат-ион не обменивает серу с другими соединениями при температуре 100-200°C за короткий промежуток времени, и изотопный обмен между продуктами реакции не мог пройти в заметной степени при 150° за 3,5 часа или при 300°C за 1 час, следует полагать, что наблюдаемое разделение изотопов происходит в самом ходе реакции. Этот вывод подтверждается и другими экспериментами по диспропорционированию элементарной серы.

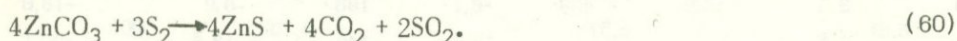
С целью выяснения происхождения свинцово-цинковых месторождений, залегающих в карбонатных породах. Куллеруд (Kullerud, 1964) провел ряд экспериментов по выяснению взаимодействия элементарной серы с карбонатами железа, свинца, цинка и марганца. Он установил, что такое взаимодействие, приводящее к образованию сульфидов, происходит с заметной скоростью уже при 100°C.

Разделение изотопов серы при реакции серы с карбонатами Zn, Pb и Fe было изучено одним из авторов совместно с Тодом (Grinenko, Thode, 1967). В случае железа использовался природный сидерит, не содержащий соединений серы.

Было установлено, что взаимодействие  $ZnCO_3$  с серой происходит при температуре  $130^\circ C$  по реакции:



а при  $250^\circ$  и выше по такой реакции:



Было отмечено также, что при  $450^\circ C$  двуокись серы не выделяется в газовую фазу, а образует  $ZnSO_3$ .

При взаимодействии карбоната свинца с серой протекает более сложная реакция: при  $200^\circ C$  и выше в продуктах реакции были обнаружены  $PbS$ ,  $PbSO_4$  и  $SO$  в соотношениях, близких к 5:1:1. Взаимодействие сидерита с серой при  $300^\circ C$  сопровождается образованием  $FeS_2$  и  $FeSO_3$  и выделением  $CO_2$ , а при  $350^\circ C$  образуются  $FeS_2$ ,  $FeSO_4$  и  $SO_2$ .

Реакция диспропорционирования осуществлялась нагреванием карбоната и серы в сосуде емкостью  $500 \text{ см}^3$ . Взвешенное количество карбоната и серы помещалось в сосуд, который припаивался к вакуумной системе и эвакуировался до остаточного давления менее  $10^{-3}$  торр. Затем сосуд запаивали и помещали в печь, нагретую до заданной температуры. После окончания опыта запаиванный конец сосуда разбивали в вакууме и газы конденсировали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом.

В газе содержались  $CO_2$  и  $SO_2$ , присутствие  $SO_3$  не было обнаружено. Отделение  $CO_2$  от  $SO_2$  проводилось методом вакуумной дистилляции с использованием плавящегося хлористого этилена и жидкого азота. Количество каждого компонента газа определялось по его давлению в известном объеме.

Твердые продукты реакции переносили на фильтр и обрабатывали горячей водой для растворения сульфатов и сульфитов ( $FeSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $FeSO_3$ ,  $ZnSO_3$ ). Сульфаты осаждали из фильтрата раствором хлористого бария, в случае же сульфитов к фильтрату добавляли бромную воду для окисления их до сульфатов.

Осадок обрабатывали соляной кислотой для разложения сульфидов и выделяющийся сероводород поглощали раствором ацетата кадмия. Пирит окисляли смесью брома и азотной кислоты до сульфата.

Результаты изотопного анализа различных форм серы представлены в табл.22.

Как видно из приведенных данных, во всех опытах суммарная сера продуктов реакции несколько обогащена изотопом  $S^{32}$ , что свидетельствует о наличии кинетического изотопного эффекта при взаимодействии элементарной серы с карбонатами. Правда, коэффициент разделения ( $\alpha$ ) отличается от единицы незначительно, он составляет величину порядка 1,001-1,002.

Более интересные факты можно отметить при рассмотрении изотопного состава отдельных продуктов реакции. Образующиеся при сравнительно невысоких температурах ( $130-200^\circ C$ ) сульфиды и окисленные соединения серы имеют близкий изотопный состав, причем их сера несколько обогащена изотопом  $S^{32}$  по сравнению с элементарной, что особенно четко появляется в случае карбоната цинка. Исходя из теории кинетического изотопного эффекта, следовало бы ожидать, что при повышении температуры изотопный эффект должен уменьшаться. Изотопный состав суммарной серы продуктов реакции с повышением температуры фактически не изменяется. Однако образующиеся при более высокой температуре сульфиды показывают большее обогащение изотопом  $S^{32}$ , а сульфаты и двуокись серы - изотопом  $S^{34}$ . Привлекает внимание и тот факт, что характер разделения и степень фракционирования изотопов в случае реакций с карбонатами цинка и железа при температурах  $350-450^\circ C$  такие же, как при равновесных изотопных реакциях. Ввиду непродолжительного времени опытов с этими соединениями изотопное равновесие при обмене атомов серы между  $ZnS$  и  $SO_2$  или  $FeS_2$  и  $SO_2$  после их образования установиться не могло. Двуокись серы не могла обогатиться изо-

Таблица 22. Изотопный состав серы продуктов реакции диспропорционирования элементарной серы карбонатами свинца, цинка и железа

Температура, °C	Время, часы	Количество прореагир. серы*, %	$\delta S^{34}_o/_{oo}$ (относительно элементарной серы)				
			MeS	SO <sub>2</sub>	MeSO <sub>3</sub>	MeSO <sub>4</sub>	S <sub>общ</sub> **
Me-Pb							
200	44	6	-1,5	-1,9	-	+1,9	-1,1
300	23	6	-3,2	+1,9	-	+3,0	-1,6
400	1	7	-2,6	-0,2	-	+0,8	-1,7
Me-Zn							
130	120	5	-1,7	-	-	-1,8	-1,7
130	240	25	-0,6	-	-	-0,3	-0,5
200	30	2	-1,8	0,0	-	-	-0,6
300	17	6	-1,6	+4,6	-	-	+0,5
300	20	5	-0,9	+4,2	-	-	+0,9
350	7	13	-5,6	+6,1	-	-	-1,3
400	4	12	-2,8	+7,3	-	-	+0,5
450	1	25	-6,7	-	-	-	-1,7
Me-Fe							
300	9	2	-0,9	-	+7,6	-	-0,7
300	14	2	-0,9	-	+9,0	-	-0,8
350	10	3	-0,8	+6,3	-	+12,0	-0,6

\* Соотношение между количеством серы и карбоната в опытах не было постоянным.

\*\* Величины  $\delta S^{34}$  суммарной серы продуктов реакции рассчитаны по данным количественного и изотопного анализа отдельных соединений серы.

топом  $S^{34}$  за счет обмена с элементарной серой. Как показали экспериментальные работы Гриненко и Тода (Grinenko, Thode, 1970), при температуре 300°C в присутствии паров воды обмен по этой реакции за 40 часов составил только 10% от равновесного. Опыт же с карбонатом цинка продолжался 20 часов. Образующиеся при высоких температурах сульфиты (ZnSO<sub>3</sub> и FeSO<sub>3</sub>) показали еще большее обогащение изотопом  $S^{34}$ , в данном случае также за 10-20 часов трудно ожидать какого-либо изотопного обмена между твердым сульфитом и серой.

Рассмотренные экспериментальные данные о реакциях диспропорционирования серы свидетельствуют о том, что изотопный состав образовавшихся продуктов определяется самим ходом реакции, а не возможным изотопным обменом впоследствии. Наблюдаемое распределение изотопов при диспропорционировании серы можно объяснить следующим образом.

Каждая однонаправленная химическая реакция проходит, как известно, через стадию образования и распада неустойчивого переходного комплекса, который находится в термодинамическом равновесии с исходными веществами. Некоторые связи в этом комплексе ослаблены, поэтому между разными формами серы может происходить изотопный обмен. При невысоких температурах он замедлен, чем выше температура, тем быстрее устанавливается изотопное равновесие. При увеличении температуры увеличивается также и скорость прямой реакции. Поэтому в тех случаях, когда при высокой температуре однонаправленная реакция протекает медленно, время существования переходного комплекса достаточно для установле-

ния изотопного равновесия между различными формами серы в самом переходном комплексе; продукты реакции тогда фиксируют изотопное фракционирование. При низких температурах изотопный обмен в переходном комплексе замедлен и практически отсутствует. При высоких температурах, но быстрых прямых реакциях, равновесие не устанавливается, поэтому продукты реакции отражают фракционирование изотопов, обусловленное кинетическим изотопным эффектом, или некоторое перераспределение изотопов вследствие частичного изотопного обмена.

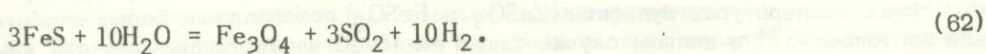
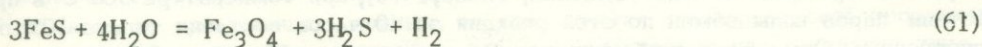
Эти общие положения согласуются с опытными данными. Действительно, при высоких температурах наблюдается только кинетический изотопный эффект. Так, реакция взаимодействия карбоната свинца с серой протекает довольно быстро и наблюдается небольшое перераспределение изотопов серы между окисленными и восстановленными формами ее. При медленном взаимодействии серы с карбонатом цинка и железа отмечается разделение изотопов, близкое к равновесному. Хотя реакция диспропорционирования элементарной серы водой протекает быстро, фракционирование изотопов значительное. Это объясняется тем, что в данных опытах концентрация реагентов была очень большой. Возможно, что при реакциях в газовой или жидкой фазах образуются более лабильные переходные комплексы, чем в твердых веществах.

Изучение реакций диспропорционирования элементарной серы дало возможность выяснить изменение характера разделения изотопов при переходе процесса от низких температур к высоким. Оказывается, что если при невысоких температурах разделение изотопов подчиняется кинетическому изотопному эффекту, то при высоких — оно может быть обусловлено термодинамическим равновесием. Вероятно, это справедливо не только для реакций диспропорционирования соединений серы, но и для других высокотемпературных процессов.

Нами изучалось разделение изотопов серы при некоторых реакциях, возможных при метаморфизме и метасоматозе (Гриненко, Гриненко, 1967).

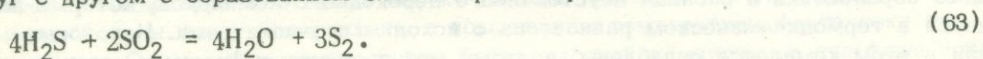
Как известно, кроме температуры и давления важную роль при метасоматозе и метаморфизме играют химически активные флюиды и газы, главным из которых является вода. Окислительно-восстановительные условия при этих процессах определяются соотношением парциальных давлений водорода и кислорода, которое зависит, с одной стороны, от парциального давления кислорода в поступающей воде, а с другой, — от состава пород, в основном от содержания в них минералов железа (Юстер, 1961).

При высоких температурах сульфиды реагируют с парами воды с образованием сероводорода и двуокиси серы. Например, для сульфидов железа характерны следующие реакции:



Если разделение изотопов в этих реакциях определяется разными константами скорости разрыва связей Fe-S<sup>32</sup> и Fe-S<sup>34</sup>, т.е. кинетическим изотопным эффектом, то в продуктах реакции должна накапливаться сера с легким изотопом. В случае же процесса, близкого к равновесному, продукты обогатятся тяжелым изотопом S<sup>34</sup>.

При совместном выделении сероводорода и двуокиси серы они взаимодействуют друг с другом с образованием элементарной серы:



Чтобы подавить эту реакцию, часть опытов по разложению сульфидов парами воды осуществлялась в атмосфере водорода.

Навеску тщательно растертого сульфида, содержащего 300–500 мг<sub>3</sub> серы, помещали в тонкую U-образную кварцевую трубку объемом около 10 см<sup>3</sup>, через которую пропускали поток газообразного водорода или азота, насыщенный парами воды. Скорость потока 2 л в час. Трубку с навеской сульфида вставляли в печь,

Таблица 23. Фракционирование изотопов серы при обработке сульфидов парами воды в атмосфере водорода с выделением сероводорода

Температура, °C	$H_2S^{34}$ относительно серы сульфида, ‰					
	FeS	$Fe_{1-x}S$	FeS <sub>2</sub>	FeCuS <sub>2</sub>	PbS	CuS
350	-	-	+1,0	+0,8	-	+1,0
400	-	+2,2	+0,9	+1,2	-	-
400	-	--	+1,0	+1,0	-	+1,0
450	-	-	+2,8	+1,3	+2,6	+0,9
450	-	-	-	+0,7	-	-
500	-	+2,0	-	+0,7	-	+0,9
500	-	+3,0	--	-	+2,3	-
550	+4,6	+2,7	-	-	+2,3	-
550	-	+3,2	-	-	-	-
600	-	+2,2	-	-	+2,4	-
600	-	+2,5	-	-	-	-
630	+4,4	-	-	-	-	-
650	+4,4	+1,2	-	-	-	-
650	-	+1,8	-	-	-	-
Среднее	+4,4	+2,3	+1,4	+1,1	+2,4	+0,9

Таблица 24. Фракционирование изотопов серы при разложении пирита парами воды в атмосфере азота с выделением различных соединений серы

Температура, °C	$\delta S^{34}$ относительно пирита, ‰			Соотношение содержаний форм серы $H_2S:SO_2:S^0$
	$H_2S$	$SO_2$	$S^0$	
450	+3,1	-	-	6:1:следы
500	+1,9	+10,3	-	9:3:1
550	+1,8	+7,7	+1,7	1:1:1

нагретую до определенной температуры. Водород на выходе из кварцевой трубки пропускали через раствор ацетата свинца для поглощения сероводорода.

При взаимодействии пирита с парами воды в атмосфере азота, кроме сероводорода, образовывались двуокись серы и элементарная сера. Для разделения различных форм соединений серы газы на выходе кварцевой трубки пропускали через фильтр из стеклянной ваты, на котором оседала сера, а затем через раствор иода, где  $H_2S$  окислялся до серы, а  $SO_2$  - до сульфата. Опыты продолжались 6-8 часов. За это время разлагалось 2-5% серы сульфида. В качестве исходных были взяты со следующими соотношениями изотопов  $S^{32}/S^{34}$ : троилит - 22,22 пирротин - 22,19, пирит - 22,16, галенит - 22, 24, халькопирит - 22,19 и искусственно приготовленный сульфид меди - 22,11. Результаты экспериментов представлены в табл. 23 и 24.

Как видно из табл. 23, разложение сульфидов с образованием только сероводорода приводит к обогащению последнего изотопом  $S^{34}$  по сравнению с исходным сульфидом. Температура разложения и степень обогащения сероводорода изотопом  $S^{34}$

зависят от состава сульфида. Пирит и халькопирит легко отщепляют серу уже при температуре  $350^{\circ}C$  с незначительным фракционированием, пирротин и особенно галенит начинают разлагаться при  $400$  и  $450^{\circ}$ , соответственно, с заметным разделением изотопов. Можно полагать, что такая закономерность связана с разной энергией связи серы в сульфидах. Интересно отметить, что в ряду  $FeS_2-Fe_{1-x}S$   $FeS$  - фракционирование изотопов при выделении сероводорода растет по мере уменьшения содержания серы в сульфиде.

В опытах с пиритом при повышении температуры до  $450^{\circ}$  наблюдалось заметное увеличение степени фракционирования, что пока трудно объяснить.

При взаимодействии пирита с парами воды в атмосфере азота выделялись различные соединения серы (табл. 26). При  $450^{\circ}C$  образовался преимущественно  $H_2S$ , а содержание  $SO_2$  в газе было настолько незначительным, что его было недостаточно для изотопного анализа. С повышением температуры до  $500-550^{\circ}$  выход  $SO_2$  увеличился, причем в газе появилась элементарная сера, количество которой при  $550^{\circ}C$  составляло одну треть от общего выхода серы.

Все выделенные формы серы показали обогащение изотопом  $S^{34}$  по сравнению с исходным пиритом. Любопытно, что по мере увеличения количества  $SO_2$  и серы в газовой фазе обогащение сероводорода изотопом  $S^{34}$  уменьшается.

Как отмечалось ранее, при низкотемпературном окислении серы и сульфидов образующиеся окисные соединения серы обогащаются изотопом  $S^{32}$ , что согласуется с представлением о разделении при кинетическом изотопном эффекте. В нашем случае образующаяся при высокой температуре двуокись серы существенно обогащена изотопом  $S^{34}$  по сравнению с пиритом и выделяющимся совместно с ней сероводородом, причем коэффициент разделения близок к равновесному. Время совместного пребывания газов (не более одной минуты) при высокой температуре было явно недостаточно для установления изотопного равновесия. В данных опытах наблюдаемые изотопные эффекты можно объяснить также возможностью изотопного обмена в переходном комплексе, который образуется при разложении сульфида.

Таким образом, приведенные данные показывают возможность разделения изотопов серы, аналогичную равновесной для высокотемпературных процессов, протекающих так быстро, что изотопный обмен между продуктами реакции не может влиять на распределение изотопов.

Таблица 26. Продукты взаимодействия пирита с парами воды в атмосфере азота при различных температурах.

Температура, $^{\circ}C$	$H_2S$	$SO_2$	Сера
350	100	0	0
400	95	5	0
450	80	20	0
500	60	40	0
550	40	60	0
600	20	80	0
650	10	90	0
700	5	95	0
750	2	98	0
800	1	99	0
850	0	100	0
900	0	100	0
950	0	100	0

Сера обнаружена во всех метеоритах, но в разном количестве. (Мэйсон, 1965). Меньше всего серы в некоторых хондритах, где она составляет следы. Среднее содержание серы в хондритах, близкое к 2,1%, принимается в качестве среднего для метеоритного вещества в целом. Однако следует отметить, что углистые хондриты имеют значительно более высокое содержание серы, до 6,6%.

Обычно сера встречается в форме троилита -  $\text{FeS}$ , реже она входит в состав сульфидов - пентландита ( $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ ), добреелита ( $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ ), ольдгамита ( $\text{CaS}$ ) и др. В углистых хондритах помимо сульфидов, присутствует свободная сера и сульфаты ( $\text{AgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

В настоящее время общепринято, что средний состав метеоритов аналогичен составу вещества, из которого образована Солнечная система, в частности, Земля. Поскольку внутренние части планеты недоступны для непосредственного изучения, исследование метеоритов может дать информацию о составе вещества, дифференциация которого привела к образованию пород земной коры.

#### Вариации изотопов в разных формах соединений серы

Первые измерения изотопного состава серы метеоритов были сделаны А. В. Трофимовым (1949), который исследовал четыре метеорита и показал, что изотопный состав их постоянен в пределах точности измерения. Но поскольку измерения проводились абсолютным методом, точность их была невелика. Однако данные А. В. Трофимова имели важное значение, так как обнаружили более однородный состав метеоритной серы по сравнению с земным материалом.

Более точные измерения были проведены впоследствии Макнамарой и Тодом (Machnamara, Thode, 1950). В качестве стандарта они использовали пирит из Парк Сити, Юта с отношением  $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$ , равным 22,12. На основе такого стандарта авторы, исследовав семь метеоритов, показали, что отношение  $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$  в их сере варьирует от 22,20 до 22,24, в среднем составляя 22,16 ± 0,02. Был сделан вывод о весьма постоянном изотопном составе троилитной серы метеоритов, который приблизительно совпадает с соотношениями изотопов в земной коре. Позднее этот вывод был подтвержден А. П. Виноградовым с сотрудниками при исследовании 11 каменных и одного железного метеорита (Виноградов и др., 1957). Поскольку измерения в данном случае проводились относительно серы метеорита Сихотэ-Алинь, для которого отношение  $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$  было принято равным 22,20, такая же величина была получена и для средней серы метеоритов. Заметное расхождение в величинах  $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$ , измеренных разными авторами, объясняется отсутствием в то время единого международного стандарта.

В более поздних работах это противоречие было устранено, поскольку измерения стали представлять относительно троилитной серы метеорита Каньон Дьябло, для которого отношение  $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$  было принято равным 22,22 (Jensen, 1962).

На рис. 11 приведены результаты изотопного анализа серы метеоритов, проведенных с инструментальной точностью  $\pm 0,1\%$ . Метеоритная сера переводилась в  $\text{SO}_2$  разными методами: непосредственным сжиганием метеорита в токе кислорода, предварительной обработкой его соляной, кислотой с переводом выделившегося сероводорода в сульфид серебра и, наконец, окислением метеоритной серы до  $\text{SO}_2$  с последующим восстановлением сульфат-иона до сульфида. В результате проведенной работы было высказано предположение, что отмечавшиеся ранее заметные колебания изотопного состава метеоритной серы обусловлены погрешностями в химической подготовке образцов.

Метеориты всех типов имеют однородный состав серы - дисперсия величин  $\delta\text{S}^{34}$  для них, по-видимому, не превышает  $0,8\%$  (Krouse, Folinsbee, 1964; Thode et al., 1961; Shima, Thode, 1961). Для выявления причин небольших вариаций изотоп-

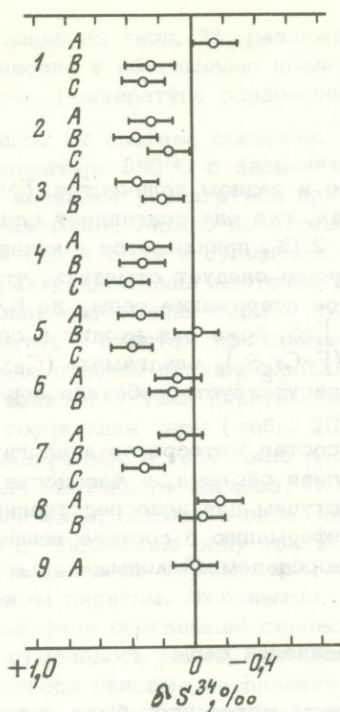


Рис. 11. Вариации изотопного состава серы в ряде метеоритов в зависимости от метода химической подготовки проб для анализа (Йенсен, 1970)

A - метод Парра; B - разложение HCl; C - прямое окисление; 1 - Каауила, Мексика; 2 - Мангинди, графство Бенарда, Новый Южный Уэльс; 3 - Зеласген, Швибус, Бранденбург, ГДР; 4 - Маунт-Стерлинг, Западная Австралия; 5 - Толука, штат Мехико, Мексика; 6 - Юндежин, Эйвон, Западная Австралия; 7 - Муонионалуста, Кируна, Норботтен, Северная Швеция; 8 - Чупадерос, Хименес, Чиуауа, Мексика; 9 - Каньон Дьябло

ного состава серы были проанализированы различные соединения ее в метеоритах (Anders, 1963; Briggs, 1963; Monster et al., 1965; Kaplan, Hulston, 1966). В табл. 25 приведены результаты химического и изотопного анализа различных типов метеоритов. Вариации изотопов в соединениях серы из углистых хондритов показаны на рис. 12, а в других типах метеоритов - на рис. 13.

Значения  $\delta S^{34}$  для отдельных соединений серы варьируют в довольно широком диапазоне: от +2,5 до -5,6 ‰. Пока не наблюдается четкой зависимости обогащения отдельных соединений тем или иным изотопом. Отметим только, что троилит почти всегда (исключением является Мокоя) обогащен изотопом  $S^{34}$  по сравнению с элементарной серой и сульфатом. Троилит из хондр в метеоритах Ричардтон и Бьюрболе оказался аналогичен по изотопному составу троилиту цемента. Общая сера во всех метеоритах имеет очень однородный изотопный состав; вариации значений  $\delta S^{34}$  находятся в пределах  $\pm 0,7$  ‰, причем не существует корреляции между количеством ее и изотопным составом. Возможно, отклонения в изотопных отношениях вызваны неомогенным распределением отдельных соединений в массе метеорита. Это предположение подтверждается тем, что в ряде случаев отмечается заметная разница между средним изотопным составом, рассчитанным по данным для разных соединений, и изотопным составом суммарной серы из других образцов. Заметим, что в различных образцах метеорита Оргей содержится неодинаковое количество элементарной серы, изотопный состав которой значительно варьирует.

Интересно, что углистые хондриты по соотношению изотопов углерода и водорода отличаются от других классов метеоритов, по соотношениям же изотопов серы  $S^{32}/S^{34}$  они аналогичны каменным и железным метеоритам.

Для того чтобы отличить вариации изотопов, обусловленные химическими и физическими процессами от таковых, вызванных процессами нуклеосинтеза метеоритного вещества, Халстон и Тод проанализировали содержание всех четырех стабильных изотопов серы в различных формах соединений ее из разного типа метеоритов (Hulston, Thode, 1965). Результаты приведены в табл. 26 и 27.

Как видно из приведенных данных, ни один из метеоритов или соединений не показал аномального обогащения тем или иным изотопом серы, и во всех случаях соотношение значений  $\delta S^{33}$ ,  $\delta S^{34}$  и  $\delta S^{36}$  является определенным. Это находится в соответствии с теорией фракционирования изотопов при физических и химических

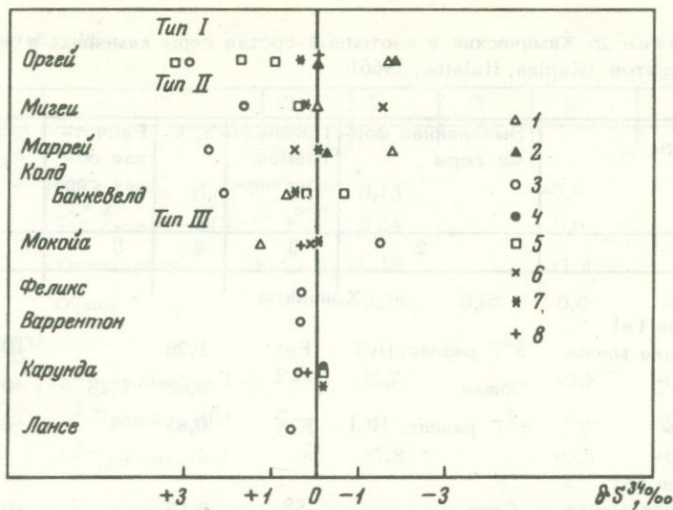


Рис. 12. Вариации значений  $\delta S^{34}$  в различных соединениях серы в углистых хондритах (Kaplan, Hulston, 1966)

1 - растворимый в воде сульфат; 2 - растворимый в кислоте сульфат; 3 - троилит; 4 - другие сульфиды; 5 - элементарная сера; 6 - остаточная сера; 7 - рассчитанное среднее значение; 8 - общая сера

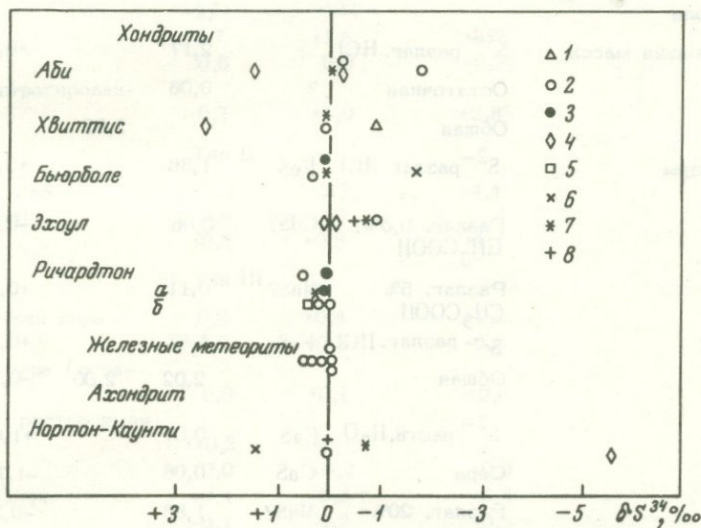


Рис. 13. Вариации значений  $\delta S^{34}$  в различных соединениях серы в хондритах, железных метеоритах и ахондритах (Kaplan, Hulston, 1966)

1 - растворимый в воде сульфат; 2 - растворимый в кислоте сульфат; 3 - троилит; 4 - другие сульфиды; 5 - элементарная сера; 6 - остаточная сера; 7 - рассчитанное среднее значение; 8 - общая сера

процессах, когда изменение в содержании изотопов пропорционально различию в массах, т. е.  $\delta S^{34} = 1,94 \delta S^{33}$ , а  $\delta S^{36} = 1,90 \delta S^{34}$ . Отсюда вытекают два принципиально важных вывода. Во-первых, после нуклеосинтеза газ и пыль, создавшие вещество Солнечной системы, были хорошо гомогенизированы. Тела, образовавшие метеориты, не подвергались интенсивному нейтронному облучению, в результате которого могли бы возникнуть значительные количества изотопов  $S^{33}$  или  $S^{36}$ . Во-вторых, вариации изотопов, обнаруженные в соединениях серы из метеоритов, были вызваны исключительно химическими и физическими процессами, протекавшими главным образом на ранней стадии образования протопланеты.

Таблица 25. Химический и изотопный состав серы каменных и железных метеоритов (Kaplan, Hulston, 1966)

Метеориты	Выделенная форма серы	Предполагаемое соединение	S, %	Расчетная общая сера, %	$\delta S^{34}$ , ‰	Расчетная средняя $\delta S^{34}$ , ‰
1	2	3	4	5	6	7
Хондриты						
Ричардтон (а)						
Основная масса	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	1,28		+0,5	
	Общая		0,88	1,28	+0,5	+0,5
Хондры	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	0,83		+0,1	
Ричардтон (б)						
Основная масса, немагнитная фракция (61,8%)	Сера	S <sup>0</sup>	0,12		+0,3	
	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	1,81		+0,2	
Магнитная фракция (29,4%)	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	0,79		+0,1	
	Общая			1,56		+0,2
Хондры	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	0,87		+0,1	
Бьюрболе						
Основная масса	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl		2,17		+0,3	
	Остаточная	?	0,06		-1,7	
	Общая			2,22		+0,26
Хондры	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	1,36		+0,1	
Ехол						
	Разлаг. 0,5% CH <sub>3</sub> COOH	CdS?	0,06		-0,1	
	Разлаг. 5% CH <sub>3</sub> COOH	MnS?	0,11		+0,1	
	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	1,83		+0,8	
	Общая		2,02	2,00	-0,5	-0,7
Абей						
	S <sup>2-</sup> раств. H <sub>2</sub> O	CaS	0,07		+1,6	
	Сера	CaS	0,06		-1,7	
	Разлаг. 20% CH <sub>3</sub> COOH (0-18 час.)	MnS?	1,86		-0,2	
	Разлаг. 20% CH <sub>3</sub> COOH (20 час.)	MnS?	0,06		+0,4	
	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	4,62		-0,2	
	Общая			6,67		-0,06
Хвигтис						
	S <sup>2-</sup> раств. H <sub>2</sub> O	CaS	0,06		+2,5	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> раств. H <sub>2</sub> O	CaS?	0,04		-0,8	
	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	3,12		+0,1	
	Остаточная	FeCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	0,24		+0,2	
	Общая			3,46		-0,14

Продолжение табл. 25

1	2	3	4	5	6	7
Ахондриты						
Нортон Каунтри	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> раств. H <sub>2</sub> O	CaS?	0,13		-5,6	
	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	0,34		0,0	
	Остаточная	FeCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	? 0,18		+1,4	
	Общая		0,35	0,65	0,0	-0,76
Железные (троилит)						
Толука (а)	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	35,7		+0,1	+0,1
Толука (б)	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	-		+0,1	+0,1
Мерседитес	S <sup>2-</sup> разлаг. HCl	FeS	31,8		+0,3	+0,3

Таблица 26. Вариации малораспространенных изотопов в углистых хондритах (Hulston, Thode, 1965)

Характеристика образца	$\delta S^{33}$ , ‰	$\delta S^{34}$ , ‰	$\delta S^{36}$ , ‰
Тип I			
Оргей,	+2,±1	+3,±1	
" сера	+0,7	+1,8	+3,2
" общая сера	0,0	0,0	+0,2
" сера (реэкстрагированная)	+0,7	+1,0	+2,8
Тип II			
Колд Боккевелд, FeS	+1,2	+2,2	+4,4
" " (вторая)	-0,4	-0,6	
Муррей, FeS	+0,3	+0,8	+1,7
Тип III			
Мокойа, остаточная сера	0,0	+0,4	+1,2
" общая сера	+0,2	+0,3	+0,5
" остаточная сера (реэкстагированная)	0,0	+0,1	+0,6
Караонда, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> растворимая в HCl	+0,3	+0,4	
" общая сера	0,0	+0,2	+0,9
" остаточная сера	-0,4	-0,8	-0,4
" сера	-0,1	-0,2	+0,8

Примечание. Анализируемым газом был SF<sub>6</sub>.

Очевидно, что сульфиды и элементарная сера метеоритов не образовались при химической или бактериальной редукции сульфатов. В противном случае сульфиды были бы обогащены изотопом S<sup>32</sup> по сравнению с сульфатами, а содержание изотопа S<sup>34</sup> в последних возрастало бы с уменьшением их количества. Возможно, некоторое количество сульфатов возникло в результате частичного окисления сульфидов и элементарной серы. Изотопные данные не противоречат также предположению о возможности среднетемпературного деструктивного разложения элементарной серы. Монстер считает, что сульфаты и сульфиды метеорита Оргей образовались при взаимодействии элементарной серы с водой, причем температура реакции была не выше 100°C (Monster et al., 1965). Как было показано нами, подобное разделение изотопов возможно и при деструктивном разложении серы при взаимодействии ее с карбонатами при температуре около 100°C (Grinenko, Thode,

Таблица 27. Вариации малораспространенных изотопов серы в каменных и железных метеоритах (Hulston, Thode, 1965)

Характеристика образца	$\delta S^{33}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{36}, \text{‰}$
Энстатитовый хондрит			
Абей, FeS	-0,2	-0,2	+0,4
Оливин-бронзитовый хондрит			
Хугатон, FeS	-0,1	+0,1	+0,8
Оливин-гиперстеновый хондрит			
Друдерхейм, FeS	+0,2	+0,2	+0,7
Бьюрболе, FeS основная масса)	+0,2	+0,5	+1,1
" FeS (хондры)	0,0	-0,1	-0,1
Ехол, общая сера	-0,1	-0,5	-
" сульфид, разлагаемый $CH_3COOH(1)$	0,0	-0,1	+0,8
" сульфид, разлагаемый $CH_3COOH(2)$	0,0	+0,1	+1,4
" сульфид, разлагаемый HCl	-0,8	-1,6	-
Ла Ланде FeS	-0,1	-0,2	+0,3
Роттер, FeS	+0,5	+1,1	+2,9
Ахондриты			
Нортон Каунтри, FeS	+0,1	0,0	0,0
" " $SO_4^{2-}$ , растворимое в воде	-3,0	-5,7	-10,9
" " общая сера	+0,1	0,0	-
Железные метеориты			
Гексагедриты			
Коахуила, FeS	+0,3	+0,4	+1,1
Грубый октаэдрит, Каньон Дьябло, FeS	0,0	0,0	0,0
Средний октаэдрит, Жикуйпилко	0,0	+0,2	+0,4
Тонкий октаэдрит, Белла Росса	0,0	+0,1	-0,1
Беар Крик	0,0	+0,1	+0,6
Богатые никелем атахиты			
Монаханс	0,0	+0,2	+0,4

\* Примечание. Анализируемым газом был  $SF_6$ .

1967). Все авторы согласны с тем, что процесс образования разных форм серы, приведший к небольшому разделению изотопов, был низкотемпературным, так как при высоких температурах сульфат обогатился бы изотопом  $S^{34}$ . О вторичной природе сульфатной серы свидетельствует также тот факт, что сульфаты обычно встречаются в углистых метеоритах, которые, согласно Б. Мэйсону (1965), формировались в среде с высоким парциальным давлением кислорода.

Таким образом, вариации изотопных отношений серы в различных соединениях серы метеоритов обусловлены преимущественно химическими и физическими процессами, а не процессами нуклеосинтеза метеоритного вещества или облучения нейтронами поверхности слоев частиц, из которых образовались метеориты.

#### Образование изотопов серы под действием космического излучения

Ядерные реакции, в частности реакция скалывания, возникающая при взаимодействии космических лучей с железом, могут приводить к образованию того или иного стабильного изотопа серы. Количество изотопа должно зависеть от положения облучаемого образца по отношению к поверхности метеорита и времени облучения, т. е. возраста метеорита.

Халстон и Тод доказали присутствие изотопов  $S^{33}$  и  $S^{36}$ , возникших в результате реакций скалывания, в железной фазе метеоритов очень древнего возраста (Hulston, Thode, 1965a). Они выделили серу (примерно 0,01%) и определили ее изотопный состав из железной фазы метеорита, не содержащей глобул троилита. Поскольку наименее распространенными изотопами серы являются  $S^{33}$  и  $S^{36}$ , то продукты реакций скалывания наиболее четко обнаруживаются на вариациях этих изотопов (табл. 28).

Как видно из приведенных данных, значения  $\delta S^{36}$  в ряде метеоритов достигают +6,3, +15,2 и +21<sup>0</sup>/∞, что значительно превышает величины, которые можно было бы ожидать при фракционировании изотопов в результате химических и физических процессов.

Предположив, что количество спалляционных изотопов  $S^{32}$  и  $S^{34}$  незначительно по сравнению с их природной распространенностью, Халстон и Тод (Hulston, Thode, 1965a), учитывая поправку на влияние химических и физических процессов на фракционирование изотопов  $S^{33}$  и  $S^{36}$ , рассчитали изотопный эффект только для реакций скалывания:

$$\delta S_{\text{сп.}}^{36} = \delta S^{36} - 1,9 \delta S^{34},$$

$$\delta S_{\text{сп.}}^{33} = \delta S^{33} - 0,5 \delta S^{34}.$$

Количество образовавшихся изотопов подсчитано из уравнений:

$$S_{\text{сп.}}^{36} = \delta S_{\text{сп.}}^{36} \frac{(1,6 \cdot 10^{-4}) \cdot (\text{количество S})}{\text{вес образца}}$$

$$S_{\text{сп.}}^{33} = \delta S_{\text{сп.}}^{33} \frac{(7,8 \cdot 10^{-3}) \cdot (\text{количество S})}{\text{вес образца}},$$

где  $1,6 \cdot 10^{-4}$  и  $7,8 \cdot 10^{-3}$  — распространенности изотопов в природной сере.

Изотопные эффекты и количества изотопов  $S^{33}$  и  $S^{36}$ , возникшие под воздействием космических лучей, приведены в табл. 29.

Метеорит Кларк Каунтри показал наибольшее содержание серы и высокое отношение  $S^{33}/S^{36}$  по сравнению с другими. Это объясняется тем, что изученный образец метеорита находился ближе к поверхности, чем образцы Пинон и Тлако-тепек.

Таблица 28. Вариации изотопов серы в железной фазе метеоритов (Hulston, Thode, 1965a)

Метеорит	Количество образца, г	Фракция серы	Содержание серы, мг	$\delta S^{33}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{36}, \text{‰}$
Каньон Дьябло	60	H <sub>2</sub>	1,0	-0,1	-0,2	+1,2
Карбо	38	H <sub>2</sub>	4,1	+0,2	-0,2	+1,4
Кларк Каунтри	10	H <sub>2</sub>	0,7	+0,4	+0,2	+3,5
	80	H <sub>2</sub>	1,5	+2,9	+0,9	+21,0
		Остат.	3,8*	+1,4	+2,3	+5,0
Хикуйпилко	46	H <sub>2</sub>	36	-0,1	-0,5	-0,5
	30	H <sub>2</sub>	15	-0,2	-0,3	-0,2
		Остат.	1,3	+0,7	+1,4	+2,4
Пинон	89	H <sub>2</sub>	0,3	+1,0	+0,4	+15,2
Тлакотепек	90	H <sub>2</sub>	0,5	+0,4	0,0	+6,3

\* Включая 1 мг S, добавленной как носитель в виде CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ( $\delta S^{34} = +0,5 \text{‰}$ ).

Таблица 29. Абсолютные и относительные количества S<sup>36</sup> и S<sup>33</sup> в спалляционной сере (Hulston, Thode, 1965a)

Метеорит	$\delta S^{36}_{\text{сп}}, \text{‰}$	$\delta S^{33}_{\text{сп}}, \text{‰}$	Количество S, мг	Выход S <sup>36</sup>	Выход S <sup>33</sup>
Кларк Каунтри	+3,0±2	+0,3±0,2	0,7±0,2	0,4±0,3	10±12
" "	+19±1	+2,4±0,2	1,5±0,4	0,6±0,2	3,6±1,2
" "	+0,8±	+0,2±0,2	36±2	1±1	8±8
Пинон	+14,4±2	+0,8±0,2	0,3±0,1	0,08±0,05	0,2±0,1
Тлакотепек	+6,3±2	+0,5±0,2	0,5±0,1	0,06±0,02	0,15±0,1
Карбо	+1,8±1	+0,3±0,2	4,1±0,1	0,25±0,15	2±1,5

Проведенные исследования показали, что даже в поверхностных слоях метеоритов, которые облучались в течение 1 млрд. лет, количество изотопов серы, возникших в результате ядерных реакций, очень небольшое. Обнаружить их удалось только в чистой металлической фазе, где содержание серы около 0,01%. Очевидно, что при содержании серы в метеоритах около 2%, продукты ядерных реакций не влияют на ее изотопный состав.

#### Луна

В связи с концепцией об общности вещества планет Солнечной системы большой интерес представляют результаты исследования проб лунных пород (табл. 30).

В лунных породах сера содержится в виде сульфидов, разлагаемых кислотой (Kaplan, Smith, 1970). Содержание ее 0,05–0,23‰. Наблюдается обратная зависимость между содержанием серы и количеством изотопа S<sup>34</sup>. Тонкозернистая

Таблица 30. Вариации содержания и изотопного состава серы в образцах, доставленных "Апполоном-11, -12 и 14" (Kaplan, Smith, 1970; Kaplan, Petrowsky, 1971; Thode, Rees, 1971; Rees, Thode, 1972)

Образец	Количество образцов	Содержание S, в ppm	$\delta S^{34}$ , ‰
		пределы колебаний	пределы колебаний
Базальт, А 11	2	2200-2280	(+1,2)-(+1,3)
" А 12	7	549-914	(-0,2)-(+0,7)
" А 14	1	750	+1,4
Брекчия, А 11	2	1070-1120	(+3,5)-(+3,6)
Реголит, А 11	3	640-770	(+4,4)-(+8,2)
" А 12	1		+8,7
" А 14	1	701	+9,7

базальтовая порода, содержащая до 0,23% серы, наиболее близка по изотопному составу к метеоритной сере. Лунная пыль, в которой содержание серы не превышает 0,08%, показывает обогащение изотопом до  $10^0$ ‰.

Каплан и Смит (Kaplan, Smith, 1970) высказали предположение, что легкий изотоп  $S^{32}$  был уделен из лунной пыли в виде  $H_2S$  под воздействием протонов солнечного ветра. Это предположение, однако, не согласуется с другими данными.

Тод и Риз (Thode, Rees, 1971; Rees, Thode, 1972) определили вариации всех четырех стабильных изотопов серы в лунных образцах и показали, что изменение в содержании изотопов пропорционально различию в их массах. Кроме этого, они установили, что внутренние части зерен троилита в реголите в большей мере обогащены изотопом  $S^{34}$ , чем поверхность. Отсюда следует, что вариации изотопов в породах Луны не связаны с ядерными реакциями, а обусловлены физическими или химическими процессами.

Можно полагать, что небольшие сдвиги в изотопном составе лунных образцов связаны с процессом выплавления пород в вакууме. Действительно, тонкозернистые базальты из разных районов Луны и с разным содержанием серы имеют изотопный состав серы, близкий к метеоритному. Это может свидетельствовать о том, что процесс выплавления без сложной дифференциации вещества не сопровождается заметным изотопным эффектом. Процессы же дегазации, как показали эксперименты, ведут к накоплению в летучих изотопа  $S^{34}$ .

Приведенные выше данные показали, что сера метеоритов всех типов имеет очень однородный изотопный состав. Такой же изотопный состав характерен и для основных пород Луны. Как будет показано ниже, ультраосновные породы Земли также не отличаются по изотопному составу серы от метеоритов. Поэтому метеоритная сера принимается за тот начальный уровень, от которого началось разделение изотопов в различных природных процессах.

Круговорот серы на поверхности Земли определяется главным образом процессами, происходящими при активном участии микроорганизмов. С одной стороны, микроорганизмы участвуют в окислении сульфидов при выветривании горных пород, с другой, — они восстанавливают сульфаты до сульфидов в минеральных источниках и пластовых водах (Кузнецов и др., 1962). В морских и пресноводных бассейнах при формировании осадков одни бактерии перерабатывают громадное количество органического вещества, восстанавливая при этом сульфатную серу до сульфидной, другие — окисляют сульфиды до элементарной серы и сульфатов. Все эти процессы протекают с изменением валентного состояния серы и, как предполагал В.И. Вернадский (1940), сопровождаются значительным фракционированием изотопов.

#### Ассимиляция сульфатов

Первым этапом круговорота серы в водоемах является ассимиляция сульфатной серы микроорганизмами, бактериями и водорослями. Изучение изотопного эффекта на этом этапе важно не только для понимания механизма метаболизма серы, но и для познания геохимии ее изотопов при формировании осадков, нефти и угля.

Первая работа в этом направлении была проведена Иши (Ishi, 1953), который не обнаружил значительного фракционирования изотопов серы при метаболизме сульфатов высшими растениями. Последующие исследования подтвердили этот вывод.

Каплан и Риттенберг (Kaplan, Rittenberg, 1964) проанализировали общую серу в организмах — гетеротрофных бактериях *Escherichia coli*, дрожжах *Saccharomyces cerevisiae* и зеленых водорослях *Ankistrodesmus* Sp., развивающихся в сульфатном растворе, и показали, что ассимилированный сульфат несколько обогащается изотопом  $S^{32}$  (табл. 31).

Таблица 31. Изотопный эффект при метаболизме сульфата бактериями и растениями (Kaplan, Rittenberg, 1964)

Организм	Общая сера	
	% S на сухой вес	$\delta S^{34}, ‰$
Бактерии	0,62	-2,2
	0,60	-2,8
Дрожжи	0,30	-2,8
Водоросли	0,46	-0,9
	0,46	-1,8

\* Значения  $\delta S^{34}$  приведены относительно сульфатной серы водоема, в котором развивались организмы.

Аналогичные результаты получены при изучении природных образцов (Kaplan et al., 1963; Мехтиева, Панкина, 1968). Каплан и сотрудники определили изотопный состав серы шести видов водорослей и четырех видов беспозвоночных организмов из морских бассейнов Южной Калифорнии (Kaplan et al., 1963). Они попытались проанализировать не только общую серу, но и разделить ее на фракции: сжигаемую (органическую) серу и серу остатка (сульфатную). Оказалось, что значительная

Таблица 32 Количество и изотопный состав серы морских растений и животных (Kaplan et al., 1963)

Организм	Содержание серы, % на сухой вес			$\delta S^{34}, \text{‰}$ относительно воды		
	общая	сжигаемая	зола	общая	сжигаемая	зола
	Водоросли					
<i>Gigartina canaliculata</i>	2,43	-	-	-0,6	-	-
<i>Gigartina leptorhynchos</i>	3,30	1,70	1,61	-0,1	-2,2	+3,4
<i>Ulva californica</i>	0,88	0,44	0,44	-1,0	-	-
<i>Macrocystis pyrifera</i>	0,75	0,05	-	-1,0	-	-
<i>Egregia laevigata</i>	0,91	0,20	0,65	-0,9	-	-
<i>Gonyaulax polyhedra</i>	0,30	-	-	-1,0	-	-
	Животные					
<i>Haliotis cracherodii</i>	2,80	0,85	0,42	+0,5	-1,1	+3,7
Small bottom dwelling	0,86	-	-	-3,5	-	-
<i>Chactopterus variopedatus</i>	0,94	-	-	-12,8	-	-
<i>Chlamys latiaurata</i>	0,80	0,98	0,05	-2,7	-	-

часть серы водорослей и организмов находится в несжигаемой форме. Это свидетельствует о том, что эта часть серы присутствует в организме в виде свободного сульфата или сульфатных групп органических соединений. Результаты анализов представлены в табл. 32.

В.Л. Мехтиева и Р.Г. Панкина (1968) показали, что сера водорослей пресных водоемов отличается от сульфата повышенным содержанием изотопа  $S^{32}$  на  $0-4 \text{‰}$ . Таким образом, общая сера водорослей показывает небольшое обогащение изотопом  $S^{32}$  по сравнению с сульфатом воды, которое не зависит от концентрации последнего. Это указывает на то, что процесс проникновения сульфата в организм, как таковой не сопровождается существенным фракционированием изотопов. Дальнейший метаболизм сульфатной серы в растениях приводит к некоторому разделению: восстановленная сера в большей степени обогащается изотопом  $S^{32}$  (до  $2,2 \text{‰}$ ), а в сульфате накапливается  $S^{34}$ .

Мелкие животные организмы, питаясь простейшими водорослями, заимствуют их серу. Тот факт, что их сера слабо обогащена изотопом  $S^{32}$  по сравнению с водорослями свидетельствует о небольшом фракционировании в процессе переработки пищи животными организмами. Чем животное более высокоразвитое, тем большее обогащение изотопом  $S^{32}$  должна показывать сера его тканей. Однако такие животные не вносят существенного вклада в долю серы, поступающей в осадки с органическим веществом.

#### Разложение органического вещества

Каплан и Риттенберг (Kaplan, Rittenberg, 1964) показали, что частичное разложение сульфурильной группы цистеина бактериями *Proteus vilgaris* с выделением сероводорода сопровождается изотопным эффектом, характеризующимся коэффициентом разделения порядка величины 1,005. Если учесть, что сера органического вещества разлагается довольно быстро и почти полностью, то становится очевидным второстепенная роль этого процесса в геохимии изотопов серы осадков.

В природных условиях восстановление сульфатов происходит при низких температурах, порядка 5–50°C. Термодинамические расчеты показывают, что сульфаты могут быть восстановлены нефтью и некоторыми другими органическими веществами (Feely, Kulp, 1957). Однако нефть, состоящая из термодинамически нестабильных органических соединений, кинетически неактивна, поэтому составные части ее не окисляются такими слабыми окислителями, как сульфаты.

Бастин и Грик (Bastin, Greek, 1930) пытались восстановить  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$  при комнатной температуре с помощью угля, нефти и битуминозного сланца. Опыты продолжались 385 дней, но не дали положительных результатов. Метан, водород и ацетилен, находившиеся в контакте с растворами сульфатов кальция, натрия, цинка и меди, при комнатной температуре в течение 60–112 дней, не восстановили названные сульфаты. Не было также обнаружено признаков сероводорода и при нагревании до 100°C в течение 81 дня смеси, состоящей из 500 мл сульфатного раствора и 230 мл нефти (Feely, Kulp, 1957).

С участием микроорганизмов редукция сульфатов протекает с большой скоростью, причем бактерии играют роль своеобразного катализатора. Так называемые сероредуцирующие бактерии, классифицируемые как *Desulfovibrio*, характеризуются тем, что источником энергии для их жизнедеятельности являются многие органические вещества, а также элементарный водород, для окисления которых они используют кислород сульфатов. Сульфат при этом редуцируется до сероводорода. Было найдено, что *Desulfovibrio* оптимально развиваются при значениях pH = 6,3–8,6 (Postgate, 1960). Более кислая среда сильно понижает развитие бактерий. При высоких значениях pH скорость редукции быстро возрастает, но нарушается постоянное возобновление бактерий. При среднем содержании сульфатов скорость развития бактерий линейно зависит от концентрации сульфата; при высоких содержаниях последнего она понижается.

В 1951 г. Тод и др. (Thode et al., 1951) впервые в лабораторных условиях показали, что бактерии *Desulphovibrio desulphuricans* при редукции сульфатов избирали предпочтительно ион  $\text{S}^{32}\text{O}_2$ , поэтому выделявшийся сероводород обогащался легким изотопом, а в остаточном сульфате накапливался изотоп  $\text{S}^{34}$ . В разных опытах при температурах 23–25°C коэффициент разделения варьировал от 1,000 до 1,012. Наибольшее разделение наблюдалось при меньшей скорости редукции сульфата.

В последующих работах более детально изучалось влияние различных факторов на разделение изотопов серы при бактериальной редукции сульфатов и сульфитов (Harrison, Thode, 1958; Nakai, Jensen, 1960, 1964; Jones, Starkey, 1962; Kaplan, Rittenberg 1962, 1964; Kemp, Thode, 1968; Krouse et al., 1967, 1968; Krouse, Sasaki, 1968; Smejkal et al., 1971; Мехтиева и др., 1964). Все исследователи подтвердили общие выводы Тода с сотрудниками о большой роли микроорганизмов в процессе разделения изотопов серы и зависимости степени обогащения изотопом  $\text{S}^{32}$  сероводорода, образующегося при редукции сульфатов, от концентрации последних и интенсивности редукции. Накаи и Йенсен (Nakai, Jensen, 1960) показали, что даже при небольшом изотопном эффекте в остаточном сульфате наблюдается заметное накопление изотопа  $\text{S}^{34}$ .

На рис. 14 приведены некоторые результаты длительных экспериментов Джонса и Старки (Jones, Starkey, 1957) по выяснению влияния интенсивности бактериальной редукции и концентрации сульфата на изотопный состав выделяющегося при редукции сероводорода. Ясно видна обратная зависимость изотопного эффекта от интенсивности процесса. Можно заметить также, что по мере восстановления значительной части сульфата к концу опытов выделяемый из остаточного сульфата сероводород показывает более высокие значения  $\delta\text{S}^{34}$  по сравнению с первоначальным сульфатом. Аналогичный факт отметили Н.А. Еременко и В.Л. Мехтиева (1961), когда после восстановления большей части сульфата сероводород был на 6,5% обогащен изотопом  $\text{S}^{34}$  по сравнению с исходным сульфатом. Эти данные хорошо согласуются с теорией разделения изотопов при направленных процессах.

Хотя разные авторы проводили эксперименты в различных условиях и в ряде случаев с разными штаммами бактерий, их результаты можно сопоставлять осо-

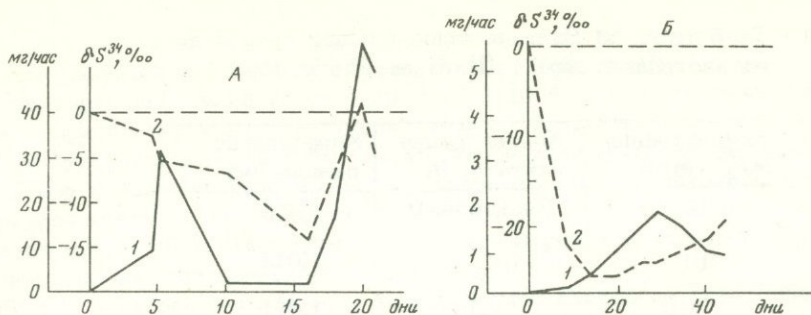


Рис. 14. Скорость сульфат-редукции и изотопное фракционирование в длительных экспериментах (Jones, Starky, 1957)

А - среда с сульфатом кальция и контролируемым небольшим содержанием лактана натрия, инкубация при 20°C; Б - среда с сульфатом магния и ограниченным количеством органического вещества, средняя температура инкубации первых 30 дней была 16°, а последних - 9,6°; к концу опыта было восстановлено 18,4% сульфата; 1 - скорость сульфат-редукции, в мг  $H_2S$  в час; 2 - значение  $\delta S^{34}$  в сероводороде относительно исходного сульфата

бенно при рассмотрении влияния различных факторов на изотопные эффекты. Наиболее полно опыты охарактеризованы в работах Харрисона и Тода (Harrison, Thode, 1958), Каплана и Риттенберга (Kaplan, Rittenberg, 1964), Кемпа и Тода (Kemp, Thode, 1968). Эксперименты обычно проводились и с покоящимися суспензиями, и с развивающимися культурами. Следует отметить, что концентрация покоящихся бактерий в опытах Тода с сотрудниками составляла  $3 \cdot 10^8$  организмов в миллилитре, а у Каплана и Риттенберга -  $3 \cdot 10^9$  организмов на миллилитр. Результаты исследований целесообразно рассмотреть по трем основным аспектам:

1. Влияние различных факторов на коэффициент разделения изотопов серы при бактериальной редукции сульфатов и сульфитов.
2. Максимальная величина коэффициента разделения изотопов серы при подобном процессе.
3. Механизм бактериального разделения изотопов.

#### Влияние штамма бактерий и донора электронов

Как показали опыты Каплана и Риттенберга (Kaplan, Rittenberg, 1964), а затем Кемпа и Тода (Kemp, Thode, 1968), вид сульфат-редуцирующих бактерий, а в большей мере и тип донора электронов оказывают влияние на изотопный эффект. Донор электронов влияет на скорость редукции. Так, при использовании молекулярного водорода скорость редукции была наибольшей и в два раза превышала таковую с лактатом. При одинаковых скоростях редукции, температурах, pH применение органических доноров приводит к большему разделению изотопов, чем, на-

Рис. 15. Влияние донора электронов на обогащение выделяемого сероводорода изотопом  $S^{32}$  при разных скоростях редукции (в молях  $H_2S$  в час на единицу клеточной популяции,  $10^6$ ) со штаммом Hild. (Kemp, Thode, 1968)

1 - этанол; 2 - водород; 3 - лактат; 4 - муцин; 5 - манноза

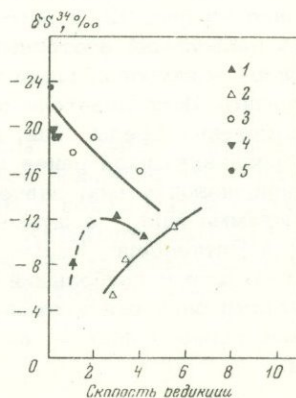


Таблица 33. Влияние концентрации сульфата на изотопный эффект (Harrison, Thode, 1958)

Концентрация $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{M} \cdot 10^{-3}$	Концентрация лактата, М	Коэффициент разделения
29	Варьировала	1,010 *
10	"	1,012 *
4,0	0,10	1,011
1,4	0,10	1,013
0,6	0,11	1,004
0,01	0,10	0,997

\* Среднее из пяти опытов.

Таблица 34. Зависимость скорости редукции и изотопного эффекта от концентрации лактата (Harrison, Thode, 1958)

Оптическая плотность среды	Концентрация лактата, $\text{M} \cdot 10^{-2}$	Скорость * редукции $\times 10^6$	Коэффициент разделения
0,10	9,6	5,9	1,013
0,16	8,4	5,3	1,009
0,10	7,5	4,9	1,012
0,10	5,2	5,6	1,012
0,16	2,1	4,6	1,010
0,16	1,0	4,8	1,011
0,12	0,21	1,1	1,011
0,12	0,21	0,8	1,015
0,09	0,10	1,3	1,015
0,09	0,10	0,7	1,015
0,09	0,07	1,0	1,018
0,09	0,07	0,4	1,015

\* В молях  $\text{H}_2\text{S}$  в час на единицу клеточной популяции.

пример, водорода. В первом случае фракционирование изотопов серы обратно пропорционально скорости редукции, во втором - прямо пропорционально (рис. 15).

Как видно из рис. 15, в опытах Кемпа и Тода наименьшая скорость редукции сульфата и наибольший изотопный эффект наблюдались при использовании в качестве донора электронов глюкозы, когда применялся этанол, изотопный эффект был небольшим. Исследователи отметили очень медленную адаптацию бактерий к любому изменению среды. Так, например, при использовании этанола в культурах бактерий, развивающихся ранее на другой среде, результаты разделения изотопов были невоспроизводимыми: значения  $\delta\text{S}^{34}$  сероводорода изменялись от -4 до -15‰ в случае штамма Nild., а штамм А.Т.С.С. не развивался на этаноле вообще.

Каплан и Риттенберг (Kaplan, Rittenberg, 1964) получили наименьшую скорость редукции сульфата и наибольший изотопный эффект при использовании неадаптированных культур бактерий и этанола в качестве донора. Разделение изотопов в их опытах было гораздо больше, а скорость редукции несколько меньше, чем у Кемпа и Тода.

Вариации в содержании сульфата при больших его концентрациях мало влияют на скорость редукции покоящихся клеток *Desulfovibrio desulfuricans*. Так, изменение концентрации сульфата от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{-2}$  м не сказывается на изотопный эффект при бактериальной редукции (табл. 33). Однако при более низких концентрациях сульфата, порядка  $6 \cdot 10^{-4}$  М, коэффициент разделения значительно уменьшается, и при концентрации  $1 \cdot 10^{-5}$  м он становится меньше единицы, что указывает на предпочтительное восстановление молекул  $S^{34}O_4^{2-}$ . Изменение концентрации сульфата от 0,01 до 0,18 М не влияет на фракционирование изотопов серы и при разных донорах электронов (Kaplan, Rittenberg, 1964).

В табл. 34 показана зависимость между концентрацией лактата, скоростью редукции и коэффициентом разделения при редукции 0,02 М раствора сульфата при 30°C. Интересно отметить, что при концентрациях лактата выше 0,01 М скорость редукции и коэффициент разделения изменяется незначительно. С понижением концентрации лактата ниже 0,01 М скорость редукции резко уменьшается, а изотопный эффект возрастает. Эти данные еще раз подтверждают вывод об увеличении коэффициента разделения изотопов с уменьшением метаболизма бактерий.

#### *Эффект температуры и pH среды*

Бактерии способны к редукции с нормальной скоростью при 30–40°C, если они предварительно адаптировались к температуре. При небольшом понижении температуры скорость редукции уменьшается, а коэффициент разделения увеличивается (Harrison, Thode, 1958; Kaplan, Rittenberg, 1964). Однако, если в качестве донора электронов используется водород, понижение температуры приводит к уменьшению изотопного эффекта. В случае сильных колебаний температуры изотопный эффект значительно уменьшается, а иногда и совсем исчезает.

Некоторые эксперименты проводились при разных значениях pH среды, но постоянной концентрации сульфата (0,06 М), лактата (0,10 М) и неизменной температуре (35,4°C). В области значений pH от 6,2 до 8,2 скорость редукции и изотопное фракционирование оставались почти постоянными (табл. 35). Это объясняется тем, что большинство организмов имеют внутренний регулятор pH.

Таблица 35. Влияние pH среды на изотопный эффект (Kemp, Thode, 1968)

Штамм бактерий	pH	Скорость редукции* ( $\times 10^6$ )	$\delta S^{34} H_2S, \text{‰}$
1	2	3	4
А.Т.С.С.	6,2	7,8	-8,8
А.Т.С.С.	7,2	7,3	-8,8
А.Т.С.С.	8,2	7,4	-11,2
Hild.	6,2	5,0	-16,3
"	7,2	5,2	-17,2
"	8,2	7,0	-18,2

\* Моли  $H_2S$  на единицу популяции в час.

#### *Эффект роста клеток*

Скорость сульфатредукции *D. desulphuricans* увеличивается в процессе активного развития бактерий. Многие исследователи показали, что с развивающимися бактериями разделение изотопов меньше, чем с покоящимися суспензиями (Jones, Starkey, 1957; Harrison, Thode, 1958; Kaplan, Rittenberg, 1964). Для того чтобы исключить влияние разных физиологических условий на фракционирование изотопов серы, были проведены эксперименты с учетом количества образующихся бактерий (табл. 36).

Таблица 36. Зависимость изотопного эффекта при редукции сульфата от количества бактериальных клеток (Harrison, Thode, 1958)

Образец	Оптическая плотность	Продолжительность редукции, часы	Скорость редукции** ( $\times 10^6$ )	Коэффициент разделения
1	2	3	4	5
1**	0,10	7,0	5,6	1,0012
2	-	2,2	9,3	1,010
3	0,2	1,7	14,4	1,007
1**	0,10	6,7	4,9	1,012
2	-	2,5	15,0	1,010
3	0,19	1,5	16,8	1,009

\* Моли  $H_2S$  на единицу популяции в час.

\*\* После этих опытов в сосуды были добавлены хлористый аммоний и экстракт из дрожжей.

### Бактериальная редукция сульфита

При одинаковых условиях – температуре, концентрации и доноре электронов – сульфит восстанавливается быстрее сульфата. Изотопный эффект не зависит от температуры и концентрации сульфита, когда последняя больше 0,025%, но различен для разных штаммов и особенно типов бактерий (Kaplan, Rittenberg, 1964; Kemp, Thode, 1968; Krouse et al., 1968). Наибольший изотопный эффект с коэффициентом разделения 1,042 найден для клеток *Salmonella heideberg*, развивающихся в анаэробных и аэробных условиях (Krouse et al., 1968).

Неожиданным является факт, что при редукции покоящимися клетками *D. desulphuricans* с использованием водорода в качестве донора электронов скорость редукции была незначительной, а изотопный эффект гораздо больше, чем при редукции сульфата в тех же условиях (табл. 37).

Таблица 37. Изотопный эффект при редукции сульфита покоящимися клетками (Kemp, Thode, 1968)

Штамм	Число экспериментов	Донор электронов	Концентрация донора, М	Температура, °C	Скорость редукции ( $\times 10^6$ )	$\delta S^{34} H_2S, \text{‰}$
Hild.	1	Лактат	0,1	40,3	9,0	-13,5
"	3	"	0,1	35,2	7,0	-15,4
"	1	"	0,1	30,4	4,3	-13,0
"	3	"	0,1	25,1	2,4	-15,2
A.T.C.C.	3	"	0,1	35,2	6,0	-10,4
Hild.	2	Водород	$10^{-3}$	35,0	9,5	-1,7
"	1	"	$10^{-3}$	5,2	0,3	-33,0
"	2	"	$10^{-3}$	5,2	0,3	-25,5
"	1	"	$10^{-3}$	27,6	0,1	-24,6
"	1	"	$10^{-3}$	19,6	0,1	-25,0
"	1	"	?	35,2	0,8	-25,3
A.T.C.C.	2	"	?	5,2	0,2	-16,3

Примечание. Моли  $H_2S$  на единицу популяции в час.

Таблица 38. Изотопный эффект при редукции сульфита экстрактом из клеток (Kemp, Thode, 1968)

Штамм	Концентрация экстракта, М	АТФ М-10	pH	Температура, °С	$\delta S^{34} H_2S, \text{‰}$
Hild	0,13	2,5	6,0	34,9	-19,9
"	0,10	-	6,0	34,9	-18,9
"	0,13	2,9	8,0	34,9	-14,0
"	0,16	3,9	6,0	27,4	-19,1
"	0,13	1,7	6,0	18,4	-20,0
A.T.C.C.	0,10	2,9	6,0	34,9	-18,9

Интересные результаты были получены при редукции сульфита свободным экстрактом из клеток бактерий. Качественные наблюдения показали, что скорость редукции в этом случае была в 10 раз выше, чем при восстановлении сульфита клетками. При использовании водорода в качестве донора изотопный эффект не зависел от температуры, штамма исходных бактерий и концентрации сульфита. Выделяющийся сероводород, как видно из табл. 38, оказался существенно обогащен изотопом  $S^{32}$ .

Большой изотопный эффект наблюдался и при восстановлении сульфита дрожжами *S.cerevisial* - обогащение сероводорода изотопом  $S^{32}$  составляло 41,0 ‰ по сравнению с изотопным составом серы начального сульфита (Kaplan, Rittenberg, 1962, 1964). Редукция элементарной серы до сульфида дрожжами не сопровождается четко выраженным изотопным эффектом (Kaplan, Rittenberg, 1962).

#### Окисление восстановленных форм серы

Главная роль в окислении восстановленных соединений серы принадлежит бактериям, относящимся к *Thiobacillus*. Они широко распространены и участвуют в окислении до сульфатов не только элементарной серы, но и сульфидов. В щелочной среде интенсивно развиваются бактерии *Th.Thiobacillus*, а в кислой, - при pH 4 и ниже - *Th.Thiooxidans* (Иванов, 1964).

Иватсука и Мори (Iwatsuka, Mori, 1960) на основании учета количества потребляемого кислорода и образующегося сульфата показали, что процесс окисления серы бактериями *Th.Thiooxidans* соответствует реакции:



Скорость реакции окисления возрастает с увеличением парциального давления кислорода и замедляется при уменьшении pH ниже 3 и более 6.

Изотопные эффекты при окислении серы изучены еще недостаточно. Джонс и Старки (Jones, Starkey, 1957) не обнаружили изменения изотопного состава серной кислоты, образующейся при интенсивном окислении элементарной серы бактериями *Chromatium Sp.* Дальнейшие исследования подтвердили, что процесс окисления элементарной серы сопровождается незначительным разделением изотопов (Kaplan, Rafter, 1958; Мехтиева, Кондратьева, 1966; Еременко, Мехтиева, 1961).

Хемосинтетическое окисление серы до сульфата бактериями, потребляющими кислород и нитриды, не приводило к четкому обогащению образующегося сульфата тем или иным изотопом. Величина  $\delta S^{34}$  в сульфате (относительно элементарной серы) варьировала в опытах с *Th.thiooxidans* от +1,6 до -0,5 ‰ (Kaplan et al., 1960) от +1,4 до -0,1 ‰ для *Th.concretivorus* (Kaplan, Rittenberg, 1964) и от +0,4 до -1,1 ‰ для (*Th.denitrificans* (Мехтиева, 1964). Интересно, что Накаи и Иенсен (Nakai, Jensen, 1964) в экспериментах со смешанными культурами бактерий полу-

Таблица 39. Биохимическое окисление восстановленных форм серы бактериями Thiobacillus до сульфата (Nakai, Jensen, 1964)

Продолжительность опыта, дни	Образовавшаяся $\text{SO}_4^{2-}$ , мг S/100 мл	Фактор фракционирования изотопов серы ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^0$ )
0	0,6	0,9997
4	14,1	1,0017
7	22,1	1,0013
9	43,3	1,0007
13	78,6	1,0008
15	73,2	1,0014
18	84,6	1,0009
21	131,9	1,0008
25	129,7	1,0006
28	147,1	

Таблица 40. Фракционирование изотопов серы при окислении сероводорода растущими культурами бактерий (Kaplan, Rittenberg, 1964)

№ опыта	Окисленный $\text{H}_2\text{S}$ , %	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}^0$	$\delta\text{S}^{34}$ , ‰, относит. $\text{H}_2\text{S}$		
		$\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{S}_x\text{O}_6^{2-}}$	$\frac{\text{S}^0}{\text{SO}_4^{2-}}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}^0$	$\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$
1а	-	-	-	-11,2	0,0	-
в	-	-	-	-10,5	-1,0	-
с	-	-	-	-11,1	-0,7	-
1*	-	4,8	20,3	-	-	+3,2
2а	-	-	-	-18,0	-2,5	-
в	-	-	-	-15,6	-1,2	-
с	-	-	-	-16,3	-1,4	-
д	-	-	-	-16,7	-2,3	-
2*	-	2,9	35,6	-	-	+0,6
3а	-	1,1	44,6	-10,6	+1,2	+19,0
в	-	1,5	75,0	-13,4	-1,2	+10,6
с	-	1,2	50,0	-13,1	-1,3	+7,5
4а	27,0	1,94	1,35	+0,5	-5,1	+10,5
в	46,0	2,14	2,47	+0,9	-3,6	+8,4
с	22,0	1,00	0,55	+0,7	-10,0	+11,2
д	17,0	1,50	0,94	-2,9	-8,5	+4,9

\* Опыты 1а-с и 2а-д объединены для анализа.

чили более определенную закономерность (табл. 39). Они окисляли элементарную серу и пирит с помощью бактерий, находящихся в одном грамме мокрого ила, причем сосуды, в которых проводились опыты, выдерживались открытыми на воздухе. Опыты по окислению серы продолжались 28 дней, а пирита - 74 дня. В начале эксперимента рН среды была 5,3, а в конце варьировала от 0,9 до 3,6. Образующийся при окислении элементарной серы сульфат только в начале опыта показывал обогащение изотопом  $S^{34}$  на 0,1-0,3<sup>0</sup>/оо по сравнению с исходной серой. Все порции более позднего сульфата были обогащены изотопом  $S^{32}$  максимально до 1,7<sup>0</sup>/оо.

Возможно, что в начале опыта бактерии, имеющие какое-то количество внутриклеточной серы, добавляли ее к выделяющемуся сульфату, что исказило изотопный эффект. При более длительном развитии бактерий в той же среде наблюдается заметное обогащение сульфата легким изотопом серы. В пользу такого предположения свидетельствуют и опыты по хемосинтетическому окислению сероводорода до элементарной серы и сульфата, в результате которых образующиеся продукты обогащались изотопом  $S^{32}$  (Kaplan et al., 1960; Kaplan, Rittenberg, 1962, 1964). Как следует из их экспериментов, результаты которых приведены в табл. 40, обогащение элементарной серы изотопом  $S^{32}$  в большинстве опытов составляло от 1,0 до 3,0<sup>0</sup>/оо, но в отдельных случаях величина  $\delta S^{34}$  была +1,2 и -6,0<sup>0</sup>/оо.

Для сульфатов значения  $\delta S^{34}$  варьировали от +0,9 до -18,0<sup>0</sup>/оо. Детально условия опытов описаны в работах Каплана и Риттенберга (Kaplan, Rittenberg, 1964). Через сосуды с раствором, содержащим смешанные культуры бактерий, в течение нескольких дней пропускалась смесь из сероводорода и воздуха (3+3000 мл/час). Доля окисленной серы составляла, вероятно, не более 0,1. Из раствора выделяли и анализировали на изотопный состав элементарную серу, сульфат и полиитионаты. В контрольных опытах ни сера, ни сульфат, ни полиитионаты не образовывались. В то время, как элементарная сера и сульфаты были обогащены легким изотопом серы, полиитионаты, являющиеся промежуточными продуктами окисления, обогащались изотопом  $S^{34}$ .

При фотосинтетическом окислении элементарной серы бактериями *Chromatium Sp.* образующийся сульфат слегка обогащается изотопом  $S^{34}$ , до 0,3-0,4<sup>0</sup>/оо (Kaplan, Rittenberg, 1962). Каплан и Риттенберг объясняют отсутствие существенного изотопного эффекта при бактериальном метаболизме серы тем, что она переходит в клетку без изменения валентности и какого-либо ощутимого кинетического изотопного разделения. Они допускают также, что большая часть серы, вошедшей в клетку, окисляется там до сульфата без обмена с окружающей средой.

При фотосинтетическом окислении сероводорода бактерии *Chromatium Sp.* способны накапливать элементарную серу в клетках, и затем окислять ее до сульфата. Сероводород перерабатывается этими бактериями гораздо быстрее, чем хемосинтетическими. Но при этом процессе не было обнаружено определенной закономерности фракционирования изотопов серы (Kaplan et al., 1960). Так, величины  $\delta S^{34}$  для серы изменялись в диапазоне от +0,5 до +1,5<sup>0</sup>/оо и только в одном опыте эта величина была -1,5<sup>0</sup>/оо, а в сульфате от +1,0 до +4,0<sup>0</sup>/оо. В другой серии опытов Каплан и Риттенберг (Kaplan, Rittenberg, 1964) нашли, что полиитионаты были значительно обогащены изотопом  $S^{34}$ , а сера -  $S^{32}$ , как и при хемосинтетическом окислении сульфида. Сульфат, однако, не показал существенного фракционирования изотопов серы.

При быстром окислении большей части тиосульфата пурпурными бактериями образовавшийся сульфат был обогащен изотопом  $S^{34}$  на 3,2<sup>0</sup>/оо по сравнению с исходной серой (Kaplan et al., 1960).

Изучение фракционирования изотопов серы при процессах окисления имеет важное значение для понимания механизма деятельности бактерий. Противоречивые данные, полученные в настоящее время по этому вопросу, объясняются, возможно, тем, что в опытах не учитывалось количество прореагировавших и вновь образовавшихся соединений серы. Для нас же эти данные представляют интерес, поскольку показывают, что процессы бактериального окисления восстановленных форм серы не вносят существенного вклада в разделение изотопов серы при ее круговороте.

## Максимальный изотопный эффект при редукции сульфата в природных условиях

Вопрос о максимально возможном разделении изотопов при бактериальной деятельности возник в связи с тем, что в морских осадках были обнаружены сульфиды, обогащенные изотопом  $S^{32}$  до 60 ‰ по сравнению с сульфатами, в то время как при химическом восстановлении изотопный эффект не превышает 22 ‰. Бактерии являются своеобразным катализатором химического восстановления сульфатов, поэтому с их участием следовало бы ожидать разделения изотопов такого же порядка величин. Первые опыты как будто бы подтвердили это предположение: наибольшее разделение составляло 25–27 ‰. Для объяснения противоречия между опытными данными и наблюдаемыми в природе изотопными эффектами выдвигались различные гипотезы.

Некоторые авторы (Jensen, Nakai, 1964) объясняли большую разницу в изотопном составе природных сульфидов и сульфатов тем, что при восстановлении ограниченного количества сульфата остаточный сульфат сильно обогащается изотопом  $S^{34}$ . Действительно, как было показано в главе I, для направленного процесса с ограниченным количеством вещества, разница в изотопном составе между выделившимся сероводородом и остаточным сульфатом может достигать 10%. Это подтверждается и лабораторными опытами по редукции ограниченного количества сульфата. Так, например, Накай и Иенсен (Nakai, Iensen, 1960) показали, что с уменьшением количества сульфата от 725,5 до 62,5 мг/л изотопный состав его изменялся от значений  $\delta S^{34} +20,2$  до  $+34,9$  ‰, соответственно. Интересно, что сероводород в конце опыта по изотопному составу был идентичен исходному сульфату. Н.А. Еременко и В.Л. Мехтиева (1961) и Джонс и Старки (Jones, Starkey, 1962) получали в конце опытов сероводород, обогащенный изотопом  $S^{34}$  по сравнению с первоначальным сульфатом (рис. 16).

В природных условиях подобный характер разделения изотопов можно наблюдать в тех объектах, где количество сульфатов в сфере деятельности бактерий ограничено. Примерами таких так называемых закрытых систем могут служить небольшие озера, пластовые воды и участки локального восстановления в пластах сульфатов. Для морских условий, когда редукция протекает на поверхности ила, система является открытой и для нее нельзя применить вышеописанное объяснение. Напомним, что разделение изотопов в закрытой системе может привести к большой разнице в изотопном составе конечных продуктов, но не первой порции образующегося вещества и исходного материала, например, редуцируемого сероводорода и сульфата.

Некоторые исследователи полагали, что высокое содержание изотопа  $S^{32}$  в биогенных сульфидах вызвано многоступенчатостью процесса редукции сульфата: сульфат восстанавливается до сульфида, который снова окисляется до вторичного сульфата и опять восстанавливается до сульфидной формы. Однако такое объяснение представляется неубедительным, поскольку в морских условиях, в отличие от ретификационной колонки, не происходит отделения восстановленной серы от окисленной. Поэтому при окислении сульфидов до сульфатов, последние смешиваются с остаточным сульфатом, и суммарная сера сульфата не будет показывать значительного обогащения изотопом  $S^{32}$  по сравнению с морским сульфатом.

Было высказано также предположение, что редукция протекает в несколько стадий с образованием промежуточных соединений и на каждой стадии происходит разделение изотопов (Monster, 1967). Кроуз с сотрудниками (Krouse et al., 1969) обнаружили в водах одного из термальных источников сульфит – промежуточный продукт восстановления сульфата, а также два вида сульфат-редуцирующих бактерий. Одни бактерии восстанавливали сульфат, другие – сульфит. Теоретические расчеты изотопного эффекта для многоступенчатых процессов показывают, однако, что максимальное разделение изотопов происходит при условии перехода в продукты реакции только небольшой доли начального вещества (Monster, 1967). В природных условиях это не всегда соблюдается.

Все вышесказанное позволяет сделать вывод об ответственности самих сульфат-редуцирующих бактерий за наблюдаемое в природе разделение изотопов серы, причем процесс фракционирования является одностадийным (Виноградов и др., 1962).

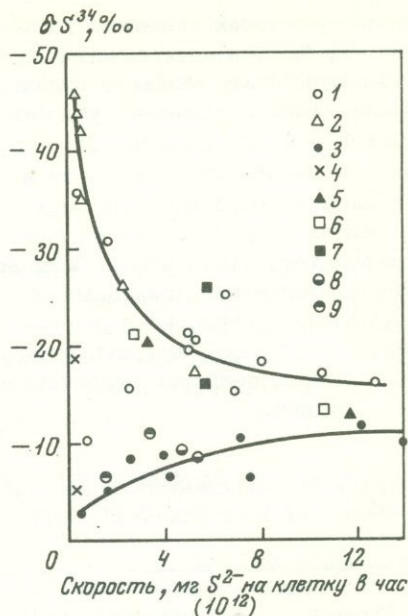
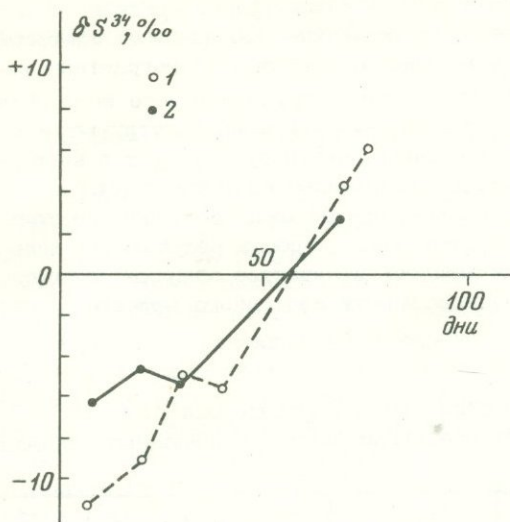
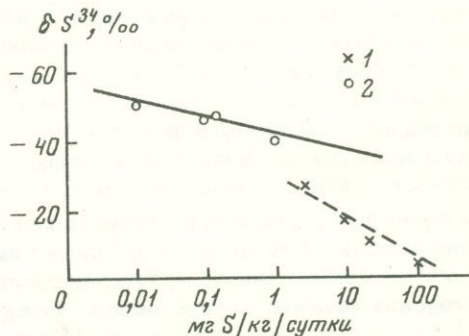


Рис. 16. Изменение изотопного состава  $H_2S$ , выделяемого в процессе микробной редукции сульфата (Еременко, Мехтиева, 1961)  
 1 - культура № 586; 2 - культура В

Рис. 17. Влияние скорости образования сероводорода (в молях  $H_2S$  в час на единицу клеточной популяции  $10^{12}$ ) на коэффициент разделения изотопов при бактериальной редукции сульфата *Desulfovibrio desulfuricans* (Kaplan, Rittenberg, 1964) температура  $10-45^\circ C$ ,  $0,06 M SO_4^{2-}$   
 1 - лактат; 2 - этанол; 3 - водород. Исключение: 4 - лактат, температура  $0^\circ C$ ; 5 - лактат +  $0,01 M SO_4^{2-}$ ; 6 - лактат +  $0,02 M SO_4^{2-}$ ; 7 - лактат +  $0,12 M SO_4^{2-}$ ; 8 - водород +  $0,02 M SO_4^{2-}$ ; 9 - водород +  $0,18 M SO_4^{2-}$

Как уже отмечалось, изотопный эффект возрастает с уменьшением скорости редукции. Каплан и Риттенберг (Kaplan, Rittenberg, 1964) провели опыты при очень небольшой скорости редукции, приходящейся на одну клетку и получили в отдельных случаях коэффициент разделения порядка 1,035-1,046, т.е. выделяющийся сероводород был обогащен изотопом  $S^{32}$  на  $35-46\text{‰}$  по сравнению с исходным сульфатом (рис. 17). Позже Кроуз и сотрудники (Krouse et al., 1968) получили изотопный эффект такой же величины при редукции сульфата.

Рис. 18. Зависимость обогащения сероводорода изотопом  $S^{32}$  от интенсивности сульфат-редукции  
 1 - лабораторные опыты;  
 2 - природные условия



В лабораторных условиях трудно проводить эксперименты с бактериями так, чтобы они были адаптированы к окружающей среде, а редукция шла замедленно. Вероятно, поэтому только в отдельных опытах, где концентрация организмов в растворе была наибольшей, удалось получить сероводород, обогащенный изотопом  $S^{32}$  до  $40^{\circ}/\infty$ . В природной же обстановке нередко создаются неблагоприятные условия для метаболизма бактерий из-за низких температур, небольшого количества потребляемого органического материала и т.д. Однако бактерии адаптируются к этим условиям и, хотя они не развиваются активно, редуцируя сульфат с небольшой скоростью, это приводит к значительному разделению изотопов серы.

При исследовании природных образцов в ряде случаев были получены не только изотопные данные, но и данные, характеризующие скорость редукции на килограмм ила в сутки. Хотя при этом не учитывалось количество микроорганизмов, можно, однако, получить представление о зависимости изотопного эффекта от скорости редукции.

Таблица 41. Зависимость содержания изотопа  $S^{32}$  в сероводороде от интенсивности бактериальной редукции в лабораторных опытах и природных условиях

Объект	Интенсивность образования $H_2S$ , мг/кг в сутки	$\delta S^{34}$ $H_2S$ , $^{\circ}/\infty$	Литературный источник
Лабораторный ферментатор	100	-4	Nakai, Jensen (1960)
То же	30	-10	То же
"	10	-17	"
"	2,4	-27	Jones, Starkey (1962)
Озеро Соленое	1*	-40	Grinenko (1967)
Санта Барбара	0,1	-4,7	Kaplan et al (1963)
Черное море	0,15**	-4,7	Виноградов и др. (1962)
"	0,1**	-4,6	То же
"	0,01**	-50	"

\* М.В. Иванов (1964) \*\* Ю.И. Сорокин (1962).

В табл. 41 собраны данные разных авторов по зависимости изотопного эффекта от скорости бактериальной редукции, пересчитанной на интенсивность выделения сероводорода из килограмма среды, в которой развивались бактерии. Интенсивность редукции сульфатов в большинстве природных образцов в несколько раз меньше, чем в лабораторных опытах. Это как будто бы может являться причиной более значительного фракционирования изотопов в природных условиях. Однако, как видно из рис. 18, возрастание интенсивности редукции в лабораторных опытах на порядок приводит к уменьшению изотопного эффекта на  $10^{\circ}/\infty$ , в то время как в природных образцах такое же увеличение интенсивности редукции понижает изотопный эффект всего на  $5^{\circ}/\infty$ . Это кажущееся противоречие легко объяснимо. В природной обстановке при улучшении условий жизнедеятельности бактерий увеличивается их популяция, вследствие чего интенсивность выделения сероводорода, приходящаяся на одну клетку, возрастает в меньшей степени, чем при учете только количества ила. На основании результатов анализа природных образцов можно заключить, что и при интенсивности образования сероводорода в морских условиях порядка 100 мг серы на килограмм ила в сутки он будет обогащен изотопом  $S^{32}$  не менее чем на  $30^{\circ}/\infty$  по сравнению с исходным сульфатом.

В морских осадках интенсивность сульфат-редукции составляет обычно менее 10 мг S на килограмм ила в сутки (Иванов, 1964). Вероятно, поэтому, когда редукция сульфатов происходит на поверхности ила, т.е. имеется практически неограниченное количество сульфата в сфере деятельности бактерий, восстановлен-

ные соединения биогенного происхождения показывают высокое содержание легкого изотопа серы. Исходя из анализа результатов природных образцов, можно считать, что однократный процесс бактериальной редукции сульфата может привести к фракционированию изотопов серы с коэффициентом разделения до 1,06.

### Механизм разделения изотопов при бактериальной редукции

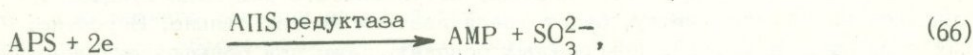
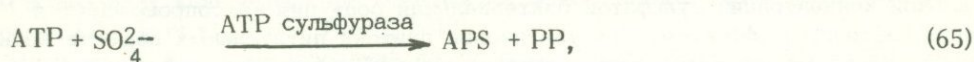
Какова же причина различия изотопного эффекта при чисто химическом и микробиологическом восстановлении сульфатов? Это объясняется, по-видимому, многоступенчатостью редукции сульфата бактериями и участием на каждой стадии энзимов, что может привести не только к протеканию однонаправленных реакций, но и к установлению изотопных равновесий. Поэтому фракционирование изотопов при бактериальной редукции будет определяться не только механизмом восстановления, но и скоростью его на разных стадиях.

Процесс редукции с участием бактерий можно подразделить на три основные этапа: 1) ассимиляция сульфата клеткой, 2) восстановление сульфата в клетке и 3) вывод сероводорода из клетки.

Каплан и Риттенберг (Kaplan, Rittenberg, 1964) показали, что при ассимиляции сульфата некоторыми организмами максимальное обогащение изотопом  $S^{32}$  не превышает 2,8%. Эта величина значительно меньше коэффициента разделения при диффузии иона сульфата, который равен 1,01 т.е.  $10^0/100$ . Возможно, также, что в процессе диффузии участвуют не просто ионы сульфата, но и гидратированные ионы, в связи с чем коэффициент разделения будет гораздо ниже.

При интенсивном восстановлении сульфата коэффициент разделения понижается до 1,00. Отсюда следует вывод об отсутствии заметного изотопного эффекта на первом этапе проникновения сульфата в клетку. Между внутриклеточным сульфатом бактерий и сульфатом среды должен происходить быстрый обмен. В ином случае нельзя объяснить наблюдаемое разделение изотопов. Действительно, поскольку количество внутриклеточного сульфата весьма невелико, при длительной деятельности клетки микроорганизма он сильно обогатится изотопом  $S^{34}$ , поэтому редуцируемый сероводород будет иметь такой же изотопный состав серы, что и сульфат, проникающий в клетку.

Детали внутриклеточного механизма редукции сульфата известны лишь в общих чертах. Пек (Peck, 1962) установил первые ступени этого механизма:

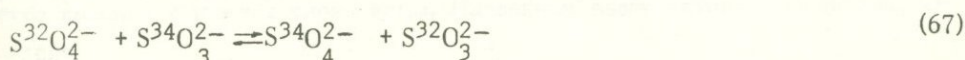


где АТФ - аденазин трифосфат, АПС - аденазин-5-фосфорсульфат, АМФ - аденазин монофосфат, РР - пирофосфат.

Равновесие 59 сильно сдвинуто влево, и, чтобы реакция шла, необходима пирофосфаза (Kaplan, Rittenberg, 1964). На первой ступени не происходит разрыва связи S - O, поэтому изотопный эффект должен быть незначительным. Константа равновесия реакции 60 не определена, но известно, что эта реакция обратима (Peck, 1961). Пек привел также доказательство существования свободного сульфита в качестве промежуточного соединения.

Механизм редукции сульфита в бактериальных клетках специально не изучался. Установлено только, что в этом процессе участвуют гидрогеназа, цитохром  $C_3$  и сульфитная редуктаза (Peck, 1962).

Если бы редукция сульфата до сульфита контролировалась лишь разрывом связи S - O, то изотопный эффект не превышал бы 22<sup>0</sup>/100, как и при химическом восстановлении сульфата. Однако если в клетке создаются условия, когда медленной ступенью является редукция сульфита, то при быстром изотопном обмене в реакциях 65 и 66 может установиться изотопное равновесие:



с константой равновесия, равной 1,024 при 25°C (Sakai, 1957). Существование подобного обмена в присутствии покоящихся клеток *D. desulphuricans* доказано лабораторными экспериментами (Ford, 1960). Известно, что кинетический изотопный эффект при редукции сульфита вызывает обогащение продуктов реакции изотопом  $S^{32}$  до 25‰ (Harrison, Thode, 1957). Таким образом, наложение двух эффектов — изотопного равновесия между сульфатом и сульфитом и направленная редукция сульфита — должны приводить к разделению на 49‰. Возможно, также, что редукция сульфита сопровождается не только направленным, но и равновесным эффектом.

Хотя степень обратимости реакции восстановления сульфита неизвестна, в пользу ее свидетельствует тот факт, что в этом процессе участвуют те же ферменты, что и при редукции сульфата. Кроме того, эксперименты по бактериальному восстановлению сульфитов показали гораздо больший изотопный эффект, чем тот, который бы был только за счет однонаправленной реакции восстановления. При определенных условиях наиболее медленным этапом может быть одна из последних ступеней восстановления окисленной формы серы до сульфида. При быстром установлении изотопного обмена на промежуточных этапах суммарный изотопный эффект должен быть почти таким же, как если бы изотопное равновесие существовало непосредственно между  $SO_4^{2-}$  и  $H_2S$ , константа равновесия которого равна 1,077.

Возможно, что скорость установления изотопного равновесия на промежуточных этапах зависит от количества ферментов, участвующих в восстановлении, а оно в свою очередь зависит от концентрации и типа донора электронов.

Таким образом, сочетание термодинамического изотопного эффекта и кинетического, проявляющихся на стадиях, предшествующих стадии, лимитирующей скорость редукции, и на самой этой стадии приводит к увеличению суммарного разделения изотопов. Чем более поздней является ступень, контролирующая процесс восстановления, и чем медленнее протекает на ней реакция по сравнению с предыдущими этапами, тем больше ожидаемое разделение изотопов. Для осуществления этого условия необходимо, чтобы сам процесс редукции происходил очень медленно. Это имеет место при недостатке органического вещества и водорода в сфере деятельности бактерий. При избытке питания скорость редукции возрастает быстрее скорости установления изотопных равновесий на промежуточных этапах, в связи с чем изотопный эффект понижается. При очень большой скорости редукции весь сульфат, проникающий в клетку, восстанавливается, и разделения изотопов не происходит. Такие случаи наблюдались в лабораторных экспериментах.

В природных условиях, по-видимому, не создается таких ситуаций, когда при нормальной концентрации сульфатов бактериальная редукция не сопровождается большим изотопным эффектом. При увеличении притока питательных веществ количество бактерий может возрасти, поэтому интенсивность редукции сульфата, приходящаяся на каждую клетку, будет увеличиваться не так сильно. Вероятно, поэтому в лиманах и морских прибрежных осадках, даже при большой интенсивности образования сероводорода, сера его обогащена изотопом  $S^{32}$  на 40‰ и более по сравнению с морским сульфатом.

## Общие сведения

Геохимия изотопов серы в морских осадках неразрывно связана с биогенными процессами и, в частности, с бактериальной редукией сульфатов, протекающей в воде и иле донных отложений. Действительно, сероводород, образующийся в илах водоемов, дает начало целому ряду восстановленных соединений серы, главными из которых являются пирит, гидротроилит, свободная сера, сера органического вещества. Теоретическая схема превращений соединений серы в морских осадках впервые была обоснована Э.А. Остроумовым (1953). В последующих работах Э.А. Остроумов (1957, 1961) и И.И. Волков (1959, 1964) детально изучили взаимосвязь различных соединений серы в поверхностном слое и в вертикальном разрезе на примере осадков Черного моря.

Наряду с восстановлением сульфатов до сероводорода в осадках происходят процессы, приводящие к образованию свободной серы, а в ряде случаев и тиосульфата. Взаимодействие сероводорода с подвижными формами закисного железа приводит к образованию сернистого железа, так называемого гидротроилита. При реакции последнего со свободной серой возникает дисульфид железа (пирит, марказит). Скорость реакции пиритизации определяется количеством свободной серы и наличием тиосульфата, являющегося "переносчиком" серы. При малой интенсивности образования сероводорода взаимодействие его с подвижными формами железа преобладает над микробиологическим окислением. Вследствие недостатка свободной серы пиритизация замедляется, и главной формой серы в осадках является гидротроилит. При интенсивном образовании сероводорода окисление его до свободной серы преобладает над процессом образования гидротроилита. При избытке серы пиритизация протекает быстро в самом верхнем слое осадков, поэтому в этом случае основной формой соединений серы является пирит.

Первые работы по изучению вариаций изотопов серы в природных объектах показали, что максимальное разделение изотопов наблюдается в биогенных образцах. Еще в 1949 г. Тод с сотрудниками обнаружили конкреции пирита, обогащенные до 25% изотопом  $S^{32}$  по сравнению с метеоритной серой, причем в пределах конкреции сера показывала значительные вариации изотопного состава (Thode et al., 1949; Thode, 1949).

Исторический ход исследований по геохимии изотопов серы развивался так, что до последнего времени еще ведутся споры о механизме фракционирования изотопов серы, обеспечивающем такое большое обогащение осадочных сульфидов изотопом  $S^{32}$ . Однако этот вопрос значительно прояснился после исследования распределения изотопов серы в современных водоемах.

## Биогенный сероводород в водоемах

В настоящее время известен ряд водоемов, в которых возникает сероводородное заражение. Наиболее значительно оно проявлено в Черном море. "Явления, аналогичные Черному морю, повторялись в другие геологические периоды и сейчас проявляются в месторождениях сернистых металлов" (Вернадский, 1940).

Исследованиями Н.Д. Зелинского и Е.М. Брусиловского (1893), позже Исатченко (Issatchenko, 1924) была доказана микробиологическая природа сероводорода Черного моря. П.Т. Данильченко и Н.И. Чигирин (1926), изучив зависимость между содержанием сульфатов по глубине и концентрацией сероводорода, пришли к выводу, что увеличение последней с глубиной и уменьшение сульфатно-хлорного коэффициента связано с микробиологической редукией сульфата. Этот вывод подтверждается также увеличением содержания карбонатов и уменьшением количества кальция в нижних слоях воды. Названные выше авторы подсчитали, что

за счет минерализации серусодержащих белковых соединений могло образоваться только 0,4–0,6% общего количества сероводорода.

Большинство геохимиков также считают, что сероводород в Черном море образовался в результате бактериальной редукции сульфатов придонных слоев воды и иловых отложений (Бруевич, 1953; Скопинцев, Губин, 1955; Добржанская, 1960). Несколько иных взглядов придерживается А.Е. Крисс (1959). Микробиологическое исследование воды и грунта, проведенное им, показало, что на поверхности ила имеются организмы, вызывающие превращение органической серы (серы белка) в сероводород, причем их количество не уступает количеству сульфат-редуцирующих микроорганизмов. На основании этих данных А.Е. Крисс пришел к выводу, что за образование сероводорода ответственны два процесса, а именно, анаэробное разложение серусодержащего органического вещества и микробиологическое восстановление сульфатов. Наряду с образованием сероводорода в толще воды и ила интенсивно протекают процессы его окисления. Некоторое уменьшение содержания сероводорода в придонной воде по сравнению с вышележащими слоями А.Е. Крисс объясняет окислением его тионовыми бактериями, в большом количестве населяющими поверхностный ил. Основная масса микроорганизмов сероводородной зоны представлена тионовыми бактериями. Максимальная активность их отмечается на глубине 200–300 м. Ниже 300 м активность и число микроорганизмов убывают, а глубже 700 м активность тионовых бактерий не проявляется до самого дна. В верхнем слое ила они появляются вновь, но в большинстве случаев находятся на больших глубинах в латентном состоянии.

Общее число бактерий и их активность максимальны в грунтах, расположенных ближе к поверхности, где окислительно-восстановительный потенциал выше 150 мв. Глубоководные илы с континентального склона так же богаты анаэробными микроорганизмами, как и прибрежные. Несмотря на значительное скопление бактерий в глубоководном сероводородном иле, их активность здесь чрезвычайно низка (Сорокин, 1962).

Распределение сероводорода в толще воды видно из рис. 19. Как показал Б.А. Скопинцев (1953), концентрация сероводорода в воде за последние 25 лет не изменилась. Некоторые колебания содержания его на одной и той же глубине в определенном участке моря связаны с локальными условиями образования.

Изотопный состав серы сульфатов и сероводорода в воде Черного моря, определенный А.П. Виноградовым, В.А. Гриненко и В.И. Устиновым (1962), приведен в табл. 42. Из этой таблицы видно, что сульфат черноморской воды довольно однороден по изотопному составу, который не изменяется с глубиной, причем среднее значение  $\delta S^{34} = +19,4\text{‰}$  близко к океаническому. Некоторое обеднение поверхностной воды изотопом  $S^{34}$ , вероятно, объясняется примесью сульфата речных вод.

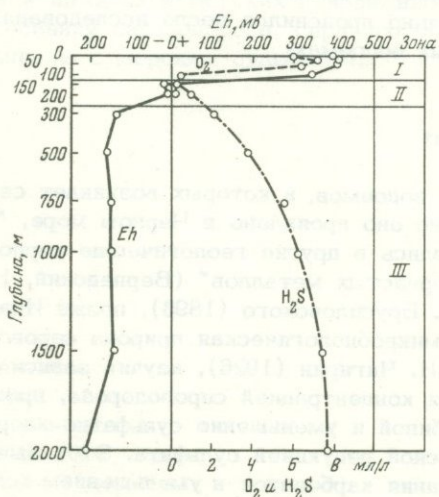
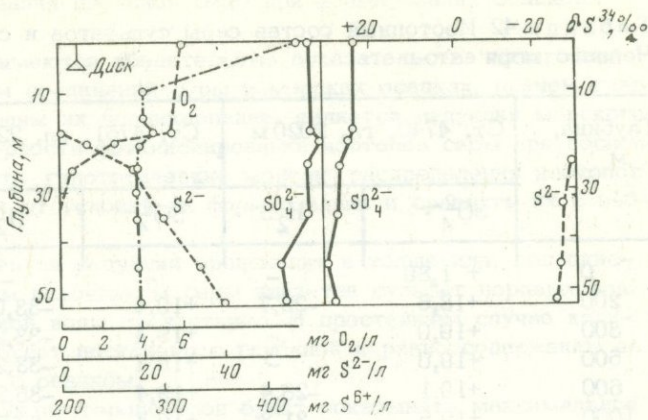


Рис. 19. Распределение в воде Черного моря окислительно-восстановительного потенциала, растворенного кислорода и сероводорода (Скопинцев, 1958)

Рис. 20. Гидрохимические данные и изотопный состав сульфидной и сульфатной серы оз. Грин, Нью-Йорк (Deevey, Nakai, 1962)



Сероводород при значительной дисперсии величин  $S^{34}$  существенно обогащен легким изотопом  $S^{32}$ . Изотопный состав серы его по вертикальному разрезу на одной и той же станции довольно однороден, причем поверхностные и придонные слои воды обогащены этим изотопом в меньшей степени.

Высокое содержание изотопа  $S^{32}$  в сероводороде свидетельствует о том, что основная масса его не могла образоваться при гнилостном распаде белка. Как отмечалось выше, при растительном метаболизме сульфатов не происходит фракционирования изотопов серы, поэтому изотопный состав ее в морских организмах и сульфатах аналогичен. Белок органического вещества отмершего планктона по мере опускания на дно подвергается гнилостному распаду. В осадки глубоководной части Черного моря попадает очень незначительная часть серы белка. Присутствие здесь серы, связанной с органическим веществом, обусловлено вторичным процессом присоединения свободной серы к нему (Остроумов, 1953). Этот вывод, как будет показано ниже, подтверждается данными по изотопному составу восстановленных соединений серы в осадках. Если распад белка происходит в воде почти полностью, выделяющийся при этом сероводород должен иметь серу, аналогичную морскому сульфату. Если бы процесс гнилостного распада белка был ответствен за образование значительного количества сероводорода, то изотопный состав серы последнего существенно бы не отличался от морского сульфата.

Выше указывалось, что окисление сероводорода до серы и сульфата тионовыми бактериями приводит к весьма незначительному обогащению образующихся продуктов изотопом  $S^{32}$ . Следовательно, при неполном окислении остаточный сероводород должен быть несколько обогащен изотопом  $S^{34}$ . Поскольку сероводород в придонной воде и в поверхностном слое, где он, возможно, фотохимически окисляется, в меньшей степени обогащен изотопом  $S^{32}$  по сравнению с сероводородом среднего слоя, можно полагать, что максимальный изотопный эффект обусловлен не процессами окисления этого газа.

На основании вышесказанного можно утверждать, что только бактериальная редукция сульфата и бактериальное окисление сероводорода ответственны за наблюдаемое разделение изотопов серы.

Некоторое различие в обогащении сероводорода изотопом  $S^{32}$  на разных глубинах и участках Черного моря коррелирует с интенсивностью редукции сульфатов, причем чем она меньше, тем значительнее фракционирование изотопов. Скорость процесса редукции зависит не столько от количества, сколько от характера органического вещества. В соответствии с течениями, существующими в Черном море, наиболее интенсивное поступление органического вещества происходит в периферических частях моря, (Страхов, 1947). Из данных Э.А. Остроумова и др. (1961) по содержанию сероводорода в поверхностном слое ила следует, что в районе станций 4740 и 4751 интенсивность его образования больше, чем на станциях 4754 и 4745. В последнем случае сероводород имеет большее содержание изотопа  $S^{32}$ . В верхнем слое и в придонной воде, где по микробиологическим данным

Таблица 42 Изотопный состав серы сульфатов и сероводорода в воде Черного моря

Глубина, м	Ст. 4740, гл. 2020 м		Ст. 4751, гл. 2210 м		Ст. 4745, гл. 1704 м	Ст. 4754, гл. 1100 м
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S
0	+ 1,89	-	-	-	-	-
200	+18,6	-23,7	+19,4	-33,0	-	-
300	+19,0	-	+19,4	-33,2	-	-
500	+19,0	-	+19,4	-33,2	-	-
500	+19,1	-28,4	+19,4	-35,2	-35,0	-32,9
1000	+19,5	-31,3	+19,4	-32,7	-35,1	-36,1
1100	-	-	-	-	-	-31,4
1500	+19,5	-30,9	-	-	-35,4	-
1650	-	-	-	-	-30,7	-
2000	+19,1	-27,1	-	-	-	-
2200	-	-	+19,4	-30,9	-	-

бактериальная редукция и окисление происходят наиболее интенсивно, сероводород показывает меньшее обогащение изотопом S<sup>32</sup>, чем из промежуточных горизонтов.

Таким образом, можно констатировать, что образующийся при бактериальной редукции сульфатов сероводород может быть обогащен легким изотопом серы на 55-80% по сравнению с морским сульфатом. Этот вывод подтверждается данными, полученными для озера Грин, Нью-Йорк (Deevey, Nakai, 1962; Deevey et al., 1963), а результаты показаны на рис. 20. В этом соленом озере на глубине более 25 м образуется сероводород. Его образование связывается с редукцией сульфата, так как содержание последнего уменьшается с глубиной и он в большей степени обогащается изотопом S<sup>34</sup>. В озеро поступает вода, содержащая 296 мг/л сульфатной серы со значением δS<sup>34</sup> = +24,7‰. В самом озере концентрация сульфатной серы повышается до 441 мг/л, в иле серого цвета серы не содержится. Образующийся при редукции сероводород, обогащенный изотопом S<sup>34</sup>, мог диффундировать в верхние слои и, окисляясь там до сульфата вносить в него изотопно легкую серу. Подобным механизмом можно объяснить накопление в нижних слоях озера серы, обогащенной изотопом S<sup>34</sup> по сравнению с верхними слоями. Однако наблюдаемое разделение изотопов между сульфатом и сероводородом, составляющее 57,5‰, может быть связано только с процессами восстановления.

Возникает вопрос: почему в лабораторных экспериментах по бактериальной редукции сульфата не удается получить такого же разделения изотопов серы, как и в природных условиях? На основании сопоставления опубликованных данных создается впечатление, что максимальный изотопный эффект обеспечивается, когда интенсивность процесса восстановления, приходящаяся на одну клетку бактерий, является незначительной. При этом, по-видимому, важное значение имеют постоянство среды и физиологическое состояние бактерий. В лабораторных опытах редукция протекает быстро, при условиях, не стабильных для бактерий.

Возможно, что в природных условиях редукция сульфата происходит в несколько ступеней с участием ряда различных микроорганизмов. Например, на первом этапе образуется сульфит с коэффициентом разделения около 1,03, который затем частично восстанавливается до сероводорода с таким же коэффициентом разделения. В этом случае суммарный изотопный эффект удваивается и будет соответствовать наблюдаемому в природных условиях. Однако трудно представить, что только небольшая часть сульфитов восстанавливается.

Основываясь на ряде экспериментов по редукции сульфатов и сульфитов чистыми культурами бактерий, когда коэффициент разделения составлял около 1,05, можно полагать, что и в природных условиях максимальное разделение с коэффициентом 1,0575 является результатом одностадийного микробиологического восстановления сульфатов.

В настоящее время имеются убедительные доказательства аутигенной природы восстановленных форм соединений серы в морских осадках, причем главным процессом, обуславливающим их возникновение, является редукция морского сульфата. Поскольку закономерности фракционирования изотопов серы при последней известны, можно построить гипотетические модели распределения изотопов серы в осадках в зависимости от условий их формирования и сравнить их с наблюдаемыми в природе.

1. Предположим, что медленная редукция происходит в толще ила, под окисленным слоем, и единственным источником серы является сульфат поровых вод, причем диффузия его из морской воды отсутствует. В простейшем случае количество общей серы в осадке будет постоянно с глубиной и равно содержанию ее в поровой воде, захороненной с осадком.

Возникающий в начале редукции сероводород будет показывать максимальное обогащение изотопом  $S^{32}$  по сравнению с морским сульфатом. Из него образуется сульфид и свободная сера, а затем и пирит. По мере протекания редукции, т.е. с глубиной осадка, количество сульфата будет уменьшаться и он все больше будет обогащаться изотопом  $S^{34}$ . Выделяющийся сероводород будет показывать более высокие значения  $\delta S^{34}$ , поэтому сера, находящегося в осадках пирита будет приближаться по изотопному составу к сере морского сульфата.

2. Медленная редукция происходит под тонким слоем (1-3 см) окисленного ила. Соли иловой воды верхнего слоя осадка обмениваются компонентами с придонной водой. Обмен происходит, конечно, не за счет диффузии, поскольку при этом идет направленное движение молекул в сторону их меньшей концентрации. В природных условиях может возникнуть своеобразный "насос", то нагнетающий, то откачивающий воду из поверхностного слоя осадка. Такая "насосная система" может быть вызвана изменением атмосферного давления, приливами и отливами и пр. Поскольку в сфере деятельности бактерий будет большее количество сульфата, при очень медленной редукции образуется изотопно легкий пирит, а сульфат, обогащенный изотопом  $S^{34}$ , вынесется из иловых вод в придонный слой. Таким образом, создаются почти нормальные условия для максимального разделения изотопов при редукции сульфата, поэтому в осадке должно наблюдаться небольшое количество пирита, обогащенного изотопом  $S^{32}$  до 30%/оо. При большой интенсивности редукции сульфатов вывод изотопно тяжелого сульфата будет отставать от его накопления. Поэтому с увеличением содержания в осадке восстановленных форм серы она должна содержать меньше изотопа  $S^{32}$ .

3. Редукция происходит под окисленным слоем, но более интенсивно, чем в предыдущих случаях, т.е. имеется приток сульфата из морской воды. При значительной толщине окисленного слоя сульфат поступает в толщу ила диффузионным путем. При этом процессе, как известно, происходит фракционирование изотопов с коэффициентом разделения, пропорциональным корню квадратному из отношения масс диффундирующих ионов. Для сульфата он равен 1,01, т.е.  $\delta S^{34}$  диффундирующего сульфата составит +10%/оо. Вероятно, что сульфаты диффундируют не в свободном виде, а в гидратированном, поэтому их сера по изотопному составу будет близка к морскому сульфату. Восстановленные соединения серы должны показать небольшое обогащение изотопом  $S^{32}$  в самом верхнем слое, где они только возникают, а с глубиной становиться более "тяжелыми"; при полном восстановлении сульфата в толще осадка - иметь серу, близкую по изотопному составу к морскому сульфату.

4. Редукция происходит интенсивно на поверхности ила, в пелагене. В сфере деятельности бактерий находится неограниченное количество сульфата, т.е. система по отношению к нему является открытой. В этом случае можно ожидать максимального обогащения изотопом  $S^{32}$  образующегося сероводорода и продуктов его превращения. Содержание этого изотопа будет в небольшой степени зависеть от количества восстановленных соединений серы, последнее же определяется количеством и качеством поступающего в осадки органического вещества.

По мере захоронения верхнего слоя осадка к продуктам восстановления на поверхности ила прибавляются продукты восстановления сульфата иловой воды. По

мере увеличения глубины восстановления сульфата эта добавка будет несколько понижать содержание изотопа  $S^{32}$  в суммарной сере восстановленных ее соединений, что в первую очередь отразится на изотопном составе сероводорода и гидротроилита. Изменение величины  $\delta S^{34}$  зависит от доли сульфатной серы, поступающей в осадок. Так, например, если на поверхности осадка образуется около 1% восстановленных соединений серы от веса осадка с  $\delta S^{34} = -30\text{‰}$ , то добавка к ним на глубине 0,1% серы с величиной  $\delta S^{34} = +20,0\text{‰}$  приведет к увеличению значения  $\delta S^{34}$  суммарной серы восстановленных форм до  $-25,0\text{‰}$ . Если же в толще осадка редуцируется не только сульфат иловой воды, но и поступающий сюда при диффузии, то величина  $\delta S^{34}$  будет еще больше. Но поскольку редукция наиболее интенсивно происходит при участии свежего органического вещества, т.е. на поверхности ила, то доля серы восстановленных форм, образующихся в иле за счет редукции илового сульфата, не должна превышать ту, которая возникает на поверхности ила. Вероятно, только при быстрой скорости осадконакопления эти доли соизмеримы по величине, и тогда значение  $\delta S^{34}$  для серы осадка может повыситься примерно до  $-5,0\text{‰}$ .

В природных условиях обстановка бывает гораздо сложнее, поскольку окислительно-восстановительные условия на морском дне чрезвычайно изменчивы. Поэтому содержание и изотопный состав серы, входящий в состав соединений, производных от сероводорода, с глубиной меняются незакономерно. Несомненно, однако, что данные, характеризующие количество и изотопный состав серы, отражают условия осадконакопления: аэрацию придонной воды, скорость седиментации и интенсивность сульфатредукции.

Применим предложенные схемы к объяснению вариаций изотопного состава серы в морских осадках.

#### Поверхностные осадки сероводородных участков бассейна

Наиболее детально вариации изотопного состава серы в осадках из бассейнов с сероводородным заражением изучены А.П. Виноградовым, В.А. Гриненко и В.И. Устиновым (1962) на примере Черного моря. Места отбора проб для анализа показаны на рис. 21. Эти данные и опубликованные результаты других исследователей приведены в табл. 43. Отмечается высокое содержание в илах серы восстановленных форм, главным компонентом которых является пирит. Мощный, до 2000 м сероводородный слой воды в Черном море оказывает существенное влияние на содержание разных форм соединений серы в донных осадках, поскольку из него выпадают продукты превращения сероводорода — гидротроилит, свободная сера и сера органического вещества (Остроумов и др., 1961). Несмотря на небольшое содержание углерода в некоторых осадках и небольшую скорость микробиологического восстановления сульфатов, суммарное количество восстановленных форм соединений серы здесь оказывается весьма значительным ввиду выпадения их из водной толщи в халистатических зонах моря при циклонических течениях.

Но и в осадках бассейна Санта Барбара и лимана Ньюпорт, где сероводород присутствует только в иловой воде, количество восстановленных форм серы превышает 0,6%. На основании имеющихся данных можно полагать, что в бассейнах с анаэробными условиями в придонной воде в поверхностном слое осадка накапливается не менее 0,5% серы восстановленных форм, даже если содержание углерода не более 1,5%. Все восстановленные формы соединений серы из анаэробных участков бассейнов значительно обогащены изотопом  $S^{32}$ : значения  $\delta S^{34}$  в них изменяются от  $-16,2$  до  $-33,7\text{‰}$ . В каждой отдельной пробе ила различные восстановленные соединения серы имеют близкий изотопный состав. Можно отметить, однако, меньшее содержание изотопа  $\delta S^{34}$  в сере органического вещества. Различия в изотопном составе соединений, отобранных с разных станций, обусловлены локальными условиями образования сероводорода и его производных. Для подтверждения этого положения сопоставим изотопные данные с содержанием сульфатов и тиосульфатов. Количество первых указывает на интенсивность процесса восстановления, вторых — интенсивность окисления. Так, в иле на станции 4751

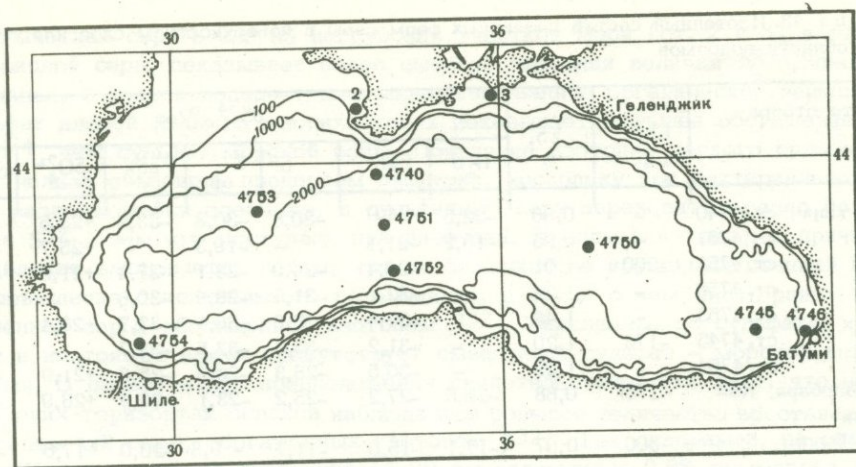


Рис. 21. Схема расположения станций, на которых отобраны пробы для исследований изотопного состава серы в Черном море

сульфатной серы меньше (0,064%), а тиосульфатной больше (15,87 мг/л), чем в иле на станции 4740—0,073% и 6,94 мг/л, соответственно (Остроумов, Волков, устное сообщение). Величины значений  $\delta S^{34}$  суммы восстановленных форм соединений серы на первой станции меньше, чем на второй. Восстановленные формы соединений серы в иле из районов небольшой интенсивности бактериальных процессов (ст. 4753, 4750, 4745) содержат больше изотопа  $S^{32}$ , чем те же соединения серы в иле, где интенсивность бактериальной редукции выше.

Однородный изотопный состав восстановленных форм соединений серы в пробах ила, а именно, пирита, гидротроилита, органической и свободной серы, и сходство его с составом серы сероводорода из придонной воды подтверждается выводом о том, что все эти соединения имеют общий источник серы, которым является сероводород. Отсутствие закономерного обогащения тем или иным изотопом какой-либо из восстановленных форм (за исключением  $Sorg$ ) указывает на то, что процессы окисления сероводорода до свободной серы, взаимодействие его с закисным железом с образованием гидротроилита и пирита не приводят к заметному разделению изотопов. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что только бактериальная редукция сульфатов ответственна за максимальное обогащение сероводорода изотопом  $S^{32}$ .

Меньшее содержание изотопа  $S^{32}$  в сероводороде из иловой воды (см. ст. 4751 и 4740) по сравнению с другими восстановленными соединениями серы объясняется тем, что пирит, гидротроилит, свободная и органическая сера образуются в очень тонком поверхностном слое ила при неограниченном притоке сульфата. Несколько глубже, в толще ила, идет более полная редукция сульфатов, причем не наблюдается заметного обмена между сульфатами иловой и морской воды (Остроумов, 1953; Шишкина, 1959; Nissenbaum et al., 1972). Сероводород, образующийся здесь из ограниченного количества сульфата, будет показывать меньшее обогащение изотопом  $S^{32}$  по сравнению с таковым в придонной воде. Некоторые отличия изотопного состава серы гидротроилита (ст. 4740) и свободной серы (ст. 4752 и 5753) от пирита связано с тем, что последний образуется преимущественно в поверхностном слое осадка, а первые — производные от сероводорода — в толще ила. Подобная тенденция проявляется наиболее отчетливо при рассмотрении характера вариаций изотопного состава серы в нижних слоях осадка.

Перейдем к рассмотрению серы, связанной с органическим веществом. Вопрос о происхождении ее имеет важное значение, поскольку многие исследователи считают, что первоначальным материалом нефти было органическое вещество морских осадков. Для выяснения происхождения нефти немаловажно знать причины, вызывающие вариации изотопного состава серы органического вещества в морских отложениях.

Таблица 43. Изотопный состав различных форм серы в поверхностном слое ила сероводородной области водоемов

Место отбора	Eh, мВ	ΣS, %	δS <sup>34</sup> , ‰						
			H <sub>2</sub> S	FeS	S <sup>0</sup>	S <sub>opr</sub>	FeS <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S ΣH <sub>2</sub> S
Черное море, ст. 4740	-	0,96	-22,5	-24,0	-30,8	-30,8	-33,2	+23,5	-32,6
" ст. 4751	-	0,95	-16,2	-21,1	-	-19,3	-	+25,7	-19,3
" ст. 4752	-200	1,01	-	-29,4	-24,9	-28,1	-27,4	+21,0	-27,5
" ст. 4750	-	1,24	-	-32,1	-31,3	-28,9	-30,6	-	-30,5
" ст. 4753	-	1,46	-	-27,4	-25,9	-30,1	-33,7	+20,4	-32,5
" ст. 4745	-176	1,20	-	-31,2	-35,3	-33,5	-33,7	-	-33,5
" ст. 4754	-	1,25	-	-30,5	-28,3	-23,9	-26,3	+21,9	-27,0
Санта Барбара, Калифорния	-170	0,68	-26,5	-27,2	-25,2	-23,1	-26,6	+26,9	-24,5
Лиман Ньюпорт, "	-300	0,97	-17,1	-15,0	-11,7	-9,8	-20,0	+17,0	-19,7

Если в осадках органическая сера входит в состав белка, то изотопный состав ее должен быть близок к морскому сульфату. Если же она - продукт превращения сероводорода, тогда изотопный состав ее не будет значительно отличаться от состава свободной серы. Органическая сера показывает значительное обогащение изотопом S<sup>32</sup> и существенные вариации валичин δS<sup>34</sup> (до 15‰) от одной пробы ила к другой. В то же время в пределах одной и той же пробы она близка по изотопному составу с другими восстановленными соединениями серы. Это свидетельствует о том, что в иловых отложениях глубоководных областей моря сера органического вещества является продуктом превращения биогенного сероводорода и не имеет отношения к белковым соединениям, поэтому изменения изотопного состава ее определяются теми же причинами, что и для элементарной серы. Это объясняется полным разложением белковых соединений по мере прохождения их через толщу воды, причем чем дольше они опускаются на дно, тем полнее минерализуются. В осадках неглубоких водоемов, вероятно, присутствует некоторое количество неразложившейся серы белка. Таким образом, поверхностный слой осадков из анаэробных бассейнов характеризуется большим содержанием суммы восстановленных форм соединений серы, которая обогащена изотопом S<sup>32</sup> более чем на 16‰.

#### Поверхностные осадки аэрируемых участков бассейна

В хорошо аэрируемых бассейнах поверхностный слой ила окислен. Однако отмечаются случаи, когда величина Eh ила отрицательна, но в придонной воде присутствует кислород. Это переходный тип осадков от анаэробных условий к аэрируемым бассейнам. Содержание и изотопный состав серы в поверхностных осадках приведен в табл. 44.

Как видно из таблицы, содержание серы в поверхностных пробах, даже при большом количестве в них органического углерода, в несколько раз ниже, чем в осадках из анаэробных зон бассейнов, что свидетельствует о медленной редукции сульфатов. Казалось бы, что в таких условиях фракционирование изотопов должно быть максимальным. Но в отличие от сероводородной зоны сульфаты редуцируются здесь в толще ила под окисленным слоем, где количество их ограничено содержанием в иловой воде. Поэтому сера восстановленных соединений, даже при небольшом ее содержании, здесь меньше обогащена изотопом S<sup>32</sup>, чем сера тех же соединений в анаэробных условиях. При интенсивной редукции сульфатов под слоем окисленного ила, когда полностью восстанавливается не только сульфат иловой воды, но и поступающий в осадок при диффузии, количество восстановленных форм соединений серы может быть значительным. В этом случае логично ожидать, что изотопный состав их серы будет близок к составу сульфата морской воды.

Органическая сера в иле из неглубоких участков моря (ст. 2 и 3) в отличие от сульфидной серы показывает более высокие значения величин  $\delta S^{34}$ . Здесь, как и в лиманах, в осадок попадает малоинерализованное органическое вещество.

Сульфат иловой воды во многих пробах показывает меньшее обогащение изотопом  $S^{34}$ , чем сульфат морской воды. Появление изотопно легкого сульфата в осадках нельзя объяснить процессом диффузии, поскольку при бактериальной редукции, развивающейся здесь же, в сульфидную серу переходит гораздо больше изотопа  $S^{32}$ , чем его поступает при диффузии. Представляется, что причина этого явления заключается в том, что на большинстве изученных станций произошло повышение окислительного потенциала, в связи с чем часть ранее восстановленной серы, обогащенной изотопом  $S^{32}$ , окислилась до сульфата, и в осадках в настоящее время присутствует смешанный сульфат – морской воды и вторичный. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что на более глубоких горизонтах осадков наблюдается большое количество восстановленных форм соединений серы, обогащенных изотопом  $S^{32}$ . Так, например, на станциях 2 и 3, в Черном море на горизонте 14–20 см содержится 0,6% суммарной восстановленной серы со значением  $\delta S^{34}$  менее  $-35\text{‰}$ . Вторичный сульфат на этих горизонтах также обогащен изотопом  $\delta S^{32}$ . Если же допустить, что осадки в этих участках моря формировались длительное время при одних и тех же условиях, например окислительных, а на нижних горизонтах восстановленные соединения серы накопились позднее, после отложения верхних слоев, то в таком случае затруднительно объяснить наблюдаемые значения  $\delta S^{34}$  в сере осадков. Действительно, для образования большого количества восстановленной серы под окисленным слоем ила необходим значительный приток сульфатов. Но диффундирующий в осадок сульфат может быть обеднен изотопом  $S^{34}$  только на  $10\text{‰}$  по сравнению с сульфатом морской воды, т.е. иметь величину  $\delta S^{34}$  не менее  $+10\text{‰}$ . Тогда сера, образующаяся при полной редукции этого сульфата под окисленным слоем ила, должна иметь такой же изотопный состав. Восстановленная сера, обогащенная легким изотопом, могла образоваться только при редукции незначительной части сульфата на поверхности ила. Следовательно, при формировании осадков, находящихся сейчас на горизонте 14–20 см, обстановка на поверхности ила была восстановительной.

Для осадков другого участка Черного моря (ст. 4746) наблюдается иная зависимость. Здесь на горизонте 10–15 см восстановленные формы соединений серы, содержание которых не превышает 0,12%, показали небольшое (до  $10\text{‰}$ ) обогащение изотопом  $S^{32}$ , что свидетельствует об образовании их под окисленным слоем ила. В то же время в верхнем слое ила (0–5 см) присутствует больше восстановленной серы (более 0,2%), и она содержит больше легкого изотопа.

Таблица. 44. Изотопный состав различных форм серы в поверхностном слое ила аэрируемых водоемов

Место отбора	Eh, мВ	$S_{\Sigma H_2S}$ , %	$\delta S^{34}$ , ‰					
			FeS	S <sup>0</sup>	S <sub>орг</sub>	FeS <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$S_{\Sigma H_2S}$
Черное море, ст. 4746	-	0,21	-21,9	-	-	-	-	-
" ст. 2	-	0,08	-20,5	-20,6	-12,0	-19,9	+17,5	-19
" ст. 3	-	0,03	-21,1	-20,4	+3,4	-20,0	+14,7	-20
Калифорния								
Санта-Моника	-10	0,15	13,8	-4,0	-	-10,7	+22,6	-10
Санта-Каталина	+300	0,30	-	-15,2	-	-29,9	+19,0	-23,0
Сан-Диего	+330	0,07	-	-	-	+3,1	+19,5	+3,1
Новая Зеландия								
Фиорд Милфорд	+100	0,12	-28,9	-	-22,9	-	+12,0	-9,4
	+15	0,13	-23,7	-	-26,3	-	+12,1	-7,6
Кильский залив, ст. 2091	-	0,27	-	-17,6	-	-	+20,9	-17,6
" ст. 2096	-	0,10	-	-	-	-	+21,9	-19,4
" ст. 2094	-	0,17	-	-	-	-	+22,8	-23,8

Можно полагать, что на этом участке моря происходит уменьшение окисленного слоя ила, по крайней мере в настоящее время.

Подытоживая результаты проведенных исследований, можно отметить, что для осадков аэрируемых бассейнов характерно небольшое содержание восстановленных форм соединений (обычно не более 0,3%) и незначительное обогащение сульфидов изотопом  $S^{32}$ .

#### Вариации изотопного состава серы в толще современных осадков

Проследить характер вариаций изотопного состава различных форм соединений серы по глубине осадков, сформированных в бассейне с сероводородным заражением, можно на примере отложений глубоководной части Черного моря (Виноградов и др., 1962) и отложений бассейна Санта-Барбара (Kaplan et al., 1963).

Хотя до настоящего времени не было критерия для оценки газового режима древних морей, однако на основании исчезновения донной фауны в верхних слоях Новоэвксинского бассейна А.Д. Архангельский и Н.М. Страхов (1938) пришли к выводу, что сероводородное заражение Черноморского бассейна началось в новоэвксинское время. Можно считать поэтому, что современные осадки и древнечерноморского периода образовались в бассейне с сероводородным заражением водной толщи.

Изотопные вариации и некоторые характеристики рассматриваемых осадков показаны на рис. 22 и 23. Отмечается большое содержание общей серы в осадках, сформировавшихся в бассейне с анаэробными условиями, причем она, как правило, обогащена изотопом  $S^{32}$  более чем на 10‰ по сравнению с метеоритной серой. Это подтверждает предположение об образовании основного количества восстановленных форм соединений серы при редукции неограниченного количества сульфата, т.е. на поверхности ила. Сера пирита, являющаяся преобладающей формой в осадках, обнаруживает тенденцию к увеличению значений  $\delta S^{34}$  с глубиной залегания. Это согласуется с рассмотренной выше моделью, откуда видно что образование некоторой части пирита в толще осадка происходило за счет серы редуцируемого сульфата иловой воды. Подтверждается это и резким уменьшением количества сульфата в иловой воде в верхнем (50–200 м) слое осадков и значительным повышением содержания изотопа  $S^{34}$  в нем. Небольшое количество сульфатов в более нижних слоях, обедненных изотопом  $S^{34}$  даже по сравнению с морским сульфатом, нельзя считать за сульфат, остаточный после редукции. Такой сульфат мог возникнуть только при окислении восстановленных форм соединений серы, например, пирита, однако трудно представить механизм этого процесса в илах с отрицательными значениями Eh. Каплан и др. (Kaplan et al., 1963), предположили, что подобный сульфат мог образоваться при химической переработке осадка в лаборатории. Это предположение не согласуется с фактом сильно пониженного содержания изотопа  $S^{34}$  в сульфатной сере при небольшом количестве суммы производных сероводорода.

Свободный сероводород, по сравнению с другими восстановленными формами серы, имеет наиболее высокие значения  $\delta S^{34}$ , что согласуется с выводом об образовании его в толще ила при редукции сульфата с повышенным содержанием изотопа  $S^{34}$ . Гидротроилит, свободная сера и сера органического вещества имеют величины  $\delta S^{34}$ , промежуточные между пиритом и сероводородом. Это указывает на то, что гидротроилит и свободная сера довольно быстро реагируют друг с другом с образованием пирита, и в толще осадка основное количество их возникает из сероводорода, имеющего более высокое значение  $\delta S^{34}$ . Соотношение долей остаточной и вновь образованной серы определяет величину  $\delta S^{34}$  гидротроилита и свободной серы. В связи с этим интересно отметить, что в осадках Санта-Барбары элементарная сера по изотопному составу ближе к сероводороду, чем гидротроилит, в то время как в Черном море закономерность обратная: гидротроилит обогащен изотопом  $S^{34}$  по сравнению с самородной серой, причем подобное распределение изотопов не коррелирует с количеством соответствующих форм соединений серы. Возможно, это противоречие кажущееся, которое возникает из-за

Сводный график

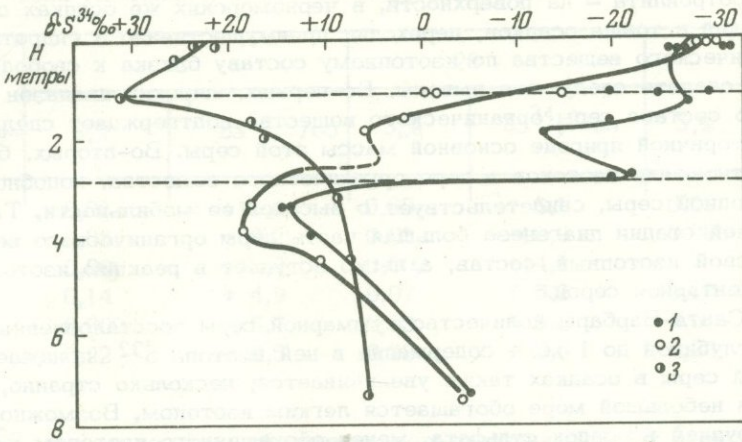


Рис. 22. Изменение изотопного состава различных соединений серы в черноморских осадках по вертикали (Виноградов и др., 1962)

1 - пирит; 2 - гидротроилит; 3 - сульфатная сера

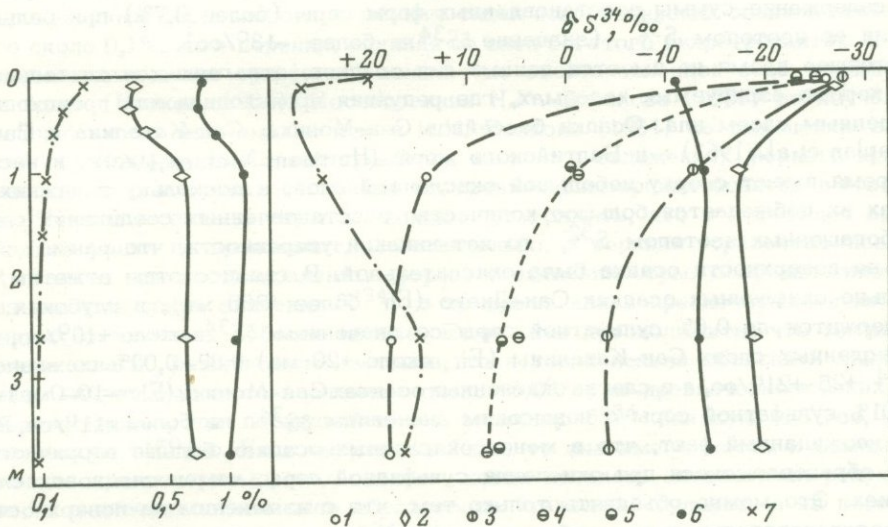


Рис. 23. Изменение изотопного состава серы в осадках впадины Санта-Барбара по вертикали (Kaplan, et al., 1963)

1 - сероводород; 2 - пирит; 3 - гидротроилит; 4 - элементарная сера; 5 - сера органического вещества; 6 - суммарная сера; 7 - сульфатная сера

разной методики обработки осадка. Для выделения сероводорода из осадков Санта-Барбары пробы нагревались примерно до 80°C в токе азота. А, как показали исследования И.И. Волкова (1959), надежные цифры по содержанию сероводорода получаются, если отгонку его от свежей пробы проводить в токе азота без подогрева, так как при нагревании разлагается некоторое количество гидроилита. Если это происходит, то остаточный гидроилит будет показывать более низкие значения  $\delta S^{34}$ . Если причина заключается не в химической методике, то следует

признать, что основная доля элементарной серы, находящейся в нижних слоях осадков Санта-Барбары, образовалась в толще их после захоронения, а значительная часть гидротроилита — на поверхности, в черноморских же осадках сероводород, возникающий в толще осадков, переходил преимущественно в гидротроилит.

Серя органического вещества по изотопному составу близка к свободной сере, что позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, широкий диапазон вариаций изотопного состава серы органического вещества подтверждает сделанный ранее вывод о вторичной природе основной массы этой серы. Во-вторых, быстрое изменение соотношения изотопов в сере органического вещества, подобное такому для свободной серы, свидетельствует о высокой ее мобильности. Таким образом, на ранней стадии диагенеза большая часть серы органического вещества не сохраняет свой изотопный состав, а легко вступает в реакцию изотопного обмена с элементарной серой.

В осадках Санта-Барбары количество суммарной серы восстановленных форм возрастает с глубиной до 1 м, а содержание в ней изотопа  $S^{32}$  понижается. Количество общей серы в осадках также увеличивается; несколько странно, что с глубиной она в небольшой мере обогащается легким изотопом. Возможно, это связано с диффузией в осадок сульфата, менее обогащенного изотопом  $S^{32}$  чем морской сульфат, и уплотнением осадка, сопровождающимся уменьшением доли сульфатной серы.

Как видно из анализа природных закономерностей, изменение содержания и изотопного состава различных форм соединений серы с глубиной осадков, сформированных в анаэробных условиях, хорошо согласуется с рассмотренной ранее моделью. Для осадков, претерпевших раннедиагенетические изменения, характерно большое содержание суммы восстановленных форм серы (более 0,7%) при большом обогащении ее изотопом  $S^{32}$  (значение  $\delta S^{34}$  не более  $-13\text{‰}$ ).

В настоящее время не имеется данных для осадков, отлагавшихся длительное время в хорошо аэрируемых водоемах, где редукция происходила или происходит под окисленным слоем ила. Осадки бассейнов Сан-Моника, Сан-Каталина и Сан-Диего (Karlan et al., 1963) и Балтийского моря (Hartman, Nielsen, 1969) в настоящее время имеют сверху небольшой окисленный слой, а поскольку в нижних горизонтах их наблюдается большое количество восстановленных соединений серы, сильно обогащенных изотопом  $S^{32}$ , то нет никакой уверенности, что раньше обстановка на поверхности осадка была окислительной. В связи с этим отметим, что в сильно окисленных осадках Сан-Диего ( $E_h$  более +230 мв), в глубоких слоях содержится до 0,6% сульфатной серы со значением  $\delta S^{34}$  около  $+19\text{‰}$ , в менее окисленных слоях Сан-Каталины ( $E_h$  около +20 мв) 0,02–0,03% со значением  $\delta S^{34}$   $+25$ – $+21\text{‰}$ , а в слегка окисленных осадках Сан-Моники ( $E_h = -10$ – $0$  мв) — менее 0,01% сульфатной серы с невысоким значением  $\delta S^{34}$  не более  $+11\text{‰}$ . Выявляется неожиданный факт, что в менее окисленных осадках больше вторичного сульфата, образовавшегося при окислении сульфидной серы, чем в сильно окисленных осадках. Это можно объяснить только тем, что с изменением на поверхности осадков восстановительных условий на окислительные, происходит довольно быстрая диффузия иона сульфата и кислорода в нижние слои, поэтому осадки, несмотря на большое содержание суммы восстановленных форм серы, показывают большие значения  $E_h$ .

О вариациях изотопного состава серы в осадках, отложенных в хорошо аэрируемых водоемах, можно судить по результатам, полученным для черноморских осадков новозёвксинского периода (Виноградов и др., 1962) и для молодых морских отложений северо-восточной части Венесуэллы (Thode et al., 1960). Результаты исследования их приведены в табл. 45.

Образцы из отложений северо-восточной части Венесуэллы взяты с горизонтов 6, 26 и 52 м. Образцы керна длиной в 1 м делились на пять частей, каждая из которых анализировалась отдельно. Содержание общей серы в пробах не превышало 0,27%, а значения  $\delta S^{34}$  — положительные. Основной формой серы в верхнем образце является пирит, в нижних — пирит и сульфат.

Все соединения серы в этих осадках показали положительные значения  $\delta S^{34}$ , причем сульфидная сера в каждой пробе имеет наиболее высокое значение  $\delta S^{34}$ .

Таблица 45. Содержание и изотопный состав разных форм серы в современных осадках района Педерналс, Венесуэла (Thode et al., 1960)

Глубина отбора, м	6		26		50	
	S, %	$\delta S^{34}, \text{‰}$	S, %	$\delta S^{34}, \text{‰}$	S, %	$\delta S^{34}, \text{‰}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,02	+11,4	0,09	+ 6,1	0,09	+3,4
S <sup>0</sup>	0,03	+ 8,2	0,03	+10,9	0,008	+5,4
S <sup>2-</sup>	0,006	+12,0	0,002	+14,1	-	-
FeS <sub>2</sub>	0,14	+ 4,9	0,07	+ 5,2	0,10	+1,3
S <sub>орг.</sub>	0,002	+ 5,7	0,03	+ 6,6	0,01	+4,8
S <sub>общ.</sub>	0,22	+ 6,5	0,23	+ 6,6	0,20	+2,5

Сульфатная сера в верхнем образце несколько отличается от пиритной повышенным содержанием изотопа S<sup>34</sup>. В образцах из более нижних горизонтов она не отличается от последней. Предполагается, что сульфатная сера в осадках образовалась при окислении пирита, причем наиболее интенсивно этот процесс протекал в горизонтах ниже 6 м.

Суммарная сера восстановленных соединений в новоэвксинских осадках имеет высокие значения  $\delta S^{34}$ , причем чем больше серы, тем выше значения  $\delta S^{34}$ . Сумма производных сероводорода в нижних слоях новоэвксинских осадков составляет всего около 0,1%, но в верхних, начиная со слоя богатого гидротроилитом и конкреционными стяжениями сульфидов, количество восстановленной серы повышается до 1% и более (Волков, 1964). Исследования Н.М. Страхова (1959) по изучению соотношений между формами железа и И.И. Волкова (1964) по выяснению закономерностей образования конкреций сульфидов железа в отложениях Черного моря свидетельствуют о миграции сульфидов из древнечерноморских осадков в новоэвксинские. Изотопные данные серы позволяют утверждать, что в настоящее время подобная миграция не происходит. Действительно, в верхних горизонтах новоэвксинских осадков все восстановленные формы соединений серы, особенно гидротроилит показывают высокие значения  $\delta S^{34}$ , в то время как в древнечерноморских и современных отложениях — более низкие. Если даже предположить, что миграция не сопровождалась разделением изотопов, то и тогда нельзя объяснить заметный привнос гидротроилита со значением около +8,0‰ из древнечерноморских осадков в новоэвксинские, где последний имеет величину  $\delta S^{34}$  близкую +18‰, а пирит — более низкую +15‰. Если миграция и была, то она имела место в самом начале отложения древнечерноморских осадков, когда началась интенсивная редукция сульфатов, и в поверхностном слое образовался "тяжелый" сульфат, а из него гидротроилит с высоким значением  $\delta S^{34}$ . Миграция такого гидротроилита в нижележащий слой могла привести к возникновению горизонта, обогащенного гидротроилитом. Следует признать, что основная масса пирита сверху разреза новоэвксинских отложений обязана своим происхождением не миграции, а повышенной редукции сульфата в толще ила, о чем можно судить по увеличению содержания органического углерода при переходе от нижних к верхним горизонтам. Именно увеличение поступления органического углерода привело к интенсификации редукции. Поскольку водоем хорошо аэрировался, процесс протекал в толще ила со значительным привносом в осадки сульфата морской воды, что привело к накоплению в них восстановленной серы, по изотопному составу близкой к последнему.

Переход от новоэвксинских отложений к древнечерноморским характеризуется резким изменением изотопного состава суммы производных сероводорода в сторону накопления легкого изотопа S<sup>32</sup> при неизменном их содержании. Как показал Н.М. Страхов (1959), числовые показатели интенсивности редукции сульфатов определяются не газовым режимом водоема, а количеством органического углерода в осадках. Выше отмечалось, что повышенные содержания восстановленных форм соединений серы с низкими значениями  $\delta S^{34}$ , характерны для осадков сероводо-

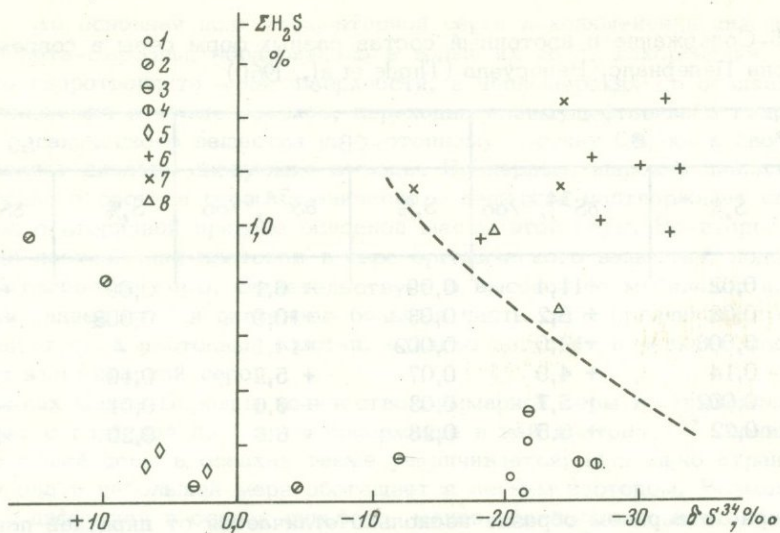


Рис. 24. Содержание и изотопный состав восстановленных форм серы в зависимости от условий формирования морских осадков. Вправо от линии сосредоточены данные для осадков, сформированных в анаэробных условиях, а влево — для аэробных условий

1 — Черное море (кислородная область); 2 — Черное море (новозевксинские осадки); 3 — морские осадки около Калифорнии (кислородная область); 4 — морские осадки около Новой Зеландии; 5 — осадки у побережья Венесуэлы; 6 — Черное море (область сероводородного заражения); 7 — Черное море (древнечерноморские осадки); 8 — морские осадки около Калифорнии

родных участков бассейна. Поэтому существенное изменение изотопного состава серы при переходе от новозевксинских к древнечерноморским отложениям при одних и тех же количествах органического углерода и серы в них можно объяснить только скачкообразным изменением газового режима моря. Возраст конца новозевксинского осадкообразования, определенный по содержанию  $C^{14}$  в органическом веществе, около 8000 лет (Виноградов и др., 1962). Предполагается, что в это время более соленые воды проникли в Черное море через Босфор, в связи с чем создались условия, благоприятные для сероводородного заражения.

На рис. 24 показаны вариации изотопного состава серы в зависимости от содержания восстановленных соединений ее в донных осадках, отложенных в заведомо анаэробных и аэробных условиях. Как видно из рисунка, данные для осадков из анаэробных бассейнов характеризуются высокими концентрациями серы и низкими значениями  $\delta S^{34}$ , группируясь в правой верхней части рисунка, а для аэробных осадков — в левой нижней части. По этим немногочисленным данным пока еще трудно разграничить два типа осадков. Но уже сейчас можно утверждать, что по содержанию и изотопному составу восстановленных соединений серы молодых отложений можно судить о газовом режиме водоема, где происходило их формирование.

#### Литификация осадков

После образования осадков уже на ранней стадии диагенеза в них происходит перераспределение вещества, масштабы которого зависят от состава и условий формирования последних. При диагенезе изменяются валентные состояния таких элементов, как Mn, Fe, P, C, S и др., с чем связано образование железомарганцевых, карбонатных и сульфидных конкреций.

Как уже отмечалось ранее, не наблюдается перераспределения изотопов серы между восстановленными формами ее в разных слоях осадка при седиментогенезе.

Возможно, что обогащение отдельных слоев сульфидами железа обусловлено межслоевой миграцией вещества, которая не приводит к существенному нарушению изотопного состава серы.

Поведение изотопов серы при диагенезе и литификации осадков целесообразно рассмотреть на примере сульфидов, возникающих на разных стадиях литогенеза. В новозвксинских отложениях Черного моря отмечаются слои, сильно обогащенные гидротроилитом, причем здесь же присутствуют сульфидные конкреции, состоящие преимущественно из мельниковита (Волков, 1964). Сера конкреций по изотопному составу близка к сере сульфидов, рассеянных в этом же слое осадка. Таким образом, стяжение сульфидов в конкреции не вызывает разделения изотопов серы, что, по-видимому, указывает на образование их при коагуляции коллоидных частиц. На более поздних стадиях формирования конкреций изотопный состав серы сульфидов изменяется. Закономерности такого изменения были прослежены при изучении распределения изотопов сульфидной и сульфатной серы в терригенных и вулканических породах юрского возраста в пределах Кавказской геосинклинали (Загряжская и др., 1973).

Центральные части диагенетических конкреций сложены пиритом, изотопный состав серы которого подобен пириту, рассеянному во вмещающей породе. При переходе от центра конкреции к периферии, как правило, наблюдается обогащение сульфидов изотопом  $S^{34}$ . Такое распределение изотопов находит удовлетворительное объяснение в случае, если при образовании конкреций рассеянные сульфиды окислялись до сульфатов с последующим восстановлением последних в определенных центрах. При этом первые порции сульфатов должны быть несколько обогащены изотопом  $S^{32}$  по сравнению с рассеянными сульфидами, впоследствии же в сульфат переходит и более тяжелая сера. Кроме того, разделение изотопов происходит и при восстановлении сульфатов, причем в остаточном сульфате накапливается изотоп  $S^{34}$ .

В целом же средний изотопный состав серы конкреций, образованных на ранних стадиях диагенеза, близок к таковому для рассеянных сульфидов, независимо от того, находятся ли те и другие в карбонатных или терригенно-осадочных породах.

При литификации пород также происходит перераспределение форм серы и ее изотопов. Хотя масштабы его значительны и оно существенно не сказывается на общем содержании и изотопном составе сульфидной серы осадков, тем не менее фракционирование изотопов может указать на некоторые особенности процесса литификации.

В трещинах синерезиса карбонатных конкреций нередко присутствуют пирит, сфалерит, галенит и барит. Несомненно, что эти минералы отложились после формирования конкреции. Значения  $\delta S^{34}$  сульфидов из трещин, как видно на рис. 25, несколько выше чем для раннедиагенетических конкреций и сульфидов, рассеянных в осадке. Бариты из конкреций, отобранных из осадков разного состава, имеют более высокие значения  $\delta S^{34}$  и большую их дисперсию, чем сульфатная сера, рассеянная в породе.

Прямая корреляция изотопного состава серы баритов и сульфидов цинка и свинца из трещин синерезиса в карбонатных конкрециях свидетельствуют об образовании сфалерита и галенита за счет восстановления сульфатов (рис. 26). Источниками сульфатной серы могли служить как остаточный морской сульфат, так и вторичный сульфат, образующийся в толще осадков при частичном окислении рассеянных сульфидов. Смешение в разных пропорциях двух разных по природе сульфатов, по-видимому, и обусловило широкую дисперсию изотопного состава серы баритов и сульфидов из трещин в конкрециях.

Интересно отметить, что в одних и тех же осадках сульфиды разного минерального вида характеризуются различной дисперсией изотопных отношений серы. Так, в юрских отложениях Кавказа наибольшие вариации величин  $\delta S^{34}$  показали пириты (от  $-22$  до  $+51$ ‰), меньше — пирротины и сфалериты, галениты же обнаружили почти однородный изотопный состав серы ( $\delta S^{34}$  от  $-6$  до  $-2$ ‰). Эти данные свидетельствуют о том, что пирит отлагался на разных стадиях литогенеза, а пирротин, сфалерит и особенно галенит имели более узкий по времени и физико-химическим параметрам интервал образования. Последнее, возможно, обусловлено особенностями миграции цинка и свинца после формирования осадка.

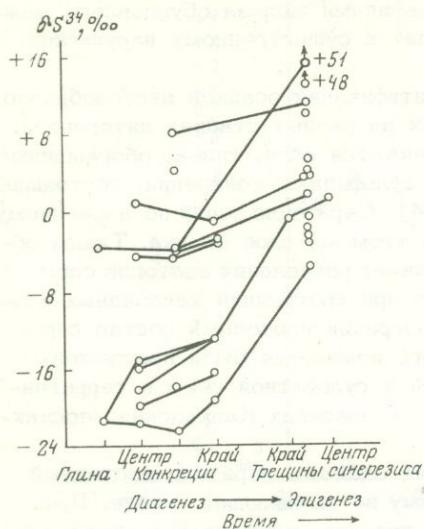


Рис. 25. Закономерность изменения изотопного состава сульфидной серы при переходе от диагенетических образований к эпигенетическим (Загрязская и др., 1973)

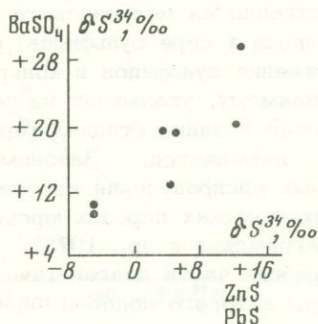


Рис. 26. Корреляция изотопного состава серы эпигенетических сульфидов и баритов (Загрязская и др., 1973)

Следует обратить внимание еще на одну интересную особенность распределения изотопов серы между сокристаллизующимися сульфидами. Разница в величинах  $\delta S^{34}$  для сфалерита и галенита, находящихся в непосредственной ассоциации, значительно меньше той, которую следовало бы ожидать в случае равновесной кристаллизации этих сульфидов при температуре выше  $100^{\circ}\text{C}$ . Однако более специфичен тот факт, что пириты, находящиеся в тех же конкрециях, что и сфалериты, содержат меньше изотопа  $S^{34}$  по сравнению с последними. Такая закономерность, по-видимому, свойственна сульфидам, образованным при температурах, типичных для процесса литификации.

#### Осадки платформ и геосинклиналей

В динамической системе материк-водоем-осадок происходили грандиозные по своему масштабу процессы перераспределения содержаний и форм серы, а также фракционирования ее изотопов. Основные факторы, определяющие геохимию изотопов серы в осадочной оболочке, были выявлены в последние годы благодаря систематическому изучению разного типа осадков Русской платформы и Кавказской геосинклинали (Гриненко, Мигдисов, Барская, 1973; Гриненко, Мигдисов, Ронов, 1973; Ронов и др., 1969, 1970, 1972). Выводы этих работ основаны на анализе сложно-смешанных проб, составленных по образцам как ядра многих сотен скважин, достаточно равномерно вскрывших чехол Русской платформы, так и по образцам, отобранной из обнажений на территории Кавказской геосинклинали. Изученный материал охватывает разновозрастные осадочные образования, сформированные в разных климатических и фациальных условиях и в разных тектонических зонах земной коры.

Анализ результатов, полученных для осадочного чехла платформы, показал, что содержание форм соединений серы и их изотопный состав зависят при прочих равных условиях от климатических и фациальных условий седиментации (табл. 46). Эта зависимость определяется главным образом тем фактом, что в разных климатических условиях в осадки попадает разное количество органического вещества. Это определяет окислительно-восстановительную обстановку процесса диаге-

Таблица 46. Средний изотопный состав различных форм серы в основных фациальных комплексах фанерозойских осадочных пород Русской платформы (Гриненко, Мигдисов, Барская, 1973)

Климатические и фа- циальные условия седиментации	Глины				Карбонаты		
	S сульф	S пир	S орг	S общ	S сульф	S пир	S общ
Гу- Континентальные	-12,0	-7,0	-2,8	-8,0	-	-	-
мид- Прибрежно-морские	-12,8	-15,5	-	-16,4	+1,8	-16,0	-9,3
ные Пелагические	-21,3	-21,6	+3,7	-20,3	+3,8	-10,8	-8,8
Среднее *	-13,6	-15,6			+2,6	-14,9	-9,1
Арид- Континентальные	+10,3	-8,1	-	+8,1	+12,9	-7,3	+0,7
ные Засолоненные ла- гуны	+20,0	-7,5	-	+9,9	+19,1	-11,5	+17,1
Прибрежно-морские	+1,4	-10,0	+2,3	-6,8	+17,4	-13,8	+3,4
Пелагические	+7,2	-15,4	-	-9,4	+20,2	-16,3	+15,0
Среднее *	+7,8	-10,6	+2,3	-1,7	+18,4	-14,0	+13,1

\* Средние значения  $\delta S^{34}$  вычислены с учетом мощности осадков разных фа-  
циальных типов (Ронов и др., 1969; Ронов, Мигдисов, 1970).

Таблица 47. Содержание восстановленных и окисленных форм серы и их изотопного состава в осадках Русской платформы и Кавказской геосинклинали

Осадки	Возраст	форма серы	Русская платформа		Кавказская геосинклинали	
			S, %	$\delta S^{34}$ , ‰	S, %	$\delta S^{34}$ , ‰
Глины	Pz	Сульфид	0,5	-8	0,1	-3
Карбонаты	Pz	Сульфат	1,35	+14	0,05	+11
Глины	Mz-Kz	Сульфид	0,35	-14	0,25	-12
Карбонаты	Mz-Kz	Сульфат	0,05	+9	0,05	+5

Таблица 48. Баланс изотопного состава серы в осадочном чехле Русской платформы

Количество вещества	Пески и алевриты	Глины	Карбо- наты	Эва- пориты	Эффу- зивы	Осадочный чехол Русской платформы
Масса пород, $10^{18}$ г	6490	7683	8218	1296	153	23840
Масса S пир, $10^{18}$ г	13,0	31,5	17,2	-	0,2	61,9
$\delta S^{34}$ , ‰	-6,0	-12,7	-14,3	-	?	-11,7
Масса S сульфат, $10^{18}$ г	14,9	18,4	87,9	136,5	-	257,7
$\delta S^{34}$ , ‰	+5,9	-0,8	+18,5	+13,1	-	+13,5
Масса S общ., $10^{18}$ г	27,9	49,9	105,1	136,5	0,2	319,6
$\delta S^{34}$ , ‰	+0,4	-8,3	+13,0	+13,1	?	+8,5

неза, а следовательно, и концентрацию и соотношение форм серы, а также их изотопный состав.

Так, в гумидных осадках, характеризующихся большим содержанием органического материала, накапливаются восстановленные формы серы с высоким содержанием изотопа  $S^{32}$  (среднее значение  $\delta S^{34} - 15^0/00$ ). В аридных осадках, намного более бедных органическим веществом, по сравнению с гумидными, преобладает окисленная, сульфатная сера, содержание которой зависит от засоленности бассейна. Восстановленные формы серы в аридных осадках на порядок меньше, чем окисленных, и они меньше обогащены легким изотопом  $S^{32}$  по сравнению с этими же формами серы в гумидных осадках. Именно преобладание сульфатной серы и предопределило в конечном счете тяжелый изотопный состав общей серы аридных осадочных толщ (среднее значение  $\delta S^{34}$  для платформенных осадков  $+19^0/00$ ).

На общее содержание серы, соотношение ее форм и изотопный состав влияет изменение условий осадконакопления на площади бассейна. При переходе от континента к пелагике как для гумидных, так и для аридных бассейнов намечается тенденция последовательного роста концентраций восстановленных форм серы с максимальным накоплением их в прибрежной зоне, наиболее обогащенной органическим углеродом. По этим же профилям наблюдается изменение изотопного состава пиритной серы, от материка в глубь бассейна происходит обогащение ее легким изотопом  $S^{32}$  (рис. 27). Единственным различием в распределении пиритной серы и изменений ее изотопного состава в гумидных и аридных отложениях является то, что в гумидных бассейнах содержание пиритной серы более высокое и она в большей степени обогащена изотопом  $S^{32}$ , что обусловлено повышенной концентрацией органического углерода в гумидных осадках.

Изменения содержаний сульфатной серы по профилю гумидных бассейнов характеризуется практически обратной тенденцией, хотя изотопный состав ее отражает колебания в изотопном составе сульфидной серы. Последнее свидетельствует о вторичном происхождении сульфатов, а именно, при окислении пиритной серы. Таким образом, количество вторичного сульфата возрастает при переходе от пелагике к континенту.

Распределение сульфатной серы в аридных терригенных отложениях определяется не только интенсивностью образования вторичных сульфатов, но и засоленностью бассейна. Эта зависимость ярко проявляется в осадках засоленных лагун. Концентрация сульфатной серы в аридных осадках чрезвычайно высока и достигает в засоленных лагунах 4%. Колебания ее на фациальном профиле связаны с изменением содержаний в карбонатах компонентов, характерных для морской воды, таких как (Mg, Cl и др.). Именно поэтому изменение изотопного состава сульфатной серы по фациальному профилю аридных осадков зависит от ее содержания здесь.

Соотношения изотопов для органической серы из фанерозойских пород изменяются под влиянием тех же факторов, что и для пиритной серы, но показывают более высокие значения величин  $\delta S^{34}$  по сравнению с последней. Сера живых организмов незначительно отличается по изотопному составу от сульфатов вод, в которых они обитают, в сторону обогащения изотопом  $S^{32}$  (Kaplan et al., 1963; Kaplan, Rittenberg, 1964; Мехтиева, Панкина, 1968). Органическая сера современных илов по сравнению с пиритной имеет меньшее содержание легкого изотопа. Не исключено, что при формировании изотопного состава органической серы как в современных, так и в фанерозойских осадках определенную роль играла сера органического вещества, не переработанного бактериями.

Анализ опубликованных данных по вариациям изотопного состава серы осадков Черного моря показывает четкое уменьшение величин значений  $\delta S^{34}$  от континента к отложениям мелководной части моря и затем — к глубоководной. Сопоставление этих фактов и поведения изотопов серы в древних бассейнах позволяет сделать вывод, что процессы, приведшие к перераспределению форм серы и ее изотопов в фанерозойских бассейнах, были идентичны или сходны с современными.

Влияние геотектонического режима при осадконакоплении на распределение различных форм серы и их изотопного состава было установлено при изучении 80 сложно-смешанных проб и генеральных проб, составленных из образцов осадочных и вулканических пород мезо-кайнозойского возраста, которые были отобраны из

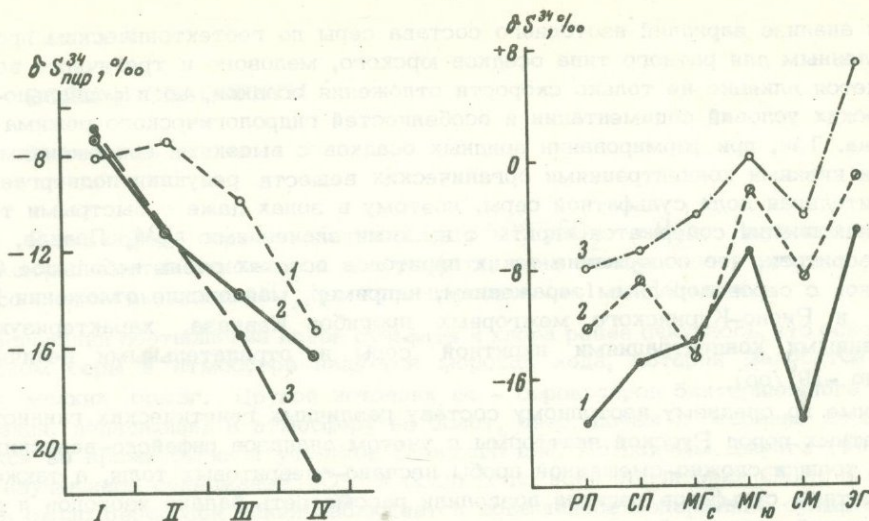


Рис. 27. Изменение изотопного состава пиритной серы по фациальному профилю бассейна (Гриненко и др., 1973)

I - континентальные; II - лагунные; III - прибрежно-морские; IV - пелагические; 1 - глины аридные; 2 - карбонаты аридные; 3 - глины гумидные

Рис. 28. Изменение изотопного состава разных форм серы пород на геотектоническом профиле (Ронов и др., 1972)

РП - Русская платформа; СП - Скифская платформа; МГ<sub>с</sub> - миогеосинклиналь северная; МГ<sub>ю</sub> - миогеосинклиналь южная; СМ - срединный массив; ЭГ - эвгеосинклиналь. 1 - пиритная сера; 2 - органическая сера; 3 - сульфатная сера

различных тектонических зон: Русской платформы (РП), Скифской платформы (СП), Северной (внешней МГ<sub>с</sub>) и Южной (внутренней МГ<sub>ю</sub>) миогеосинклинали Большого Кавказа, Закавказского срединного массива (СМ) и эвгеосинклинали Малого Кавказа (ЭГ). Указанная зональность изменяется в пределах Кавказа на заключительной (орогенной) стадии альпийского цикла следующим образом: межгорные прогибы Малого Кавказа (МПМК), Рионо-Куринский межгорный прогиб (МП) и передовые прогибы Северного Кавказа (ПП) (Ронов и др., 1972; Гриненко и др., 1973).

Наиболее наглядно характерные отличия платформенных и геотектонических осадков проявляются при сопоставлении разновозрастных толщ Русской платформы и Кавказа. Как видно из табл. 47, где приведены данные по содержанию и изотопному составу некоторых форм серы в осадках, геосинклинальные осадочные отложения отличаются от платформенных низким содержанием серы, особенно окисленной ее формы, меньшим отличием в изотопном составе сульфатной и сульфидной формами серы и меньшим обогащением общей серы изотопом  $S^{32}$ .

На рис. 28 показано изменение изотопного состава разных форм серы на геотектоническом профиле от платформы в глубь геосинклинали. Наблюдается закономерный рост величины  $\delta S^{34}$  в пиритной, сульфатной и органической сере, соответственно, от -21 до +5, от -15 до +7 и от -8 до -1‰, что коррелируется с последовательным ростом мощности отложений, а следовательно, и скоростей осадконакопления.

Наблюдаемые различия в распределении изотопного состава серы между платформенными и геосинклинальными отложениями объясняются высокими скоростями седиментации в последних, что обуславливает быстрое прекращение обмена иловой и наддонной воды. В результате этого редуцируется ограниченное количество сульфата, что и приводит к образованию пиритов с пониженным содержанием изотопа  $S^{32}$ .

При анализе вариаций изотопного состава серы по геотектоническим профилям, составленным для разного типа осадков юрского, мелового и третичного возраста, выявляется влияние не только скорости отложения осадков, но и фациально-климатических условий седиментации и особенностей гидрологического режима палеобассейна. Так, при формировании аридных осадков с высокими содержаниями сульфатов и низкими концентрациями органических веществ редукции подвергается незначительная доля сульфатной серы, поэтому в зонах даже с быстрыми темпами осадконакопления содержатся пириты с низкими значениями  $\delta S^{34}$ . Правда, следует оговориться, что содержание таких пиритов в осадках очень небольшое. Осадки бассейнов с сероводородным заражением, например, майкопские отложения Передового и Рионо-Куринского межгорных прогибов Кавказа, характеризуются повышенными концентрациями пиритной серы и отрицательными величинами  $\delta S^{34}$  (до  $-19^0/00$ ).

Данные по среднему изотопному составу различных генетических глинистых и карбонатных пород Русской платформы с учетом анализов рифейско-вендских глинистых толщ и сложной-смешанной пробы песчано-алевритовых толщ, а также разновозрастных сульфатов региона позволили рассмотреть баланс изотопов и рассчитать средний изотопный состав серы всего осадочного чехла Русской платформы. Результаты, представленные в табл. 48, позволили сделать вывод о существенном различии в изотопном составе серы пород разного типа и о значительном обогащении всей осадочной толщи Русской платформы тяжелым изотопом  $S^{34}$  (до  $8,5^0/00$ ).

В Кавказской геосинклинали осадки разных типов и зон сильно дифференцированы по изотопному составу серы; а общая сера показывает значительно меньшее содержание изотопа  $S^{34}$ , чем осадки Русской платформы.

## ВОДЫ И ЭВАПОРИТЫ

## Метеорные осадки

В атмосфере сера находится в виде  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Двуокись серы и сероводород быстро окисляются до сульфата, и на земную поверхность с дождем и со снегом выпадает  $\text{SO}_4^{2-}$ , в концентрациях от 1 до 10 мг/л.

На основании соотношения ионов сульфата и хлора ранее считалось, что основным источником серы в атмосфере является морская вода, которая заносится туда в виде мелких брызг. Другой источник ее – сероводород бактериального происхождения, попадающий в атмосферу из болот, озер, почвы и особенно из обнажающихся во время отливов участков морского дна. По данным Джунге (Junge, 1960), изучавшего содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  в осадках по всей территории США, в атмосфере около береговой линии наблюдается повышенное содержание сульфатов. В последние десятилетия наиболее очевидным источником является индустриальная двуокись серы, образующаяся при сжигании угля, нефти и обжиге руд. Вулканические газы ( $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ), а также аэрозоли вносят существенный вклад в серу атмосферных осадков. Остлунд (Ostlund, 1959) впервые проанализировал изотопный состав серы метеорных осадков. Его данные несколько завышены относительно метеоритного стандарта, но могут быть скорректированы по величине  $\delta\text{S}^{34}$  для сульфата океанической воды. Дженсен и Накай (Jensen, Nakai, 1961) определили изотопный состав серы в осадках, выпавших в Японии. Результаты изотопного анализа серы в дожде и снеге приведены в табл. 49. Авторы отмечают, что сера в осадках из индустриальных районов западного побережья Японии. Образцы осадков индустриальных районов Японии по изотопному составу серы аналогичны осадкам Швеции и США.

Интересно отметить, что в них содержание серы в среднем несколько выше, чем для осадков западного побережья Японии. Сера в осадках из индустриальных

Таблица 49. Изотопный состав серы в атмосферном сульфате (Jensen, Nakai, 1961)

Место отбора	Образец	Содержание $\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л	$\delta\text{S}^{34}$ , ‰	Место отбора	Образец	Содержание $\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л	$\delta\text{S}^{34}$ , ‰
Швеция				Япония**			
Копинг	Дождь	3,2	+8,2	Токио	Дождь	8,9	+7,3
Стокгольм	Снег	1,5	+5,4	"	"	8,6	+7,3
"	"	4,0	+6,8	"	"	-	+5,0
"	Дождь	7,9	+3,2	Нагойя**	"	2,3	+5,9
"	"	18,8	+5,0	"	"	-	+3,2
"	"	7,2	+4,2	Вакайяма**	"	3,5	+7,3
"	"	5,1	+3,6	Нара**	"	1,3	+6,3
"	"	6,1	+6,8	Куруме**	"	3,0	+15,6
"	"	9,5	+6,8	"	"	2,1	+12,8
Худдинге	"	5,3	+6,8	"	"	-	+15,6
"	"	2,8	+6,3	Тотори***	Снег	2,7	+13,2
Фдахулт	"	7,6	+7,3	"	Дождь	2,3	+15,1
С Ш А				Матсумото***			
Рорт Аранзас, Техас*	"	-	+6,3	"	"	-	+12,3
Нахкотта, Вашингтон*	"	-	+5,4				
Бранфорд, Коннектикут	Снег	3,6	+6,0				

\* Приморский район. \*\* Индустриальный район. \*\*\* Около индустриального района.

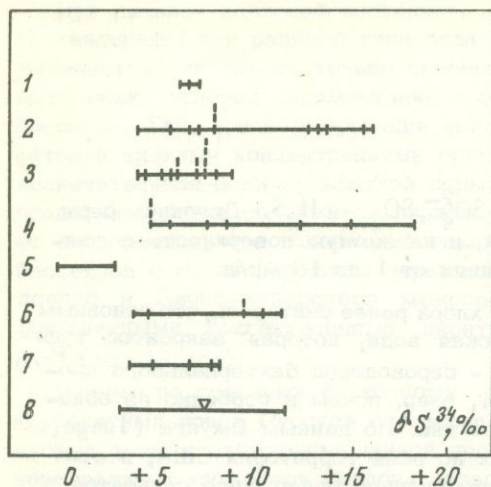


Рис. 29. Изотопный состав серы атмосферных осадков

1 - США; 2 - Япония; 3 - Швеция; 4 - Новая Зеландия; 5 - Италия; 6 - Антарктида; 7 - Северный Кавказ; 8 - Ростовская область

районов. по изотопному составу резко отличается от серы углей и близка к таковой из нефти и сульфидных руд.

Значительная локальная примесь серы в атмосфере наблюдается в районах, где находятся заводы по обжигу сульфидных руд. Так, в воздухе одного из обследованных районов двуокись серы оказалась по изотопному составу ( $\delta S^{34} = +3,0\text{‰}$ ) близка к сере обжигаемых медных руд (Dequasil, Grey, 1970).

Осадки западного побережья Японии, хотя и имеют серу, сильно обогащенную изотопом  $S^{34}$ , однако не в такой степени, как сульфат морской воды. На основании этого Дженсен и Накаи (Jensen, Nakai, 1961) сделали вывод, что основным источником этого элемента в атмосфере является биогенный сероводород. С ними нельзя согласиться, поскольку последний в поверхностных водоемах в большинстве случаев имеет отрицательные величины  $\delta S^{34}$ .

А.Л. Рабинович (1971) проанализировал 62 пробы сульфатов из дождя и снега, выпавших на территории Ростовской области. Величина  $\delta S^{34}$ , близкая к  $+1,1 \pm 2\text{‰}$ , не обнаружила зависимости от вида осадков, времени выпадения и направления движения воздушных масс. Исходя из идентичности изотопного состава серы сульфатов атмосферных осадков и поверхностных вод, автор считает, что сульфаты в нижних слоях атмосферы имеют преимущественно терригенно-эоловое происхождение.

На рис. 29 приведены данные изотопного состава серы атмосферных осадков из разных районов земного шара. Пока еще затруднительно оценить примерный вклад различных источников серы в атмосферу. Очевидно только, что заметный пай в нее вносит деятельность человека.

#### Поверхностные воды суши

Химический состав речных вод и их общая минерализация зависят от физико-химических условий в бассейнах рек (Алекин, 1966). Под действием колебаний температуры происходит растрескивание изверженных пород и они подвергаются химическому выветриванию. При этом сульфиды окисляются кислородом воздуха до сульфатов, которые растворяются в почвенных водах и с ними поступают в реки. Поверхностное окисление сульфидов не сопровождается разделением изотопов серы (Rosler et al., 1968; Виноградов и др., 1956; Lawrence, Rafter, 1962; Field, 1966; Jense et al., 1971), поэтому образующиеся сульфаты наследуют изотопный состав сульфидов изверженных пород. Процесс выветривания из-за небольшой его скорости не оказывает определяющего влияния на изотопный состав серы поверхностных вод. Значительно больший вклад вносит взаимодействие вод с осадочными породами и, в частности, растворение толщ эвапоритов. Заметим, что сульфатная сера эвапоритов обогащена изотопом  $S^{34}$  на  $10\text{--}30\text{‰}$  по сравнению

с серой метеоритов. В ряде случаев основным источником серы поверхностных вод является сульфат атмосферных осадков. Изменчивость соотношений вкладов серы различных источников обуславливает значительную динамичность минерального состава речных вод.

Данные по вариациям изотопного состава сульфатной серы в реках приведены в ряде работ (Веселовский и др., 1964, 1966, 1969; Мехтиева, Панкина, 1968; Longinelli, Cortecchi, 1970).

На примере бассейна р. Волги Н.В. Веселовский с соавторами (1964) показали значительную локальную изменчивость минерального и изотопного состава сульфатной серы. Наибольшие вариации отмечаются для отдельных притоков Волги: значения  $\delta S^{34}$  варьируют от +0,7 до +8,0‰. Интересно отметить, что на отдельных небольших участках реки притоки, впадающие в нее с разных сторон, сильно различаются по составу воды. Так, правые притоки – Сура и Свияга – имеют повышенную минерализацию вод и, в частности, сульфатных ионов с  $\delta S^{34}$  +2,1 и +0,7‰, соответственно, левые притоки – Ветлуга и Большая Кокшага – при малой минерализации содержат сульфат-ионы со значениями  $\delta S^{34}$  до +8,0‰. Малые величины  $\delta S^{34}$  при большом содержании сульфатов свидетельствуют о том, что воды выносили вторичный сульфат, образующийся при окислении сульфидов. Возможно, что осадочные толщи в данном районе содержат много сульфидов. Повышенные содержания сульфатов с высокими значениями  $\delta S^{34}$  отмечаются в водах некоторых рек, например р. Сок, питающихся подземными сульфатными водами, заимствующими сульфат из отложений эвапоритов.

В больших реках, таких как Волга, бассейн которой покрывает огромную территорию, происходит усреднение отдельных локальных особенностей солевого состава воды, поэтому сульфат из воды в нижнем течении должен быть наиболее близок к среднему значению серы пород данного района. Поскольку в небольшие реки поступают сульфаты из пород ограниченной территории водосбора, они имеют варьирующий изотопный состав. Так, на Северном Кавказе в среднем течении р. Кумы величины  $\delta S^{34}$  для сульфатов составляют около -5,3‰, а в р. Андийское Койсу до +17,2‰. В первом случае воды реки содержат значительное количество вторичных сульфатов, образовавшихся при окислении осадочных сульфидов, а во втором случае на формирование изотопного состава речных вод оказали решающее влияние сульфаты из эвапоритов мелового и юрского возраста, дренируемых речной долиной.

Лонжинелли и Кортеси (Longinelli, Cortecchi, 1970) показали, что на пути от истоков до устья по течению двух рек, Арно и Серчио, наблюдается закономерное увеличение содержания в воде сульфатов при постепенном обогащении их тяжелым изотопом серы. Так, в р. Арно  $\delta S^{34}$  изменялась от -4 до +8‰, а в р. Серчио – от -10 до +12‰. Подобное изменение изотопного состава сульфатной серы связано, с одной стороны, с загрязнением речной воды отходами заводов, а с другой, – с бактериальной сульфат-редукцией. Последний процесс имеет место в заиленных участках рек с замедленным течением (Веселовский и др., 1969).

Изотопный состав сульфатной серы в реках зависит от времени отбора проб воды. Так, в устье р. Арно в период половодья сульфат имел наименьшее содержание изотопа  $S^{34}$  (Longinelli Cortecchi, 1970). Для Волги и Дона наименьшие содержания сульфата и значения  $\delta S^{34}$  отмечались во второй половине лета, что обусловлено изменением соотношения грунтовых и метеорных вод, поступающих в русло рек (Веселовский и др., 1966).

Величины  $\delta S^{34}$  для озер варьируют от -5,5 до +27,2‰, а для прудов и водохранилищ – от +2,4 до +13,2‰ (Алексеев, Веселовский, 1963; Веселовский и др., 1964; 1966, 1969; Веселовский, Рабинович, 1968, 1969; Мехтиева, Панкина, 1968; Deevy, et al., 1963; Jensen, Nakai, 1961; Nakai, Jensen, 1964; Thode et al., 1961). Наименьшее содержание изотопа  $S^{34}$  отмечено в рапе оз. Тамбука, на Северном Кавказе (Веселовский и др., 1969), а наибольшее – в воде оз. Грин (Deevy et al., 1963).

Вариации изотопного состава сульфатной серы пресноводных озер и прудов, а в отдельных случаях и солоноватых озер, находящихся в зоне с сухим климатом, определяются теми же факторами, что и для речных вод. Основными из них являются источники водного и солевого питания водоема и бактериальная редукция сульфатов.

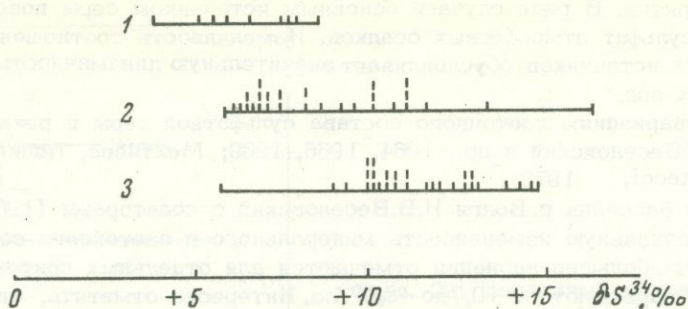


Рис. 30. Зависимость изотопного состава серы сульфат-ионов прудов и водохранилищ от класса воды (Рабинович, 1971)

1 - хлоридный; 2 - сульфатный; 3 - гидрокарбонатный

При незначительной бактериальной редукции сульфатов сопоставление данных по изотопному составу серы грунтовых, поверхностных и вод водоема может дать сведения относительно роли грунтовых вод в питании водоема.

А.Л. Рабинович (1971) высказал предположение, что существует зависимость между классом воды водоема и изотопным составом серы сульфатов. Так, анализируя величины  $\delta S^{34}$  в водоемах Ергенинской возвышенности и Манычской низменности (рис. 30), он показал, что сульфаты вод хлоридного класса обеднены изотопом  $S^{34}$  ( $\delta S^{34}$  - от +4 до +7‰). Сульфаты вод гидрокарбонатного класса имеют наибольшее содержание этого изотопа ( $\delta S^{34}$  от +9 до +14‰). Водоемы с водами сульфатного класса занимают промежуточное положение ( $\delta S^{34}$  от +6 до +11‰).

В ряде озер и водохранилищ большое влияние на формирование изотопного состава сульфатных ионов воды оказывают сульфат-редуцирующие бактерии. Например, в некоторых озерах Южной Англии в результате сульфат-редукции сульфаты в придонной воде были в большей степени обогащены изотопом  $S^{34}$  ( $\delta S^{34}$  до +9 - +10‰) по сравнению с таковыми в поверхностных слоях воды ( $\delta S^{34}$  около +7‰). Влияние сульфат-редукции на изотопный состав серы хорошо показано на примере детального исследования воды и осадков пруда Линзлей, Коннектикут (Nakai, Jensen, 1964). Поступающая в пруд вода содержит 8,8 мг S /л со значением  $\delta S^{34} +5,1$ ‰, а вытекающая - только 4,9 мг S /л с более высоким значением  $\delta S^{34}$ , равным +7,4‰. Оказалось, что сера, обогащенная изотопом  $S^{32}$ , предпочтительно накапливается в донных осадках в виде сульфидов со значением  $\delta S^{34} -4$ ‰. Фиксация легкого изотопа в осадках и привела к обогащению остаточного сульфата изотопом  $S^{34}$  по сравнению с поступающей в пруд водой.

Фактор фракционирования, определенный для процесса бактериальной редукции в пресноводных озерах, варьирует от 1,005 до 1,016, т.е. является небольшим по величине. Вероятно, это обусловлено незначительной концентрацией сульфатов в изученных водоемах, так как лабораторные опыты показывают, что при малых содержаниях сульфатов изотопный эффект незначителен.

Для ряда водоемов с большой концентрацией сульфатов отмечается идентичность изотопного состава серы последних с составом серы сульфата в речках, питающих водоемы (табл. 50). Обычно такие водоемы расположены в районах с сухим климатом, где при интенсивном окислении сульфидов небольшое количество воды выщелачивает много солей, вносимых в водоем. Кроме того, вследствие хорошей аэрации самих водоемов процесс редукции в них подавляется, и изотопный состав сульфатной серы здесь не изменяется.

Иная картина наблюдается в солоноватоводных озерах с застойным режимом вод, где происходит интенсивная бактериальная редукция сульфатов. Ярким примером этого является оз. Грин в США (Deevey et al., 1963). Втекающая в него вода содержит 298 мг  $SO_4^{2-}$  /л со значением  $\delta S^{34} + 24,7$ ‰. В самом озере содержание сульфатной серы значительно выше - 450 мг  $SO_4^{2-}$  /л. Предполагается, что в озеро поступает сильно минерализованная вода из подводных источников. Высокое содержание изотопа  $S^{34}$  в сульфатах, поступающих в озеро, указывает на то, что воды растворяли осадочные гипсы и ангидриты. С глубиной содержание этого изо-

Таблица 50. Изотопный состав сульфатной серы некоторых водохранилищ аридных районов (Веселовский и др., 1964)

Водоем	$\delta S^{34}$ , ‰	$\Sigma u$ , мг/л	%—экв	
			Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Карловское водохранилище (Донецкая обл.)				
Р. Волчья	+6,9	2647	6,2	33,7
У плотины	+6,9	2027	9,2	35,2
Буровая, 5 м от водохранилища	+5,1	2973	7,8	40,3
Пруд пос. Гигант (Ростовская обл.)				
Руч. Сенной	+2,5	9662	9,7	38,7
Руч. Подсенюк	+7,1	4903	3,7	41,6
У плотины	+6,9	5812	4,8	43,4
Аршань-Зельменское водохранилище (Калмыцкая АССР)				
Р. Аршань-Зельмень	+4,6	2400	26,6	19,8
Р. Аршань-Годжур	+6,1	3012	20,9	21,3
У плотины	+5,3	2654	27,0	19,3
Буровая, 400 м от водохранилища	-7,2	20424	14,8	34,3
Буровая, 70 м от водохранилища	+5,3	12531	6,4	12,5

топа в сульфатах возрастает. На глубине появляется сероводород, значительно обедненный изотопом  $S^{34}$ . Поскольку суммарная сера здесь обогащена изотопом  $S^{34}$  по сравнению с сульфатом, поступающим с водой, а иловые отложения бедны соединениями железа и сульфиды не образовывались, было предположено, что часть сероводорода в виде пузырьков поднимается в поверхностный слой воды, окисляется там до сульфата и выносится с вытекающими водами. Возможно, что сероводород частично окисляется до элементарной серы, оседающей на дне озера.

В оз. Грин изотопный эффект достигал 56‰. Такое значительное разделение изотопов, когда в сероводород перешла небольшая часть сульфата, могло произойти только при бактериальной деятельности. Вывод о бактериальной природе сероводорода подтверждается и данными по изотопному составу углерода углекислоты, растворенной в толще воды. Она имеет изотопный состав углерода, близкий к углероду наземных растений.

В.А. Гриненко (1972) определял изотопный состав серы в придонной воде и иле оз. Соленого Архангельской области. Образцы были предоставлены М.В. Ивановым, изучавшим микрофлору и интенсивность бактериальных процессов в этом водоеме. Вода озера содержит много сульфатной серы, в придонной воде величина  $\delta S^{34}$  ее составляет +25‰. В поверхностном слое ила протекает интенсивная бактериальная редукция сульфатов. В изученном образце ила интенсивность сульфат-редукции составляет 1 мг  $H_2S$  /кг ила в сутки (Иванов, 1964). Гидросульфидная сера ила показывала обеднение изотопом  $S^{34}$  / $\delta S^{34}$  до -14‰. Изотопный эффект, таким образом, составлял 40‰. Меньшее разделение изотопов серы в этом озере по сравнению с оз. Зеленым объясняется большей интенсивностью процесса редукции сульфатов. Изотопный состав углерода бикарбоната придонной воды ( $\delta C^{13} = -16,2$ ‰) и карбоната ила ( $\delta C^{13} = -9,4$ ‰) подтверждает наличие в водоеме интенсивного окисления органического вещества.

Значительный изотопный эффект при бактериальном образовании сульфидов отмечен и в оз. Тамбукан. Гидротроилит в поверхностном слое ила здесь имеет значение  $\delta S^{34} = -44,7$ ‰, а рапа озера -5,5‰ (Веселовский и др., 1969).

В морской и океанической воде сера присутствует в виде хорошо растворимых сульфатов. Поскольку океанические воды перемешиваются довольно быстро, в течение нескольких сотен лет, то концентрация сульфатов во всех океанах постоянна и составляет 0,2648%. Общее содержание серы в океанической воде принимается равным  $1,23 \cdot 10^{15}$  т.

По Кларку (Clark, 1924), в океан ежегодно привносится реками около  $10^8$  т серы. Среднее время жизни атомов серы в океане примерно 10 млн. лет. А.В.Трофимов (1949) показал, что сульфат морской воды обогащен изотопом  $S^{34}$  по сравнению с другими источниками серы. Одновременно Тод с соавторами (Thode et al., 1949), а затем Сабо и др. (Szabo et al., 1950) установили высокое содержание этого изотопа в эвапоритах древних морей. В дальнейшем образцы эвапоритов и сульфатов воды из разных морей и океанов исследовались многими авторами, которые подтвердили накопление в них тяжелого изотопа серы (Виноградов и др., 1956; 1957; Sakai, 1957; Ault, Kulp, 1959).

Солевой состав океана формировался в результате поступления в него ионов с речными водами и продуктов дегазации мантии. Сера из этих источников в меньшей степени обогащена изотопом  $S^{34}$  по сравнению с сульфатом современного океана. Очевидно, что существует какой-то процесс, приведший к накоплению изотопа  $S^{34}$  в сульфате морской воды.

В связи с довольно высоким содержанием и быстрым перемешиванием сульфатной серы в океанической воде изотопный состав ее в различных океанах является идентичным. Так, Олт и Калп (Ault, Kulp, 1959) и затем Тод с соавторами (Thode et al., 1961), проанализировав пробы воды с разных глубин Тихого, Атлантического и Северного Ледовитого океанов, не обнаружили корреляции изотопного состава серы сульфатов от глубины и местоположения точек отбора проб. Океанический сульфат оказался обогащен изотопом  $S^{34}$  на  $20,1 \pm 0,8^0/00$  по сравнению с метеоритной серой.

Гораздо большие вариации изотопного состава серы сульфатов отмечены для внутренних морей и заливов (табл. 51). Интересно, что в Красном море, почти лишенном материкового стока и имеющим наибольшую для морей величину солёности, сульфат по изотопному составу серы аналогичен океаническому. В морях, где есть большой сток опресненной воды с материка, а также в приустьевых участках океанов, сульфаты характеризуются пониженными значениями  $\delta S^{34}$ . Здесь оказывает влияние привнос речных сульфатов, в меньшей степени обогащенных изотопом  $S^{34}$ .

Таблица 51. Изотопный состав серы сульфатов внутренних морей и морских заливов

Место отбора	Горизонт	$\delta S^{34}$ , ‰	Литературный источник
Красное море	Придонная вода	+20,3	Hartman, Nielsen (1966)
Пролив Лонг Айленд,	" "		
Коннектикут	" "	+20,5	Nakai, Jensen(1964)
Залив Бранфорд	" "	+20,3	То же
Токийский залив	Поверхность	+14,0	Sakai(1957)
Саанич фиорд,	100 м	+19,0	Thode et al. (1961)
Британская Колумбия			
Каспийское море	Поверхность	+8,6	Еременко, Панкина (1971)
Кара-Богаз-Гол	"	+7,7	То же
Азовское море	"	+17,8	"
Балтийское море	"	+18,3	"
Белое море (Салма)	"	+19,1	"
" "			
(Ермольевская губа)	"	+16,8	"
Черное море	"	+18,9	Виноградов и др., (1962)

В морских лагунах, где происходит интенсивная бактериальная редукция сульфатов и в осадках накапливаются восстановленные формы соединений серы, сульфаты воды показывают еще большее содержание изотопа  $S^{34}$ , чем морские. Наглядным примером этого являются лиманы Азовского моря и, в частности, оз. Сиваш. Как показали проведенные нами исследования, величина значения  $\delta S^{34}$  для сульфата воды здесь ( $+20,8^\circ/\text{oo}$ ) намного превышает таковую в Азовском море ( $+17,8^\circ/\text{oo}$ ). Осадки лимана содержат до 4% серы восстановленных форм, обедненных изотопом  $S^{34}$  ( $\delta S^{34} = -20^\circ/\text{oo}$ ). Такое распределение изотопов серы хорошо согласуется с опытными данными по бактериальному разделению их, что было рассмотрено ранее.

Поскольку поступающая в океан с речными водами и с продуктами дегазации мантии сера незначительно обогащена изотопом  $S^{34}$ , то высокое содержание этого изотопа объясняют бактериальной редукцией сульфата и захоронением изотопно легкой серы в осадочных породах в форме сульфидов. Подобный процесс в большом масштабе имеет место в поверхностном слое ила прибрежных морей.

В связи с этим возникает вопрос об изменчивости изотопного состава серы сульфата океанов с возрастом (Тод, Монстер, 1964). Решение его имеет большое практическое и теоретическое значение. Во-первых, сульфатная сера морской воды участвует в образовании осадочных сульфидных и сульфатных месторождений. Поэтому, чтобы объяснить наблюдаемые вариации изотопного состава серы древних осадочных образований, нужно знать тот начальный уровень, от которого начались процессы фракционирования изотопов. Во-вторых, изменение изотопного состава серы древних океанов может указать на неравномерность протекания отдельных геологических процессов и поможет оценить их относительное значение в определенные периоды времени.

#### Современные эвапориты

Тод и Монстер (1964) высказали предположение, что по изотопному составу серы эвапоритов можно судить о составе сульфатной серы древних морей. Они основывались на том факте, что при кристаллизации гипса разделение изотопов весьма незначительно. Анализ современных эвапоритов из различных бассейнов подтверждает такую возможность (табл. 52).

Как видно из таблицы, современные эвапориты имеют почти такой же изотопный состав серы, что и сульфат воды заливов, где они образуются. Однако они по сравнению с сульфатом воды все же несколько обогащены изотопом  $S^{34}$ . Аналогичное поведение изотопов наблюдалось и в эксперименте по осаждению сульфатов при испарении ограниченного объема морской воды. Последний поддерживался постоянным за счет непрерывного пополнения его по мере испарения (Holsre, Kaplan, 1966). Анализ рассолов и осадков, выпавших при разной солёности, выявил незначительное обогащение гипсов изотопом  $S^{34}$ . Приведенные в табл. 52 данные согласуются с экспериментально найденной константой равновесия гипс-раствор, которая при обычной температуре равна 1,00165. Отсюда следует, что гипс, кристаллизующийся в равновесии с растворенным сульфатом, будет обогащен по сравнению с ним изотопом  $S^{34}$  всего на  $1,6^\circ/\text{oo}$ . Хотя эта величина и небольшая, но не могла ли она возрасти при длительном процессе кристаллизации эвапоритов?

Эвапориты формируются в закрытых внутренних морях или в ограниченных водоемах. В последнем случае вода бассейна может или обмениваться с морской водой, или непрерывно ею пополняться. При этом не наблюдаются значительные изотопные эффекты, поскольку водоем подобен системе с постоянным уровнем.

Большого изотопного эффекта можно ожидать, если осаждение эвапоритов происходит в закрытом, отделенном от океана бассейне. По мере уменьшения количества растворенного сульфата он все в большей степени будет обедняться изотопом  $S^{34}$ . На рис. 31 показана теоретическая кривая изменения изотопного состава серы эвапорита по мере его образования из ограниченного количества растворенного сульфата. Как видно из рисунка, более 80% сульфата в массе эвапоритов отличаются от сульфата морской воды не более чем на  $1,6^\circ/\text{oo}$ , и только такие минералы, как казерит и карнолит, выкристаллизовавшиеся из остаточной порции раствора,

Таблица 52. Изотопный состав серы современных эвапоритов

Объект исследований	$\delta S^{34}, \text{‰}$	Литературный источник
Вода Мексиканского залива	+20,1	Тод, Монстер (1964)
Гипс лагуны Мадре	+24,3	То же
То же	+20,3	Ault, Kulp (1959)
Вода в окончании рукава		Тод, Монстер (1964)
Бокана де Вирила, Перу	+20,5	То же
То же	+20,2	"
"	+20,7	"
Кристаллы гипса на дне		
Бокана де Вирила	+21,1	
Эвапориты из лагуны Санта Роза	+18,1	Holser, Kaplan (1966)
Лагуна Ойо де Либре, Калифорния		
Среднее из 3 проб рассола	+18,7 $\pm$ 0,1	То же
Среднее из 10 сульфатов	+21,0 $\pm$ 0,7	"
Опыты по испарению		
Среднее из 3 проб рассола	+20,8 $\pm$ 1,3	"
Среднее из 6 гипсов	+21,1 $\pm$ 0,9	"

Таблица 53. Данные химического и изотопного состава системы р.Оуэнс (Holser, Kaplan, 1966)

Объект исследований	$SO_4^{2-}$ , р.р.м.	$SO_4^{2-}/Cl$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	Объект исследований	$SO_4^{2-}$ , р.р.м.	$SO_4^{2-}/Cl$	$\delta S^{34}, \text{‰}$
Снег	1,14	2,43	-	Р.Оуэнс			
Источники				1908 г.	53	1,7	-
Из гранитных пород Сьерра Невады	2,38	2,25	-	1962 г.	27	1,5	+8,5
Из гранитных пород Оуэнс				Оз. Оуэнс			
Велли	7,2	12	-	1866 г.	8780	0,40	-
Из вулканических пород Сьерра Невады	2,26	1,41	-	1912 г.	10900	0,42	-
Из горячих источников Оуэнс				Оз. Серлз			
Велли	78	0,42	-	Верхняя Соль			
				Рассол	45600	0,41	-
				Соль	55000	0,18	+14,3
				Нижняя Соль			
				Рассол	40600	0,37	+15,2
				Соль	47000	0,60	+14,5

показывают значительное обеднение изотопом  $S^{34}$  по сравнению с первоначальным составом серы сульфата воды. Таким образом, зная минеральный состав эвапорита, можно по изотопному составу серы его определить с точностью не менее  $\pm 0,5\text{‰}$  состав серы сульфата, растворенного в воде бассейна, где осаждались эвапориты.

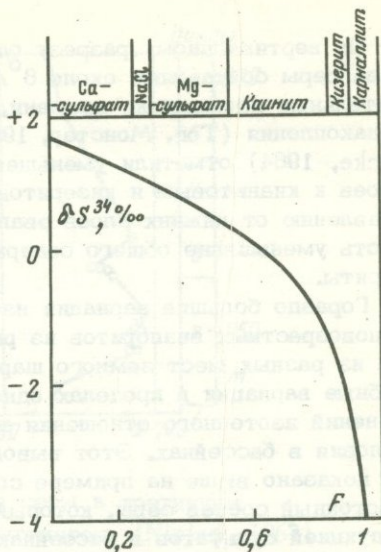
Эвапориты могут осаждаться не только в бассейнах, снабженных морской водой, но и в озерах, питающихся речными водами. Наглядным примером тому служит Каспийское море и оз. Серлз в Калифорнии.

Каспийское море утратило связь с океаном более 10 тыс. лет назад, и солевой состав его воды изменился под влиянием материкового стока и выноса солей в залив Кара-Богаз-Гол. Средняя величина солености воды Каспийского моря в настоящее время равна 12,80% (Алекин, 1966), что почти в три раза меньше солености океанической воды.

Основная масса сульфатов поступает в Каспийское море с водами Волги, значение  $\delta S^{34}$  для них  $+5\text{‰}$  (Веселовский и др., 1964). Сульфат, растворенный в воде моря, имеет более высокое значение  $\delta S^{34}$ . Эта величина различна в разных

Рис. 31. Теоретическая кривая изменения значения  $\delta S^{34}$  серы эвапорита по мере его образования из ограниченного количества раствора (Holser, Kaplan, 1966)

F — доля сульфатной серы, выпавшей в осадок



участках моря и зависит от солености воды. Так, Н.А. Еременко и Р.Г. Панкина (1971) приводят величину  $\delta S^{34}$   $+8,6$ ‰, а В.И. Виноградов и др. (1969) получили более высокое значение  $+10,1$ ‰ для района п-ва Челекен. В ряде заливов Каспийского моря, расположенных в районах с засушливым климатом, происходит интенсивное испарение воды, приводящее к концентрированию солей и их осаждению на больших площадях. Сульфатная сера эвапоритов здесь обогащена изотопом  $S^{34}$  до  $+7$ ‰.

Оз. Серлз (Пересыхающее) является третьим в цепи озер, питающихся с плейстоцена до настоящего времени водами р. Оуэнс, которая дренирует крутой восточный склон гор Сьерра Невада (Holser, Kaplan, 1966). Отложений сульфатов в районе не известно. В самом озере образуются эвапориты. Пласт Верхней Соли, покрывающий площадь около 40 кв. миль, имеет толщину в центре озера более 20 м. Соль пористая, поры заполнены рассолом. Пласт соли подстилается трехметровым слоем ила, отложившимся в промежутке между 10 и 24 тыс. лет назад. Под илом находится пласт Нижней Соли, толщиной до 10 м, который подстилается осадками, отложившимися более 32 тыс. лет назад. Некоторые данные по этому озеру приведены в табл. 53. Как из нее видно, химический состав воды озера и соотношение изотопов серы в сульфатах из нее изменились под влиянием процесса редукции, которая наиболее интенсивно протекала в оз. Оуэнс, о чем свидетельствует уменьшение здесь сульфат-хлорного отношения. В связи с этим изотопный состав эвапоритов показывает большее обогащение изотопом  $S^{34}$  по сравнению с речным сульфатом. Интересно, что интенсивность процесса редукции сульфатов в этих озерах не менялась в течение продолжительного периода времени, о чем можно судить по идентичности изотопного состава серы сульфатов в пластах Верхней и Нижней Соли.

Приведенные примеры показывают, что в ряде случаев образуются эвапориты, значительно отличающиеся по изотопному составу серы от сульфата Мирового океана.

### Древние эвапориты

Работами многих исследователей было установлено, что сера древних эвапоритов обогащена на  $10-30$ ‰ изотопом  $S^{34}$  по сравнению с метеоритной (Thode et al., 1953; Виноградов и др., 1956, Buschendorf et al., 1963; Тод, Моэнстер, 1964; Thode, 1964; Nielsen, Rieke, 1964; Holser, Kaplan, 1966; Еременко, Панкина, 1971, 1972; Панкина и др., 1971). В настоящее время накоплен большой материал по характеру вариаций изотопного состава серы эвапоритов.

Олт и Калп (Ault, Kulp, 1959), проанализировав образцы сульфатов по площади тонкого слоя эвапоритов одного из бассейнов, обнаружили весьма незначительные вариации величин  $\delta S^{34}$ . Постоянство изотопных отношений для любого данного горизонта в пласте эвапоритов является типичным. Тод и Моэнстер (1964) при исследовании пласта эвапоритов, по возрасту относимому к Верхнему Миссисипи, на площади в 5000 кв. миль и пласта девонских эвапоритов на площади свыше 200 тыс. кв. миль обнаружили вариации изотопного состава серы только в пределах  $2$ ‰.

По вертикальному разрезу разновозрастных отложений вариации изотопного состава серы составляют около  $6^{\circ}/\text{оо}$ . Такие колебания, происходящие за непродолжительные промежутки времени, отражают изменение условий в бассейнах осадконакопления (Тод, Монстер, 1964). Так, например, Нильсен и Рикке (Nielsen, Ricke, 1964) отметили уменьшение величины  $\delta S^{34}$  при переходе от ангидритовых слоев к кианитовым и кизеритовым. Постепенное обеднение изотопом  $S^{34}$  по направлению от нижних слоев эвапоритов к верхним указывает на последовательность уменьшения общего содержания сульфатов в бассейне, где осаждались эвапориты.

Гораздо большие вариации изотопного состава сульфатной серы отмечены для разновозрастных эвапоритов из различных бассейнов. Так, миссисипские эвапориты из разных мест земного шара имеют величины  $\delta S^{34}$  от  $+13,6$  до  $+20,0^{\circ}/\text{оо}$ . Подобные вариации в пределах разновозрастных залежей не отражают, конечно, изменений изотопного отношения серы в океаническом сульфате, а лишь локальные условия в бассейнах. Этот вывод не является неожиданным, поскольку, как было показано выше на примере современных эвапоритов, они имеют весьма разный изотопный состав серы, который определяется главным образом бактериальной редукцией сульфатов в бассейнах и привнесом в них речных сульфатов.

В отдельных случаях в осадках наблюдается скачкообразное изменение изотопного состава серы сульфатов, что нередко бывает связано с определенными геологическими событиями. Так, Нильсен (Nielsen, 1967), детально исследовавший третичные рейнграбенские эвапориты, нашел, что значения  $\delta S^{34}$  в толще их изменялись, как правило, от  $+16$  до  $+21^{\circ}/\text{оо}$ . В отдельных слоях в районе Буггингена это значение понижалось до  $+10^{\circ}/\text{оо}$  (рис. 32). Осадки со значениями  $\delta S^{34}$  около  $+20^{\circ}/\text{оо}$  доминируют в олигоценовых эвапоритах данного района. На основании этого факта было сделано предположение о притоке океанической воды в бассейн осадконакопления. Для объяснения более легкого состава серы отдельных слоев эвапоритов названный автор рассматривает следующие возможности.

Фракционирование изотопов серы могло происходить в процессе осадконакопления. Если предположить, что по пути движения океанической воды в бассейн Рейнграбен сульфаты осаждались в других водоемах, то следовало бы ожидать постепенного уменьшения величины  $\delta S^{34}$  по направлению этого потока. Однако этого не наблюдается. Кроме того, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что даже при достижении карнолитовой фации (самых верхних слоев, обогащенных калием), фракционирование изотопов составляет только  $4^{\circ}/\text{оо}$ .

Поскольку вулканическая активность достигла максимума после олигоценового периода, привнос гидротермальной или вулканической серы не мог иметь существенного значения. Не могла оказать существенного влияния также сера, привносимая речными водами, так как при концентрировании их не осаждались бы сельвин и карналит.

Изотопные данные наиболее хорошо согласуются с предположением о выщелачивании и привносе в бассейн накопления эвапоритов сульфатов пермского возраста. Перенос последних, по-видимому, осуществлялся в виде глубинных рассолов по системе сбросов, возникших в процессе формирования грабена. В районе Баден-Бадена имеется горячий источник, значение  $\delta S^{34}$  сульфата в котором равно  $+11,3^{\circ}/\text{оо}$ .

Таким образом, глубинные рассолы в зоне разлома изменили изотопный состав серы сульфата воды, что сказалось и на сере третичных эвапоритов.

Существенные различия в изотопном составе серы отдельных пластов эвапоритов, особенно разновозрастных, отражают, по-видимому, колебания океанического изотопного уровня. На рис. 33 приведены данные по изотопному составу серы эвапоритов разного возраста, опубликованные многими исследователями (Ault, Kulp, 1959; Buschendorf et al., 1963; Holser, Kaplan, 1966; Виноградов и др., 1961; 1964; В. Виноградов и др., 1969; Еременко и Панкина, 1971, 1972; Мурзаев, 1966; Thode, Monster, 1965, 1970; Pilot, Harzer, 1970). К сожалению, в ряде работ приводятся только пределы вариаций значений  $\delta S^{34}$ , поэтому трудно оценить средние величины. Тем не менее данные весьма интересны.

Наиболее ярким примером изменения изотопного состава океанической серы с возрастом являются осадки кембрия и перми. Эвапориты пермского возраста из

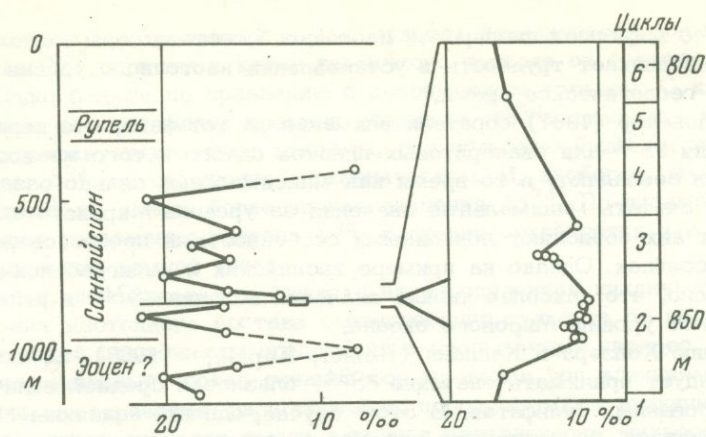


Рис. 32. Вариации изотопного состава серы в третичных рейнграбенских эвапоритах в районе Буггингена (Nielsen, 1967)

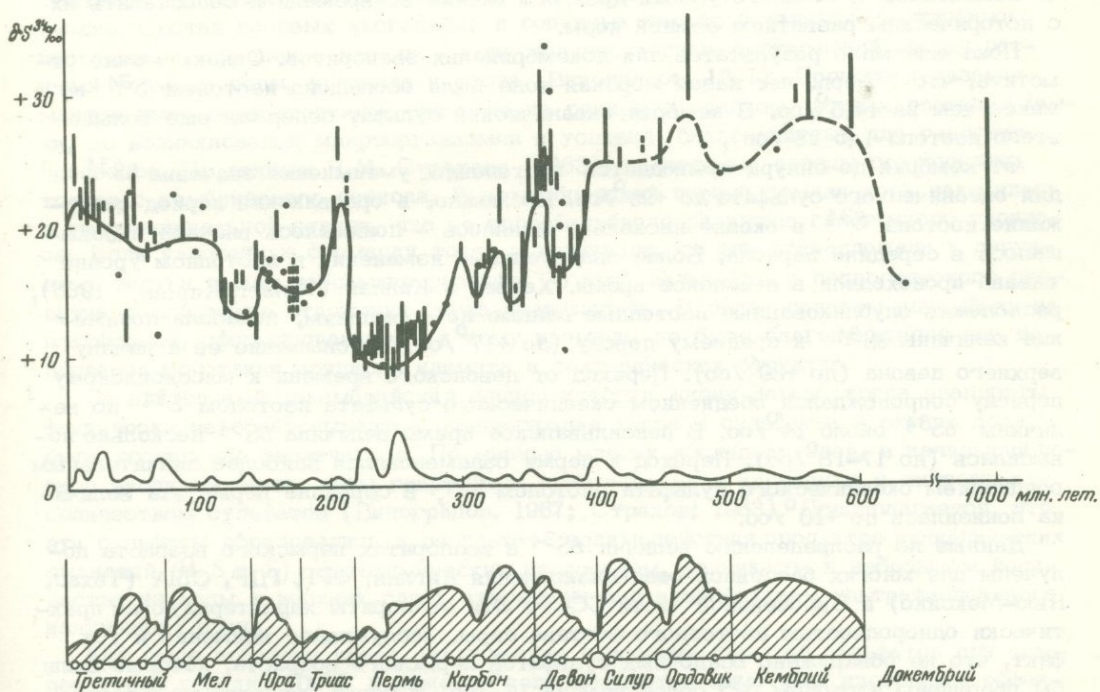


Рис. 33. Эволюция значений  $\delta S^{34}$  сульфатов древних океанов

Внизу рисунка показано: эпюра относительного распространения сульфатных отложений; трансгрессия и регрессия (заштрихованная поверхность); фазы складкообразования - кружки, по Страхову (1963)

бассейнов осадконакопления в разных районах мира при малом диапазоне вариаций величин  $\delta S^{34}$  имеют практически идентичный изотопный состав в пределах каждого бассейна. Значения  $\delta S^{34}$  для них от  $+9,6$  до  $+13$  ‰. Пермские эвапориты отличаются от сульфатов современного океана и эвапоритов другого возраста пониженным содержанием изотопа  $S^{34}$ . Кембрийские эвапориты показывают значительное обогащение изотопом  $S^{34}$  по сравнению с морскими сульфатами, среднее значение  $\delta S^{34}$  для них  $+27$  ‰.

В связи с ощутимой дисперсией изотопного состава серы одновозрастных эвапоритов возникает трудность в установлении изотопного уровня океана в определенное геологическое время.

Тод и Монстер (1964) обратили внимание на тот факт, что нередко минимальные значения  $\delta S^{34}$  для эвапоритовых пластов одного и того же возраста из разных районов совпадают, в то время как максимальные сильно различаются. Они предложили считать минимальные значения за уровень Мирового океана, а отклонения от них объясняют локальными особенностями процессов редукции в отдельных бассейнах. Однако на примере каспийских и рейнграбенских эвапоритов было показано, что наиболее низкие значения величин  $\delta S^{34}$  в ряде случаев не соответствуют уровню Мирового океана.

По мнению Холзера и Каплана (Holser, Kaplan, 1966), за океанический уровень следует принимать значение  $\delta S^{34}$ , близкое к средней величине для всех проанализированных сульфатов. В этом случае, однако, величины  $\delta S^{34}$  завышены.

На наш взгляд, за изотопный уровень океанического сульфата более правильно принимать наиболее часто встречающееся низкое значение величины  $\delta S^{34}$  для одновозрастных эвапоритов. При этом наряду с изотопными исследованиями необходимо детально изучать исторические преобразования, происходившие в бассейнах осадконакопления.

В настоящее время, по имеющимся данным, можно в общих чертах проследить за изменением изотопного уровня древнего океана во времени и сопоставить их с историческим развитием земной коры.

Пока еще мало результатов для докембрийских эвапоритов. Однако можно отметить, что 1 млрд. лет назад морская вода была обогащена изотопом  $S^{34}$  не менее чем на  $14,5^{\circ}/\text{оо}$ . В кембрии океанический сульфат содержал еще больше этого изотопа (до  $28^{\circ}/\text{оо}$ ).

От кембрия до силура наблюдается постепенное уменьшение значения  $\delta S^{34}$  для океанического сульфата до  $+25^{\circ}/\text{оо}$ . Возможно, в ордовикский период содержание изотопа  $S^{34}$  в океане несколько менялось — понижалось вначале и повышалось в середине периода. Более значительные изменения в изотопном уровне океана происходили в девонское время. Холзер и Каплан (Holser, Kaplan, 1966), расположив опубликованные изотопные данные по формациям, показали понижение величины  $\delta S^{34}$  к среднему девону (до  $+17^{\circ}/\text{оо}$ ) и повышение ее к началу верхнего девона (до  $+30^{\circ}/\text{оо}$ ). Переход от девонского времени к миссисипскому периоду сопровождался обеднением океанического сульфата изотопом  $S^{34}$  до величины  $\delta S^{34}$  около  $14^{\circ}/\text{оо}$ . В пенсильванское время величина  $\delta S^{34}$  несколько повысилась (до  $17-18^{\circ}/\text{оо}$ ). Переход к перми ознаменовался наиболее значительным обеднением океанического сульфата изотопом  $S^{34}$ , в середине перми эта величина понизилась до  $+10^{\circ}/\text{оо}$ .

Данные по распределению величин  $\delta S^{34}$  в эвапоритах пермского возраста получены для многих бассейнов осадконакопления Англии, ФРГ, ГДР, США (Техас, Нью-Мексико) и Европейской части СССР. Эти эвапориты характеризуются практически однородностью изотопного состава серы. Заслуживает внимание и тот факт, что не обнаружено осадочных сульфатов пермского возраста, которые были бы обогащены изотопом  $S^{34}$  более чем на  $14^{\circ}/\text{оо}$ . В серии образцов из Техаса и Нью-Мексико, представляющих эвапориты верхней и средней перми, наблюдается определенная закономерность, заключающаяся в уменьшении содержания изотопа  $S^{34}$  от  $13$  до  $10^{\circ}/\text{оо}$  при переходе от древних к более молодым образованиям (Тод, Монстер, 1964).

В океанических сульфатах триасового возраста количество изотопа  $S^{34}$  вновь резко возрастает. На границе триаса и юры, а также в среднем карбоне отмечаются периоды понижения значений  $\delta S^{34}$  до  $15^{\circ}/\text{оо}$ . В верхнем мелу, вероятно, произошло быстрое увеличение содержания изотопа  $S^{34}$  в океанической воде почти до современного уровня. Об этом свидетельствует, например, тот факт, что обнаружена большая разница в изотопном составе серы сульфатов из 2000-футовой толщи эвапоритов Флориды, причем эвапориты раннего альба изотопно легкие, а позднего — тяжелые (Ault, Kulp, 1959). По данным Холзера и Каплана (Holser, Kaplan, 1966), подобная же закономерность отмечается и в эвапоритах альба в районе Багамских островов.

К концу мелового и в третичный период сульфат океанической воды слабо обогатился изотопом  $S^{34}$ , причем к концу третичного периода он содержал этого изотопа незначительно больше по сравнению с современным уровнем. С конца третичного периода и до настоящего времени величины  $\delta S^{34}$  понижались. Интересно, что сейчас фактически отсутствуют водоемы, где сульфаты были бы заметно обогащены изотопом  $S^{34}$  по сравнению с океаническим. И, наоборот, во многих внутренних морях сульфаты имеют более низкие значения  $\delta S^{34}$ . По-видимому, тенденция к уменьшению содержания изотопа  $S^{34}$  в океане сохраняется и в современных условиях развития земной коры.

Как видно из вышеизложенного, существует определенная цикличность в характере изменения изотопного состава океанического сульфата со временем. Выяснение причин такой цикличности представляет несомненный интерес.

Как известно, анионный состав океанов формировался под влиянием привноса в него продуктов выветривания разнообразных пород, а также вулканических эксгальций. Немаловажное значение имели активная деятельность микроорганизмов по извлечению ряда элементов и процессы образования галоидных осадков. Согласно подсчетам Голдшмидта, только незначительная часть хлора, третья часть серы и бора, содержащихся в океане, поступили сюда за счет выветривания изверженных пород. Если учесть, что еще большее количество хлора и серы захоронено в эвалоритах, становится очевидной громадная роль процессов дегазации мантии и вулканической деятельности в истории формирования солевого состава океана. Состав газовых эксгальций в основных чертах оставался практически постоянным, изменения касались лишь количественных соотношений между разными формами серы, углерода и азота (Виноградов, 1967). Процесс дегазации мантии имел первостепенное значение на раннем и среднем этапах развития Земли, до возникновения микроорганизмов и условий, благоприятных для галогенных процессов. По данным Н.М. Страхова (1963), галогенные породы сохранились, только с кембрийского периода. В докембрийский период земная кора находилась в геосинклинальной стадии, что не способствовало развитию галогенного процесса. Если галогенные формации тогда и возникали, то они принадлежали к лагунному типу и имели небольшие размеры. В ходе дальнейшего геологического развития Земли такие отложения легко разрушались. В более позднем докембрии на платформах, сформировавшихся к тому времени, не было благоприятного для галогенеза сочетания аридного климата и тектонических структур.

За длительный докембрийский период истории жизни Земли, когда эвалориты фактически не образовывались, концентрация хлора и сульфатов в океане должна была постепенно увеличиться. По мнению многих исследователей, в начальный период эволюции Земли воды гидросферы превратились в хлоридные с ничтожным количеством сульфатов (Виноградов, 1967; Страхов; 1963). Предполагается, что эти сульфаты образовались в результате взаимодействия продуктов вулканических эманаций ( $H_2S$  и  $S$ ) с фотохимическим кислородом, возникшим в небольшом количестве из воды в верхних слоях атмосферы под воздействием ультрафиолетового излучения Солнца.

Как было показано ранее, химическое окисление серы до сульфатов при температурах порядка  $100^\circ C$  и ниже не сопровождается заметным изотопным эффектом. Можно полагать, что некоторое количество  $SO_2$  образовалось также в вулканических эманациях при более высоких температурах в результате взаимодействия серы с водой и окислами металлов и карбонатами. Как показали эксперименты, образующийся при температурах  $300-500^\circ C$  при таких реакциях сульфат показывает обогащение изотопом  $S^{34}$  до  $10\%$  по сравнению с элементарной серой. Можно полагать поэтому, что океанический сульфат уже в начальный период истории развития Земли имел несколько повышенное содержание изотопа  $S^{34}$  по сравнению с метеоритной серой. Степень обогащения этим изотопом определялась, с одной стороны, интенсивностью реакции образования сульфата при низкотемпературном окислении серы кислородом, а с другой, — интенсивностью реакции образования сульфатов в вулканическом процессе. В настоящее время, к сожалению, отсутствуют данные, которые дали возможность оценить роль каждого из этих факторов.

После появления сульфат-редуцирующих микроорганизмов, способствующих извлечению изотопа  $S^{32}$  из сульфата, происходило постепенное обогащение сульфата океанической воды изотопом  $S^{34}$ . Этот процесс, вероятно, замедлился после зарождения фотосинтеза в связи с поступлением в океан большого количества сульфатов, образовавшихся при окислении серы вулканических эксгалляций и сульфидов пород и имеющих значения  $\delta S^{34}$ , близкие к метеоритному отношению.

Вероятно, в верхнем протерозое изотопный состав серы океанического сульфата испытывал незакономерные циклические колебания в связи с изменением интенсивности вулканической и, возможно, микробиологической деятельности. По мере же накопления в гидросфере сульфатов и затухания вулканической активности к концу протерозоя изотопный состав его должен был меняться незначительно. По данным Тода и Монстера (1964), протерозойские эвапориты, имеющие возраст около 1 млрд. лет, минимально обогащены изотопом  $\delta S^{34}$  (до  $14,4\text{‰}$ ).

С нижнего кембрия происходит интенсивное развитие галогенеза, что привело к некоторому распресению гидросферы (Страхов, 1963). При уменьшении общего содержания сульфата в океане на его изотопном составе серы более ощутимо сказывалось влияние геологических и биологических процессов. Рассмотрение характера изменения кривой изотопного состава серы океанических сульфатов во времени (рис. 33) показывает корреляцию ее в общем виде с кривой трансгрессий и регрессий моря (Страхов, 1949; Ронов, 1964).

### Подземные воды и термальные источники

Исследование состава подземных вод, минеральных и термальных источников важно как для геохимии осадочных образований, так и для рудного процесса. Вода является главным агентом переноса основной массы материала в процессах диагенеза и метаморфизма осадочных толщ. Химический состав вод формируется и изменяется в результате взаимодействия их с породами и под влиянием различных микробиологических процессов. Изучение изотопного состава кислорода и водорода в пластовых водах и источниках позволило в ряде случаев определить их происхождение и проследить пути миграции (Craig, 1966; Krouse et al., 1969).

В одной из ранних работ Тод с сотрудниками (Thode et al., 1949) при анализе родниковых вод обнаружили, что растворенные в них сульфаты по изотопному составу серы аналогичны сульфатам морского происхождения ( $\delta S^{34}$  изменялось от  $+20$  до  $+28\text{‰}$ ). Сероводород из этих вод показал обогащение изотопом  $S^{32}$  до  $42\text{‰}$  по сравнению с сульфатами, что свидетельствует о его биогенной природе.

В более поздних детальных исследованиях были вскрыты интересные особенности поведения изотопов сульфидной и сульфатной серы в пластовых водах (Панкина и др., 1966; Müller et al., 1966; Nevl et al., 1970). В пластовых водах даже в пределах отдельных формаций наблюдаются большие вариации изотопного состава серы как в сульфатах ( $\delta S^{34}$  от  $-5$  до  $+41\text{‰}$ ), так и в сероводороде (от  $-32$  до  $+21\text{‰}$ ), что определяется наличием эвапоритов в осадочной толще, интенсивностью редукции сульфатов и подтоком поверхностных вод. Эту зависимость можно проследить на примере Кавказских Минеральных Вод.

В табл. 54 приведены данные по изотопному составу серы сульфатов и сульфидов пород, а в табл. 55 — сульфатов и сульфидов из природных вод Кавказа.

Как видно, воды из отложений юрского возраста в районе Кисловодска имеют высокое содержание иона сульфата (до  $1,527 - 1,760$  г/л). Отсутствие в них сероводорода указывает на то, что сульфаты здесь не подвергались процессу редукции. Сера сульфатов вод по изотопному составу близка к сере эвапоритов в этом же районе. Юрские воды Мацесты и Хосты (табл. 55, N 29, 30) при низких концентрациях сульфатов содержат много сероводорода. Известно, что воды данного района обогащены органическим веществом и имеют несколько повышенную температуру, что благоприятно для бактериальной редукции сульфатов. Поскольку почти вся сульфатная сера в таких водах перешла в сероводород, то не удивительно, что изотопный состав серы последнего приближается к таковому для сульфатов эвапоритов соответствующего возраста.

Таблица 54. Изотопный состав серы сульфатов и сульфидов пород (Панкина и др., 1966)

Место отбора	Возраст	Порода	Глубина, м	$\delta S^{34}$ , ‰	
				сульфат	сульфид
Нальчик	Третичный	Мергель	109	-25,7	-34,9
"	"	Аргиллит	288	+2,5	-2,3
"	"	"	344	-24,8	-29,8
"	"	Мергель	476	+13,8	-1,2
Пятигорск	Юра, титон	Гипс	1311	+12,5	-
"	" "	Ангидрит	1315	+12,5	-
"	" "	"			

Таблица 55. Изотопный состав серы сульфатов и сульфидов из природных вод Кавказа (Панкина и др., 1966)

№ п.п.	Место отбора, номер скважины	Возраст вмещающих пород	$\delta S^{34}$ , ‰		$SO_4^{2-}$ , г/л	$H_2S$ , г/л
			$SO_4^{2-}$	$H_2S$		
1	Ст. Киевская	Миоцен	+8,0	-	-	-
2	Горячий Ключ, 1-Б	Третичный	+30,9	+17,6	-	0,0695
3	" " 37-3	"	-	+18,7	0,0357	0,112
4	" " 100	"	-	+20,9	-	0,0962
5	" " "	"	+41,0	+16,3	-	0,1688
6	Пятигорск, 29	Мел	+16,7	-25,3	0,8118	0,007
7	" " "	"	+17,0	-25,3	-	-
8	" Л-1	"	+17,0	-25,3	0,8567	0,0016
9	Нальчик, 2	"	+18,0	-	3,1677	0,04
10	Пятигорск, 20	"	+21,9	-15,1	-	-
11	Нальчик, 2	"	+16,8	-16,9	-	-
12	Пятигорск, 19	Валанжин	+12,4	-	1,0444	Нет
13	" 26	"	+4,2	-	0,586	"
14	Железноводск, Славяновский источник	Нижний мел	+12,6	-	0,846	"
15	Железноводск, Смирновский источник	" "	+11,4	-	0,681	"
16	Эссентуки, 20	Верхний валанжин	+4,2	-	0,5069	"
17	Кисловодск, 5-0 Бис	" "	+8,8	-	-	"
18	Кисловодск, 5-0	Нижний валанжин	+9,5	-	-	"
19	Кисловодск, 7	То же	-	-	0,6866	"
20	Кисловодск, нарзан	" "	+7,2	-	0,6866	"
21	Кисловодск, 19	" "	+0,7	-	0,4961	"
22	Кисловодск, общий нарзан, источник	" "	+8,5	-	0,586	"
23	Эссентуки, 1	" "	-	+3,2	0,0074	0,0206
24	" "	" "	-	+2,9	-	-
25	" 2	" "	-	+7,3	0,0235	0,0022*
26	Ст. Мацеста, 7	Сенон-турон	-	+8,8	0,0010	0,1874
27	" " 9 к	Баррем	-	+10,0	0,0040	0,0816
28	Нефтянское, родник	Нижний мел	-	+8,8	-	-
29	Ст. Мацеста, 1-Т	Верхняя юра	-	+9,8	0,0034	0,4316
30	Хоста, 2-1	" "	-	+11,8	0,0120	0,3875
31	Кисловодск, сульфатный нарзан	Юра, титон	+11,4	-	1,5275	Нет
32	Кисловодск, 23	" "	+12,8	-	1,760	"

\* Пробы отобраны в разное время года.

Воды более молодых, меловых отложений по изотопным гидрохимическим характеристикам можно разбить на три группы.

К первой группе относятся воды, в которых сульфатная сера по изотопному составу близка к эвапоритам того же возраста. Эти воды (табл. 55, N 6-9) имеют большое содержание сульфатов и небольшое — сероводорода, который обогащен изотопом  $S^{32}$  до  $40^{\circ}/\text{оо}$  по сравнению с сульфатами. Значительное разделение изотопов в этом случае объясняется малой интенсивностью процесса бактериальной редукции сульфата. Поскольку до сероводорода редуцируется в этом случае не более 0,5% от первоначального количества сульфатов, этот процесс не сказался на изотопном составе серы последних.

Ко второй группе относятся воды, содержащие серу с более низкими значениями  $\delta S^{34}$ , чем морские сульфаты. В них нет сероводорода, но много сульфатов. Эти особенности вод объясняются отсутствием в районах их развития значительных отложений эвапоритов мелового возраста и подтоком вод из зоны активного водообмена, что полностью подтверждается данными гидрогеологических наблюдений (табл. 55, N 12-16). За счет метеорных вод значения  $\delta S^{34}$  сульфатов могут понизиться только до  $+3,4 - +7^{\circ}/\text{оо}$ . В пластовых же водах наблюдаются и более низкие величины этих значений, что связано с растворением метеорными водами вторичных сульфатов, образующихся при окислении биогенных сульфидов пород.

К третьей группе относятся бессульфатные воды с небольшим содержанием сероводорода (табл. 55, N 23-28), значения  $\delta S^{34}$  для которого варьируют в тех же пределах, что и для сульфатов второй группы вод: от  $+2,9$  до  $+7,3^{\circ}/\text{оо}$ . Можно полагать, что источник серы этих вод такой же, как и у предыдущей группы, т.е. метеорные воды и вторичные сульфаты. Однако весь сульфат в этом случае был редуцирован до сероводорода.

Воды из третичных отложений Кавказа обнаружили такую же закономерность в распределении изотопов серы, как и более древние. Следует обратить внимание на тот факт, что при благоприятных условиях редукции сульфатов, которые создаются при температурах порядка  $50-60^{\circ}\text{C}$  и наличии органического вещества, сера последних обогащается изотопом  $S^{34}$  в большей степени, чем сульфатов эвапоритов.

Характер и причины вариаций изотопного состава серы сульфатов и сероводорода в минеральных источниках и термальных рассолах аналогичны пластовым водам (Krouse et al., 1969; Nielsen, Rambow, 1969; Smejkal et al., 1971).

Крейг (Craig, 1966) и Кроуз с соавторами (Krouse et al., 1969), сопоставив изотопный состав кислорода в термальных водах и метеорных осадках из одних и тех же районов, обнаружили их идентичность. На основании этого был сделан вывод об образовании вод из местных осадков. Кроуз и др. (Krouse et al., 1969) показали, что значения  $\delta S^{34}$  сульфатной серы в водах из источников на большой территории Западной Канады варьируют от  $+12$  до  $+27^{\circ}/\text{оо}$ . В отдельных районах сульфаты из источников, приуроченных к определенным формациям, имели довольно однородный изотопный состав серы, который мало изменялся со временем. Поскольку поверхностные воды содержат несравненно меньше сульфатов, чем источники, и значения  $\delta S^{34}$  для них изменяются в небольших пределах, незаконномерные вариации изотопного состава сульфатной серы в источниках со временем труднообъяснимы смешением термальных и холодных поверхностных вод. Сходство изотопного состава сульфатной серы источников с одновозрастными эвапоритами свидетельствует о том, что метеорные воды, проникая в осадки, растворяли эвапориты, и их сера являлась источником для сульфатов подземных вод. Небольшие вариации изотопного состава сульфатов в водах со временем могут быть обусловлены разной степенью и условиями бактериальной редукции сульфатов. В связи с этим интересно отметить, что сероводород из источников обогащен до  $10-14^{\circ}/\text{оо}$  изотопом  $S^{32}$  по сравнению с сульфатом. На бактериальную природу сероводорода указывают высокое содержание в нем легкого изотопа серы и присутствие в воде бикарбонатов со значениями  $\delta C^{13}$  от  $-10$  до  $-35^{\circ}/\text{оо}$ . Последнее свидетельствует об образовании бикарбонатов при окислении органического вещества.

В семи источниках Чехословакии значения  $\delta S^{34}$  сульфатной серы варьируют от  $-13$  до  $+24^{\circ}/\text{оо}$ , а сульфидной от  $-38$  до  $+17^{\circ}/\text{оо}$  (Smejkal et al., 1971). Коэффициент разделения, рассчитанный по данным содержания и изотопного состава сульфатной и сульфидной серы, в разных источниках изменяется от 1,001 до 1,031,

Таблица 56. Изотопный состав серы в пробах из Красного моря (Hartman, Nielsen, 1966)

Проба	%	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , г/л	δS <sup>34</sup> , ‰
Морская вода	-	3108	+20,8
Рассол	-	798	+20,3
Иловая вода	-	819	+20,4
Осадок, свободный от соли	0,655	-	+24,3

Таблица 57. Изотопный состав серы сульфидов из осадков Красного моря (Kaplan et al., 1969)

Номер скважины	Глубина, см	Тип осадка	δS <sup>34</sup> , ‰				
			общий сульфид	сфалерит	пирит	халькопирит	ангидрит
127K	610	Сульфидный	+4,6	-	+5,7	+5,9	-
85K	180	Аморфный гетит	+3,4	-	-	+3,3	-
120K	140-150	Железистый монтмориллонит	+6,3	+6,5	+3,6	-	+23,5
84K	200-210	То же	+9,8	-	+7,7	+8,9	-
	310-320	Аморфный гетит	-	-	+4,6	-	-
118K	160-168	Кластический	-	-	-31,7	-	-
	170-190	"	-	-	-31,6	-31,3	-
	385	Аморфный гетит	-	-	+10,6	-	-
	385-387	" "	-	-	+10,0	-	-

Таблица 58. Изотопный состав серы гидротерм Челекена (Виноградов и др., 1969)

Характеристика образцов	δS <sup>34</sup> , ‰
Сульфаты хлоридно-натриевых законтурных вод	От +5,8 до +10,9
Красноцветная толща (22 образца)	
Воды из контура нефтеносности	
Отстойник I нефтепромысла, Запад	+28,7
" II " Алигул	+28,6
" III " Дагаджик	+13,7
Скв. P-56, Северное крыло	+18,4
Скв. P-29 " "	+14,5
Воды грязевых вулканов	
Западный Порсугель	+24,6
Розовый Порсугель	+16,5
Сероводород нефтяных скважин (3 образца)	от +12,0 до +13,2
Сульфиды цинка и железа у устья скважин	от +10,8 до +14,7

причем его величина не коррелирует с температурой воды источника. Сульфидная сера в тех случаях, когда ее количество составляло менее 20% от общей серы, показала существенное обогащение изотопом  $S^{32}$  по сравнению с сульфатом. Большой коэффициент разделения, составляющий в ряде источников 1,026–1,031, свидетельствует о биогенной природе сульфидной серы. Сульфатная же сера в одних источниках образована за счет растворения эвалоритов, в других – за счет окисления осадочных сульфидов.

Измерения содержания D и  $O^{18}$  в термальных рассолах, выходящих на дне Красного моря, показали, что они образуются при выщелачивании осадков морской водой, циркулирующей по разлому до геотермальных районов (Craig, 1966). В табл. 56 приведены результаты изотопного анализа серы морской воды и рассола.

Содержание сульфатов в рассоле гораздо выше, чем в морской воде, а изотопный состав их серы аналогичен. Возможно, что морские воды на своем пути выщелачивали эвалориты с серой, изотопный состав которой был близок к сульфату современного океана.

Хотя сероводород в рассолах Красного моря не наблюдается, из осадков впадины Атлантик, где отлагаются окислы цветных металлов, удалось выделить и проанализировать разного минерального вида сульфиды (Kaplan et al., 1969). Как видно из данных, приведенных в табл. 57, в большинстве проб сульфиды показывают повышенное содержание изотопа  $S^{34}$ . Более интересен тот факт, что между сосуществующими сульфидами не наблюдается той разницы в изотопном составе, которую следовало бы ожидать, исходя из теоретических расчетов. Кроме того, пирит показывает более низкую величину  $\delta S^{34}$ , чем сфалерит.

Интересные данные получены при исследовании металлоносных термальных рассолов Челекена (Виноградов и др., 1969). Результаты приведены в табл. 58. Пониженные значения  $\delta S^{34}$  (от +6 до +11 ‰) в сульфатах из хлоридно-натриевых вод этого района объясняются растворением гипсов из красноцветных пород, сформировавшихся в опресненном бассейне. Сульфаты из нефтяных вод показали иной изотопный состав серы, поскольку источник их другой, а содержание изотопа  $S^{34}$  в них повышено за счет бактериальной редукции. Интересно, что сульфиды металлов, осаждающиеся на поверхности, имеют такой же изотопный состав серы, что и сероводород нефтяных скважин, который заметно отличается от серы сульфатов хлоридно-натриевых вод. Поэтому нельзя согласиться с выводом авторов о связи металлов с хлоридно-натриевыми водами красноцветов. Более вероятно, что они выносились глубинными водами.

Таким образом, изотопные исследования дают дополнительные критерии для суждения о генезисе и процессах, протекающих при формировании подземных вод. Сопоставление их с гидрогеологическими данными дает сведения об изотопном составе серы древних водоемов, в которых формировались воды.

## ГОРЮЧИЕ ИСКОПАЕМЫЕ

## Нефть

Большинство исследователей пришли к выводу об образовании нефти из сапропеля, возникшего из планктонных организмов и остатков растений в восстановительной обстановке среди осадков морей и озер. Поскольку на первом этапе разложения планктона происходит разрушение белка с выделением серы в виде сероводорода, вторичное происхождение серы в нефти не вызывает сомнений.

Сырая нефть содержит серу в количестве от 0,01 до 12%. Она присутствует здесь в свободном виде, в виде растворенного сероводорода, а также в составе таких соединений, как меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены и тиофаны (Добрянский, 1961). Существует некоторый параллелизм между содержанием в нефти смолистых веществ и серы, что объясняется преимущественной связью последней с нелетучими фракциями. Вообще смолистые вещества характерны для нефтей, залегающих в молодых породах, однако не наблюдается зависимости между содержанием серы в нефтях и их возрастом. Так, палеозойские нефти Заволжья имеют много серы, в то время как нефти такого же возраста в США почти бессернисты.

Первые детальные исследования по изотопии серы, выполненные канадскими и советскими учеными, показали, что изотопный состав серы нефтей варьирует в широком диапазоне величин  $\delta S^{34}$  от  $-21$  до  $+28$ ‰, при этом были вскрыты интересные закономерности поведения изотопов серы (Thode et al., 1958; Harrison, Thode, 1958; Thode, Monster, 1965; 1970; Еременко, 1960, 1965; Еременко, Панкина, 1962, 1963; Панкина, Максимов, 1964; Панкина, 1964; Панкина, Мехтиева, 1964).

В пределах одного месторождения нефть показывает довольно однородный изотопный состав серы. В качестве примера можно привести анализы образцов сырой нефти, отобранных из удаленных одна от другой скважин месторождения Ледук, Альберта, площадь которого свыше 200 км<sup>2</sup>. Нефтяные залежи расположены в породах верхнедевонского бассейна. Содержание серы в нефтях каждой залежи меняется незначительно, однако в разных залежах оно варьирует от 0,19 до 1,78%. Несмотря на такие большие колебания содержания серы, изотопный состав ее для всех нефтяных полей на этой огромной территории чрезвычайно однороден — среднее значение  $\delta S^{34} +12,4$ ‰. Однородность изотопного состава серы отмечена и для разновозрастных нефтей из месторождений Ирака (Thode, Monster, 1970). На нефтяных полях, расположенных здесь на территории протяженностью более 300 км, нефть в породах верхнего мела имеет значения  $\delta S^{34}$  от  $-5,3$  до  $+1,5$ ‰, в породах среднего мела от  $-5,4$  до  $+1,8$ ‰ и нижнего мела от  $-6,2$  до  $+1,4$ ‰. На рис. 34 показано пространственное распределение средних значений  $\delta S^{34}$  для нефтей из иракских месторождений, залегающих в породах мелового возраста. Можно видеть повышение этих величин в нефтях из краевых месторождений. Возможно, что эта закономерность случайная. Не исключено, однако, что она отражает различные условия формирования осадков в периферических и центральных частях бассейна.

Харрисон и Тод (Harrison, Thode, 1958) определили изотопный состав серы из асфальтитов и неорганических соединений ее по вертикальному разрезу пород третичного возраста бассейна Уинта (Юта). Бассейн примечателен тем, что в начале эоцена эпиконтинентальное море превратилось во внутреннее, и со временем соленость и бактериальная активность в нем сильно возросли. На основании геологических и химических исследований были определены материнские породы для асфальтитов этого района. Изотопные данные приведены в табл. 59, откуда видно закономерное обогащение изотопом  $S^{34}$  асфальтитов при переходе от более старого озокерита к более молодому вуртшилиту. Аналогичным образом изменяется и изотопный состав серы пирита из материнских пород, причем почти во всех случаях он близок к таковому для серы асфальтитов. Исключением является озокерит:

свободный асфальтит содержит больше изотопа  $S^{34}$ , чем пирит предполагаемой материнской породы и экстрагированный из нее асфальтит. Однако в этом случае есть сомнение в определении материнской породы.

Постепенное возрастание содержания изотопа  $S^{34}$  в более молодых породах согласуется с представлением о бактериальном восстановлении ограниченного количества сульфата в небольшом бассейне, в результате чего остаточный сульфат все больше и больше обогащался этим изотопом. Поскольку изотопный состав серы в асфальтитах из пород бассейна отражает изменение такового в сульфатах, исследователи пришли к выводу, что соотношение изотопов серы в нефти определяется главным образом изотопным уровнем сульфата той среды, где формировались углеводороды нефти, т.е. сульфата воды бассейна осадконакопления (Harrison, Thode, 1958; Thode et al., 1958; Thode, Monster, 1965; Еременко, Панкина, 1953; Панкина, Максимов, 1964). Этот вывод подтверждается, по мнению названных исследователей аналогичным характером изменения изотопного состава серы нефти и эвапоритов в зависимости от геологического возраста их от девона до перми. Остановимся на этом вопросе более детально, поскольку для этого имеется достаточное количество изотопных данных.

На рис. 35 приведены изотопные данные для нефтей из различных месторождений и кривая изменения состава серы океанического сульфата в зависимости от возраста. Одновозрастные нефти из разных районов мира показывают широкий диапазон значений  $\delta S^{34}$  (в пределах  $15^{\circ}/\text{oo}$ ), причем во всех случаях сера нефти обогащена изотопом  $S^{32}$  по сравнению с морским сульфатом того же возраста. Намечается тенденция к сближению изотопного состава серы нефтей и сульфатов с увеличением возраста. Так для молодых нефтей и сульфатов разница в величинах  $\delta S^{34}$  более  $20^{\circ}/\text{oo}$ , а для нефтей пермского возраста и более древних она уменьшается до  $8-10^{\circ}/\text{oo}$ .

Несомненно, что изотопный уровень морского бассейна, где отлагались нефтематеринские породы, оказал влияние на изотопный состав серы нефтей (Harrison, Thode, 1958). Однако не только этот фактор определял изотопный состав серы нефтей. Так, привлекает внимание отсутствие связи между изотопным составом серы сульфатов пластовых вод и таковым в нефтях. В месторождении Ледук при содержании сульфатов в пластовых водах около 0,06% и значениях  $\delta S^{34}$  для них от +12,6 до +22,6% сера нефтей показала обогащение изотопом  $S^{34}$  до  $12^{\circ}/\text{oo}$ .

Таблица 59. Содержание и изотопный состав серы в свободном асфальте в различных соединениях серы из материнских пород, от молодых к древним (Harrison, Thode, 1958)

Формация, органическое вещество	$\delta S^{34}, ^{\circ}/\text{oo} (S, \%)$			
	свободный асфальт	экстрагированный асфальт	$SO_4$ породы	пирит породы
Уинта, вурцилит	+30,6 (3,7)	+28,4 (3,1)	+27,2 (0,6)	+23,7 (0,2)
Верхняя, Грин Ривер, гильсонит	+23,3 (0,3)	+27,9 (0,9)	+29,0 (0,1)	+30,8 (0,04)
Средняя, Грин Ривер, сырая нефть	+28,2 (0,1)	-	-	-
Нижняя, Грин Ривер, альбертит	+14,6 (0,4)	+12,6 (0,4)	+14,8 (0,05)	+15,0 (0,01)
Уасатч, озокерит	+12,1 (0,06)	+5,7 -	-10,7 (0,3)	+3,0 (1,01)

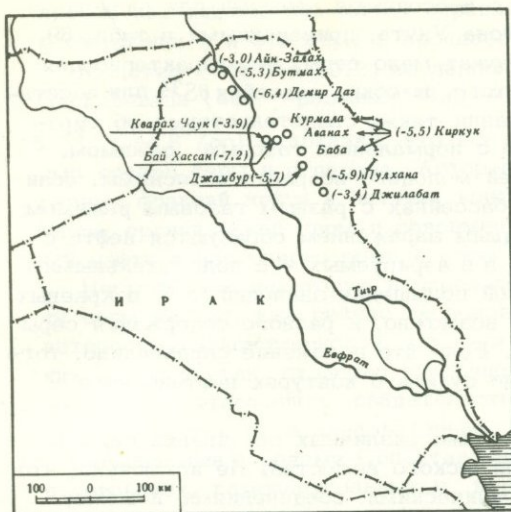


Рис. 34. Схема расположения ряда нефтяных месторождений Ирака  
В скобках показаны средние значения  $\delta S^{34}$  (Thode, Monster, 1969)

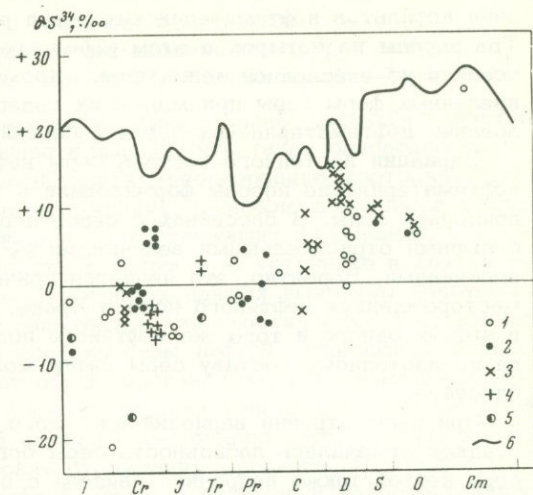
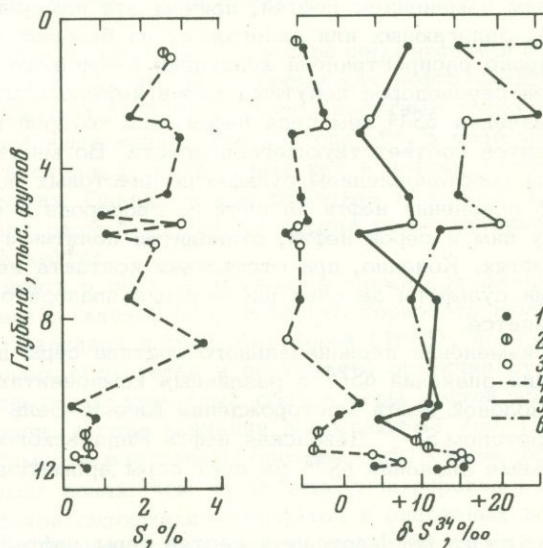


Рис. 35. Изотопный состав серы нефтей из отложений разного возраста

1 - СССР; 2 - США; 3 - Канада; 4 - Ирак; 5 - Венгрия; 6 - изменение изотопного состава сульфатной серы океана во времени

Рис. 36. Распределение содержания серы и величин  $\delta S^{34}$  в палеозойских нефтях, сероводороде и сульфате вод по глубине залегания (Vre-denburg, Cheney, 1971)

1 - Тенслип; 2 - Мадисон; 3 - Фосфория; 4 - нефть; 5 - сероводород; 6 - сульфат пластовых вод



В месторождении Палванташ сульфаты пластовых вод имеют более высокие значения величин  $\delta S^{34}$  (+22 - +26 ‰), а сера нефтей - очень низкие, около -4,2 ‰. Поэтому можно полагать, что существенные вариации значений  $\delta S^{34}$  в однообразных нефтях и возрастание этих величин в более древних свидетельствуют о влиянии условий осадкообразования и, возможно, изменении изотопного состава серы нефтей со временем.

Все нефтематеринские породы, как полагают, образуются в бассейнах с сероводородным заражением. В главе IV были показаны изотопные критерии для по-

добных осадков. Интересно сопоставить их с изотопными данными для разного типа асфальтов нефтематеринских пород района Уинта, приведенными в табл. 69. Три породы из четырех в этом районе содержат мало серы, что характерно для осадков из окисленной зоны моря. Кроме того, высокие значения  $\delta S^{34}$  для восстановленных форм серы при малом их содержании также свидетельствуют об образовании нефтематеринских пород в бассейне с нормальным газовым режимом.

Вариации изотопного состава серы нефтей молодого возраста объяснимы, если нефтематеринские породы формировались в бассейнах с разным газовым режимом придонной воды. В бассейнах с сероводородным заражением образуются нефти с большими отрицательными величинами  $\delta S^{34}$ , а в аэрируемых - с положительными величинами. Вероятно, это является причиной повышения значений  $\delta S^{34}$  в краевых месторождениях нефтяного поля в Ираке, а возможно, и разного содержания серы в нефтях одного и того же нефтяного поля. Если это положение справедливо, тогда по изотопному составу серы нефти можно судить о контурах нефтеносного бассейна.

При рассмотрении вариаций изотопного состава различных соединений серы в осадках отмечалась лабильность серы органического вещества. Не исключено, что сера нефтей также непрочна связана с органическими соединениями и может выделяться при процессах старения нефти или вступать в реакции изотопного обмена с сероводородом и элементарной серой.

На возможность изменения изотопного состава серы нефти в процессе ее старения указывают Вреденбург и Чиней (Vredenburg, Cheney, 1971). Они показали, что изотопный состав серы палеозойских нефтей из бассейна Винд Ривер зависит от глубины ее залегания: выше уровня в 8600 футов значение  $\delta S^{34}$  в нефти варьирует от  $-7,6$  до  $-1,7$ ‰, а ниже 10 000 футов от  $-2,4$  до  $+7,5$ ‰. Содержание серы в нефти также изменяется с глубиной. Если нефть верхних горизонтов осернена в среднем на 2,5%, то в нефти нижних горизонтов содержание серы понижается до величины менее 1% (рис. 36). Параллельно с этим происходит обогащение попутного газа сероводородом. Авторы связывают данные закономерности с термальным изменением нефтей, причем эти изменения могут происходить только в нефтях, залегающих или залежавших на большой глубине (более 10 000 футов).

Широко распространена концепция вторичного осернения нефти. В большинстве случаев сероводород попутных газов нефтяных месторождений имеет более высокие значения  $\delta S^{34}$ , чем сера нефти, для которой последние близки к таковым для эвапоритов соответствующего возраста. Во многих случаях это объясняется почти полным восстановлением сульфатов пластовых вод. Если справедливо предположение об осернении нефти за счет сероводорода и возможности изотопного обмена между ним и серой нефти, становится понятным увеличение значений  $\delta S^{34}$  в древних нефтях. Конечно, при отсутствии контакта нефти с пластовыми водами, содержащими сульфаты за счет растворения эвапоритов, изотопный состав серы ее сохраняется.

Об изменении первоначального состава серы древних нефтей свидетельствуют вариации значений  $\delta S^{34}$  в различных компонентах нефти (табл. 60).

В молодой нефти месторождения Кичиль-Бель все компоненты обогащены легким изотопом  $S^{32}$ . Девонская нефть Радаевского месторождения показывает положительные значения  $\delta S^{34}$  за счет серы ароматических соединений и смол, в то

Таблица 60. Изотопный состав серы нефтей и их компонентов (Панкина, Максимов, 1964)

Месторождение	Горизонт	$\delta S^{34}$ , ‰				
		нефти	ароматические соединения	бензол-ные смолы	спирто-бензол-ные смолы	асфальтены
Кичиль-Бель	Бухарский	-21,0	-22,5	-21,0	-21,0	-21,7
Радаевское	Пашийский	+4,2	+3,5	+4,2	+3,8	-3,8

время, как асфальтены имеют отрицательные значения  $\delta S^{34}$ , что свидетельствует о внедрении в нефть серы в процессе ее миграции и старения.

Монстер (Monster, 1972) исследовал различные компоненты в трех нефтях из Саскачевана ( $\delta S^{34}$ , равными +9,4; +9,0; +3,9 ‰) и битума из Мак-Муррей ( $\delta S^{34} = +4,8$  ‰) и показал, что все компоненты имеют очень однородный изотопный состав серы и углерода. Автор пришел к выводу, что такая однородность разных фракций нефти и битума, контрастирующая с неоднородным изотопным составом органической серы в современных отложениях, возникла в процессе миграции нефти и изотопного обмена серы нефти и серусодержащих соединений.

Несмотря на некоторую неопределенность в вопросе об источнике и сохранности серы нефтей, уже сейчас на основании изотопных данных выявлены некоторые интересные закономерности, которые используются для генетических и практических выводов. Так, сходство изотопного состава серы нефтей, залегающих в разновозрастных отложениях, свидетельствует об образовании их в результате латеральной миграции, а следовательно, и о существовании генетической связи нефти с вмещающими породами. Сопоставление вариаций изотопного состава серы нефтей в девонских, каменноугольных и пермских отложениях Среднего Поволжья с данными геохимических исследований нефтей, газов и битумов и палеотектоническими условиями осадконакопления позволило выделить несколько циклов нефтеобразования (Панкина, Максимов, 1964). По изотопным данным были разграничены нефти триасового возраста и более молодые на месторождениях Ирака (Thode, Monster, 1970).

#### Попутные газы нефтяных месторождений

Относительно происхождения сероводорода газов нефтяных и газовых месторождений существуют различные предположения: бактериальная редукция сульфатов, химическое восстановление сульфатов органическим веществом, старение нефти.

В табл. 61 и 62 приведены данные изотопного состава серы нефтей и сопутствующих им газов Северной Америки и Европы. В то время как нефти имеют и положительные, и отрицательные величины  $\delta S^{34}$ , сероводород попутных газов в большинстве залежей содержит повышенные количества изотопа  $S^{34}$ . В ряде месторождений наблюдается однородный изотопный состав серы как в нефтях, так и в газах, причем он идентичен в тех и других. Однако можно отметить и залежи, где газ на разных горизонтах показывает разный изотопный состав серы, который существенно отличается от такового в нефтях.

Анализ изотопного состава нефти и попутного газа, а также содержание сульфатов пластовых вод в ряде месторождений бобриковского горизонта Волго-Уральского района, проведенный Р. Г. Панкиной и В. Л. Мехтиевой (1964), показал, что сероводород в этих месторождениях образуется в результате редукции сульфатов. Как видно из табл. 62, в то время как изотопный состав серы нефтей из разных месторождений довольно однороден, в газе вариации достигают 11 ‰. Причем отмечается определенная зависимость изотопного состава серы сероводорода от содержания сульфатов в пластовых водах: чем их больше, тем сероводород больше обогащен изотопом  $S^{32}$ . Высокое содержание сульфатов в пластовых водах при прочих равных условиях на более слабую интенсивность редукции их по сравнению с поступлением, а при этом, как известно, сероводород обогащается изотопом  $S^{32}$ .

Только при редукции значительной доли сульфатов изотопный состав суммарно выделившегося сероводорода приближается к таковому для исходного сульфата. Поэтому сероводород с высокими значениями  $\delta S^{34}$  встречается в газовых месторождениях, где его концентрация значительна. Примером может служить газо-нефтяное месторождение Лак (юго-западная Франция), содержание сероводорода в газах которого достигает 15%, а значение  $\delta S^{34} +14,5\%$  (Гриненко, Вдовыкин, 1966). Залежи газов с высоким содержанием сероводорода и большими значениями  $\delta S^{34}$  в нем распространены в Канаде (Thode et al., 1958), Средней Азии и других районах.

Таблица 61. Содержание и изотопный состав серы в нефтях и ассоциирующих с ними газах

Месторождение	Возраст вмещающей породы	Нефть		Газ		Литературный источник
		общая сера, %	$\delta S^{34}, \text{‰}$	концентрация $H_2S$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	
Ледук	Средний девон	0,30	+12,1	-	+13,8	Thode et al. (1958)
"	" "	0,30	+12,6	-	+12,6	То же
"	" "	0,28	+11,9	-	+15,5	"
Стетлер	" "	1,45	+13,1	-	+13,8	"
Биг Вэлли	" "	1,04	+12,8	-	+12,4	"
"	Верхний девон	0,63	+11,7	-	+13,1	"
Экселсиор	" "	0,67	+15,0	-	+12,2	"
Палванташ	Палеоген	0,24	-4,1	-	+10,7	Еременко, Панкина (1963)
Винд Ривер	Нижний карбон	0,6	-2,7	Сл.	+9,8	Vradenburgh, Cheney(1971)
"	" "	-	-3,4	-	+10,2	
"	"					
"	Средний карбон	0,2	+2,9	3,48	+11,7	То же
"	" "	1,6	-4,5	-	+12,3	"
"	" "	2,7	-3,7	Сл.	+8,7	"
"	" "	0,7	-9,6	"	+5,3	"
"	" "	0,6	-4,8	6,5	+12,3	"
"	" "	1,2	-6,0	Сл.	+0,2	"
"	" "	-	-4,2	-	+4,5	"
"	Пермь	-	-3,3	-	+8,1	"
"	"	0,7	+4,0	1,48	+14,7	"
"	"	2,6	-2,0	0,3	+4,6	"
"	"	-	-4,3	-	+9,5	"

Таблица 62. Изотопный состав серы нефти и растворенного в ней сероводорода и содержание сульфатов в пластовых водах Волго-Уральского района (Панкина, Мехтиева, 1964)

Месторождение	$\delta S^{34}, \text{‰}$		Содержание $SO_4^{2-}$ в воде, г/100 г
	нефть	газ	
Карлово-Сытовское	+4,7	+5,6	Сл.
Зольный овраг	+5,5	+5,3	"
Красный Яр	+4,3	-5,3	0,126
Радаевское	+3,7	-5,5	0,094
Тарханское	+5,8	-1,5	0,134
Муханово	+5,3	-2,0	0,129
"	+4,9	-1,1	-
"	+5,2	-2,2	-

Наиболее детально распределение изотопов серы сероводорода по площади залежи изучено на Оренбургском газоконденсатном месторождении, залегающем в известняках пермского возраста (Гаврилов и др., 1970; Панкина и др., 1971a). Значения  $\delta S^{34}$  сероводорода в пределах месторождения варьируют от  $+3,0$  до  $+6,5$  ‰, а для сульфата пластовых вод эта величина составляет около  $+7$  ‰. Для одной залежи отмечена корреляция между содержанием и изотопным составом серы сероводорода и концентрацией воздушного аргона в газе. Анализ данных по изотопному составу серы сероводорода, углерода метана и аргона позвол установить, что сульфаты пластовых вод и сероводород газовой залежи сформировались из гипсов, причем на изотопный состав аргона оказало влияние то, что движение пластовых вод в западной и центральных частях залежи было более значительным, чем в восточной.

Таким образом, вариации изотопного состава серы сероводорода попутных газов обусловлены в большинстве случаев различными условиями редукции сульфатов пластовых вод. Образование сероводорода в процессе старения нефти имеет, по-видимому, ступенчатое значение.

Следует остановиться на процессе редукции, поскольку относительно механизма его существуют противоречивые мнения. Одни исследователи считают, что редукция сульфатов до сероводорода осуществляется органическим веществом чисто химическим путем, другие придают решающее значение микробиологической деятельности.

Термодинамические расчеты показывают возможность химического восстановления сульфатов нефтью. Так, величины свободной энергии для реакций восстановления  $SO_4^{2-}$  различными углеводородами при  $25^\circ C$  имеют отрицательный знак; это означает, что реакции могут протекать спонтанно. Однако оказалось, что нефть кинетически неактивна и не окисляется такими слабыми окислителями, как сульфаты. При взаимодействии нефти с раствором сульфата при  $100^\circ C$  в течение 81 дня не было обнаружено даже следов сероводорода (Feely, Kulp, 1957). Реакция химической редукции ускоряется микроорганизмами, которые действуют как катализаторы.

При высоких температурах сульфаты восстанавливаются химическим путем. Так, при температурах  $300-350^\circ C$  и давлении 20 атм насыщенные и ненасыщенные углеводороды окислялись при взаимодействии с сульфатами в течение 1-2 часов, в результате чего возникали сероводород и элементарная сера (Toland, 1960).

## Уголь

Органическая сера в углях представлена в основном тиоэфирами и тиофенами, но природа ее не ясна (Дегенс, 1967). Имеются немногочисленные данные по вариациям изотопного состава органической серы углей (Rafter, 1962). Сера углей обогатена изотопом  $S^{34}$  - значения  $\delta S^{34}$  изменяются от  $+7,9$  до  $+29,4$  ‰. В табл. 63 приведены данные по содержанию и изотопному составу серы в углях одного из месторождений, дающие представление о характере изменения этих величин. Как видно, изотопный состав серы не коррелирует с глубиной залегания пласта или содержанием в угле органической серы.

Высокие значения  $\delta S^{34}$  свидетельствуют об участии в составе органической серы углей серы морских сульфатов. Однако приведенные данные не означают, что в образовании углей участвовали морские растения и их сера сохранилась там. В этом случае не было бы больших вариаций в содержании и изотопном составе серы углей. Вариации могли возникнуть при последующих процессах осернения углей в результате бактериальной редукции сульфатов пластовых вод.

В. И. Виноградов и Л. Я. Кизильштейн (1960) изучили распределение и изотопный состав серы сульфидов в образцах из угольных пластов среднекарбовых отложений Донбасса. Сульфиды в углях представлены исключительно пиритом, образованным или в период торфонакопления, или в самые ранние стадии диагенеза торфяной залежи. Значения  $\delta S^{34}$  в изученных пробах варьировали в широком диапазоне: от  $+12,5$  до  $-18,2$  ‰. Авторы не наблюдали корреляции между изотопным составом и

Таблица 63. Изотопный состав органической серы в углях Гарвей Крик Роунд (Rafter, 1962)

Глубина залегания ниже островного песчаника, м	Толщина пласта, см	S, %	S <sup>34</sup> , ‰	Глубина залегания ниже островного песчаника, м	Толщина пласта, см	S, %	S <sup>34</sup> , ‰
4,5	1,2	7,21	+17,2	127,2	61,0	0,74	+11,6
6,3	9,1	1,88	+22,8	135,4	15,1	0,64	+16,2
12	30,5	1,26	+29,4	139,1	228,7	0,69	+20,4
12,3	30,5	5,59	+27,5	141,2	228,7	1,74	+19,5
24	9,1	6,48	+25,6	154,4	183,0	0,65	+20,9
29	3,0	6,78	+20,9	157,6	288,7	0,29	+20,9
74,4	15,1	2,13	+15,8				
79,3	15,1	1,68	+21,8				
126,3	39,6	0,64	+18,6				

содержанием пиритной серы в углях, однако наиболее тяжелая сера встречена в углях, где ее содержание низкое (2,3 и 2,7%). При анализе проб по вертикальному разрезу одного из угольных пластов было обнаружено, что в пласте содержание сульфидов более низкое, чем в его кровле и подошве, и они в большей степени обогатены изотопом S<sup>34</sup>.

К.И. Лукашевым и др. (1972) было показано, что источником серы в торфяниках являются сульфаты пластовых вод, а соотношение разных форм ее зависит не только от количества сульфатов, но и от сезонных изменений физико-химических характеристик пластовых вод.

Вильямс и Кейс (Willians, Keith, 1963); изучавшие геохимические особенности пенсильванских угольных пластов, отметили влияние среды на распределение серы в углях. Угли, над которыми залегают морские отложения, были богаче серой по сравнению с перекрытыми отложениями пресноводных бассейнов.

Имеющиеся изотопные данные свидетельствуют о чрезвычайно разнообразных физико-химических условиях формирования угольных пластов. С большой долей достоверности можно утверждать, что угли, сера которых показывает высокие значения величин  $\delta S^{34}$ , образовались в прибрежно-морских водоемах. Отрицательные значения этих величин могут указывать на образование углей из внутриконтинентальных торфяников.

## ЭКЗОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ САМОРОДНОЙ СЕРЫ

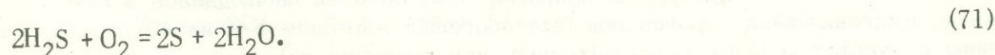
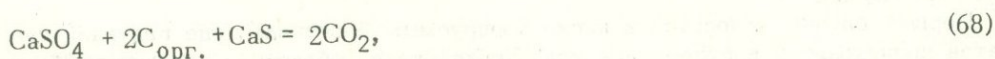
## Общие положения

Геологическое строение и закономерности размещения серных месторождений, состав руд и процессы, приводящие к их образованию, детально изучены и описаны в ряде капитальных работ (Соколов, 1958, 1959, 1965; Иванов, 1964; Алексеенко, 1967; Юшкин, 1968). Однако один из основных вопросов генезиса большинства месторождений – являются ли они сингенетическими или эпигенетическими – до сих пор остается дискуссионным. Решение его имеет не только теоретическое, но и практическое значение, так как от этого зависит постановка разведочных работ (Соколов, 1965).

Сингенетические месторождения делятся на два подтипа. К первому можно отнести те, которые образуются в полузамкнутых водоемах, типа засоленных лагун. Здесь в придонной части воды или в иле сульфаты микробиологически восстанавливаются до сероводорода, который окисляется до серы в поверхностных слоях воды (Данов, 1936; Мурзаев, 1935). Ко второму подтипу относятся отложения самородной серы, образующиеся в водоемах при окислении в них сероводорода, поступающего сюда с водами источников, развитых во многих нефтегазоносных районах. В настоящее время формирование залежей серы подобным образом можно наблюдать в Киренаикских озерах Африки и Северном озере в Куйбышевской области (Иванов, 1964).

Сторонники эпигенетического образования месторождений самородной серы также придерживаются различных точек зрения. Некоторые исследователи полагают, что при взаимодействии нефти или природных газов на гипсы и ангидриты последние метасоматически замещаются карбонатами и серой (Миропольский, 1935; Сахаров, 1947). Другие считают, что сера образуется при окислении сероводорода, возникающего за счет восстановления растворенных сульфатов (Уклонский, 1940; Соколов, 1959; Юшкин, 1968; Алексеенко, 1967). Предполагается также, что некоторые месторождения образуются при окислении сероводорода, внедряющегося в приповерхностную зону с глубинными нефтяными водами.

Все исследователи признают, что первичным источником серы экзогенных месторождений являются сульфаты. Преобразование их протекает по следующей схеме:



Продуктами редукции сульфатов, которая сопровождается окислением углерода органического вещества, являются элементарная сера, карбонат кальция, углекислый газ и вода.

Основные закономерности распределения изотопов серы и углерода в природных объектах в настоящее время изучены довольно хорошо. Установлены также главные процессы, приводящие к разделению изотопов этих элементов в гипергенных условиях. Это позволяет использовать изотопные данные для получения новых сведений относительно источника вещества серных месторождений и особенностей их формирования.

Распределение изотопов углерода в различных природных объектах показано на рис. 37. Геохимия изотопов углерода детально изложена в монографии Э.М. Галимова (1968).

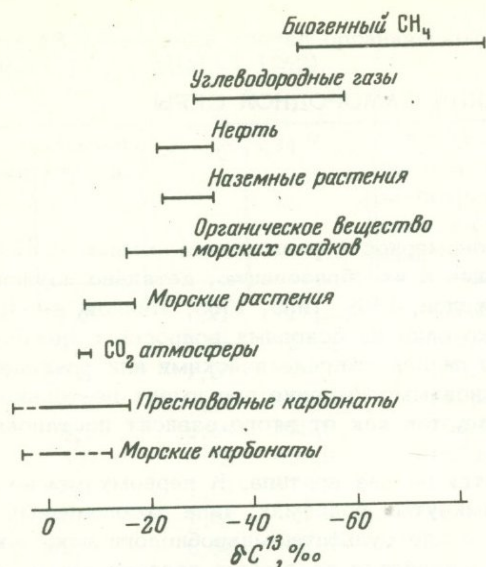


Рис. 37. Вариации изотопного состава углерода в различных природных объектах (по литературным данным)

Изотопные данные для многих крупных месторождений серы получены рядом исследователей: Маспагара, Thode, 1951; Thode et al., 1954; Feely, Kulp, 1957; Kaplan et al., 1960; Виноградов и др., 1961, 1964; Dessau et al., 1962; Scheider, Nielsen, 1965; Мамчур, 1970; Nissenbaum, Kaplan, 1966, Гриненко и др., 1966; Иванов и др., 1971. Прежде чем перейти к их рассмотрению, представляется целесообразным рассмотреть изотопные модели (Grinenko, 1967; Гриненко, 1972), т. е. наметить определенные тенденции распределения изотопов серы и углерода в различных типах месторождений, сравнить их с наблюдаемыми в природных объектах, а затем на этом основании сделать выводы относительно генезиса.

### Сингенетические месторождения

Остановимся сначала на характере вариаций изотопного состава серы и углерода в различных минералах при образовании сингенетических месторождений, источник серы которых находится в пределах водоема. При этом возможны два крайних случая.

Первый случай относится к плохо аэрируемым бассейнам, где редукция сульфатов происходит в верхнем слое ила. Поскольку в области деятельности бактерий имеется неограниченное количество сульфата, фракционирование изотопов серы определяется интенсивностью процесса образования сероводорода. Как было показано ранее (глава II), в природных условиях даже при очень высокой интенсивности восстановления сульфатов, например той, которая наблюдалась в лимане Сиваш, выделяющийся сероводород был обогащен изотопом  $S^{32}$  на 40 ‰ по сравнению с сульфатом воды. Следовательно, при редукции сульфатов на поверхности ила или в воде сероводород, а затем и сера будут всегда иметь отрицательные значения  $\delta S^{34}$ .

В бассейне с сероводородным заражением самородная сера, карбонаты и гипсы осаждаются из большого объема раствора, гомогенного по составу, поэтому изотопный состав каждого из этих соединений должен быть довольно однородным на большой площади пласта осадков.

Интенсивное выделение сероводорода, обогащенного изотопом  $S^{32}$ , приведет к накоплению изотопа  $S^{34}$  в сульфате воды. По мере "утяжеления" последнего более поздние порции сероводорода будут содержать меньше легкого изотопа. Поэтому при переходе от нижних слоев осадка к верхним следует ожидать более высокие значения  $\delta S^{34}$  как в гипсе, так и в самородной сере.

При застойном режиме вод не происходит интенсивного обмена углекислоты, растворенной в воде, с углекислотой воздуха. Однако углерод карбонатов, образовавшихся в этих условиях, не должен быть обогащен изотопом  $C^{12}$  больше, чем углерод окисляющегося органического вещества – морских водорослей и планктона, величины  $\delta C^{13}$  для которых находятся в диапазоне от  $-7$  до  $-17$  ‰.

Примером водоема с застойным режимом вод является Черное море. Как было показано ранее, изотопный состав восстановленных форм серы, образовавшихся с соизмеримыми скоростями редуции в разных водоемах, варьирует в пределах всего лишь  $8$  ‰. При большой интенсивности сульфат-редуции вариации в изотопном составе серы в осадках должны быть еще меньше.

Результаты изотопного анализа карбонатного углерода в водоемах подобного типа приведены в табл. 64. В осадках Черного моря много терригенных карбонатов, что могло быть причиной невысокого содержания в них изотопа  $C^{12}$ . Однако и бикарбонат из глубоких слоев воды не показывает значительного обогащения изотопом  $C^{12}$ : значения  $\delta C^{13}$  его не ниже  $-7$  ‰. В оз. Соленое органическое вещество поступает с поверхностными водами, т. е. оно имеет больше изотопа  $C^{12}$ , чем морские организмы. Величина бикарбоната придонной воды озера равна  $-16,2$  ‰, а карбоната ила  $-9,4$  ‰. Из приведенных примеров видно, что даже в плохо аэрируемых водоемах образующиеся карбонаты показывают меньшее содержание изотопа  $C^{12}$  по сравнению с разлагающимся органическим веществом.

Рассмотрим теперь случай хорошо аэрируемых бассейнов, поверхностный слой в котором окислен и редуция происходит в более глубоких слоях осадка. Поскольку в сфере деятельности бактерий количество сульфата ограничено, то даже при средней интенсивности редуции сера его будет практически полностью переходить в сероводород. В связи с этим самородная сера, образующаяся из такого сероводорода, будет иметь такой же изотопный состав, что и сульфат водоема. Правда, при наличии очень тонкого окисленного слоя, медленной скорости редуции и осаждения гипса иловая вода может обмениваться с придонной, вследствие чего самородная сера покажет некоторое обогащение изотопом  $S^{32}$  по сравнению с гипсом.

В хорошо аэрируемом водоеме бикарбонат воды обменивается с  $CO_2$  атмосферы, поэтому возникающий карбонат имеет изотопный состав такой же, как и морской известняк: значение  $\delta C^{13}$  близко к нулю (Гриненко, Галимов, 1965).

При интенсивном окислении органического вещества выделение большого количества "легкой"  $CO_2$  отразится на изотопном составе образующегося из него карбоната. Однако последний не должен иметь больше изотопа  $C^{12}$ , чем углерод органического вещества морских осадков, для которых величина  $\delta C^{13}$  редко бывает ниже  $-20$  ‰.

Образования серы на восточном побережье п-ва Индостан, недалеко от деревни Кона (Kaplan at al., 1960), несколько напоминают формирование ее в аэрируемых водоемах. Прибрежные районы здесь на шесть месяцев в году затопляются морс-

Таблица 64. Изотопный состав карбонатного углерода в водоемах с сероводородным заражением (Гриненко, 1972)

Объект	Горизонт, м	$\delta C^{13}$ , ‰
Черное море		
Вода	0	-3,4
"	500	-4,3
"	1000	-5,9
Придонная вода	2000	-6,7
Ил	0 - 6	От +1,8 до -2,6
Оз. Соленое		
Придонная вода	5	-16,2
Ил	0 - 2 см	-9,4

кой водой. Постоянное поступление сульфата и органического материала в песок благоприятствуют интенсивной бактериальной редукции сульфата на глубине и непосредственному окислению сероводорода до серы в поверхностных слоях песка. В этих местах на глубине нескольких или десятков сантиметров наблюдаются небольшие линзы, состоящие из кристаллической и коллоидной серы, переслаивающиеся с глиной, песком и мелкоземом. Содержание серы нередко достигает 20-30%. Непосредственно под сероносным песком находится черная влажная глина с высоким содержанием сероводорода. Каплан и др. (Kaplan et al., 1960) проанализировали два таких образца. Содержание серы и сульфата в одном из них оказалось равным 28 и 7,8%, соответственно, а в другом - 2,4 и 8,7%. Для серы значения  $\delta S^{34}$  составляли +26,9 и 26,3‰, а для сульфата +26,8‰. Эти данные интересны тем, что в обеих пробах, отобранных из разных мест и имеющих различное содержание серы, отсутствует фракционирование изотопов: самородная сера и сульфат идентичны по изотопному составу. Приведенный пример подтверждает правильность предложенной изотопной модели.

Образование сингенетических залежей серы происходит и при окислении сероводорода, поступающего в водоем с водами нефтяного типа. Можно привести ряд примеров, иллюстрирующих это.

На севере Африки, к югу от залива Сирт, расположены Киренаикские соленые озера, из которых добывается около 200 т серы в год. Самородная сера здесь образуется при окислении сероводорода, поступающего в озера, как полагают, с теплыми водами нефтяного типа, многочисленные выходы которых имеются в этом районе (Butlin, 1953). Некоторое количество сероводорода возникает и в самих водоёмах в результате деятельности сульфат-редуцирующих бактерий *D. desulphuricans* (Butlin, Postgate, 1954; Иванов, 1964). Окисление сероводорода происходит за счет пурпурных и зеленых серобактерий *Chromatium sp.*, *Chlorobium sp.* и в меньшей степени под действием кислорода воздуха.

Содержание сульфатной серы в воде оз. Айнез Зауни 616 мг/л, а сероводорода в придонной воде 108 мг/л. Это указывает, что значительная часть сульфатной серы была восстановлена до сульфида.

Результаты изотопного анализа серы донных осадков, отобранных в разное время, представлены в табл. 65. К сожалению, не известен изотопный состав серы сульфата воды. Можно лишь предполагать, что значение  $\delta S^{34}$  для него не меньше +15‰. Поскольку сера двух проб сульфата показала невысокие величины  $\delta S^{34}$ , отсюда следует, что при отложении серы гипс не осаждался, и сульфат в осадках преимущественно образовался при частичном окислении самородной серы. Отмечается довольно однородный изотопный состав серы в разных пробах и высокое содержание в ней изотопа  $S^{32}$ .

Серное озеро в Куйбышевском Поволжье является аналогом Киренаикских озер. Оно представляет собой искусственно созданный водоем и питается водами сероводородных источников, поступающих из спириферовых отложений калиновской свиты верхней перми. Вода озера по типу сульфатно-кальциевая, pH - 6,7, температура +8°C (Белкин, 1952). Содержание сульфатной серы 478 мг/л, а сероводорода 84 мг/л. Количество элементарной серы в иле не превышает обычно 2-5% (Соколов, 1962). Дебит источников характеризуется большим постоянством и равен около 6 тыс. м<sup>3</sup>.

Исследованиями М.И. Иванова (1964) было показано, что наиболее интенсивное выпадение серы происходит на выходе сероводородных источников. Сероводород в озере окисляется в основном микробиологическим путем с участием тионовых и окрашенных серобактерий. Последние окисляют его непосредственно до сульфата.

Р.Г. Панкина и В.Л. Мехтиева (1969) определили изотопный состав серы сероводорода и сульфата из вод источников, самого озера и Молочного ручья, вытекающего из него. Основные результаты их работы приведены в табл. 65.

Как видно из приведенных данных, все источники характеризуются одинаковым изотопным составом серы сульфатов и сероводорода, что позволило авторам сделать вывод о поступлении их из одного и того же горизонта. Сульфатная сера источников показывает более высокие значения  $\delta S^{34}$ , чем эвапориты пермского возраста, развитые на той же территории (+8,2 - +10,1‰). Это объясняется переходом в сероводород значительной части "легкой" серы. Произведенный нами

пересчет дает для суммарной серы источников величину  $\delta S^{34}$  около  $+7,5^\circ/\text{‰}$ . Сероводород воды в большей степени обогащен изотопом  $S^{32}$ , несмотря на то, что в него перешла только 1/7 часть сульфатной серы. Рассчитанный на основании этих данных коэффициент разделения около 1,035.

Образующаяся в результате окисления сероводорода элементарная сера имеет несколько меньшее содержание изотопа  $S^{32}$ , чем сероводород. Р.Г. Панкина и В.Л. Мехтиева (1969) объясняют это фракционированием изотопов при микробиологическом окислении сероводорода. Однако небольшое изменение изотопного состава может быть вызвано и окислением серы до сульфата с преимущественным переходом в него легкого изотопа. В данном случае важно то, что сероводород и элементарная сера сходны по изотопному составу даже в разных участках водоема. Меньшие величины  $\delta S^{34}$  в сульфатах из иловых отложений подтверждают вывод о преимущественно вторичной их природе.

Поскольку в редукции сульфатов пластовых вод участвуют нефть и углеводородные газы, можно было бы ожидать, что двуокись углерода или карбонат-иона в таких водах будут значительно обогащены изотопом  $C^{12}$ . Обычно же  $CO_2$  природных газов показывает меньшее обогащение этим изотопом: величины  $\delta C^{13}$  варьируют для него от  $-5$  до  $-22^\circ/\text{‰}$  (Галимов, 1968). Возможно, это вызвано тем, что при миграции пластовых вод биогенная углекислота участвует в растворении типичных морских карбонатов, вследствие чего углекислота пластовых вод обедняется изотопом  $C^{12}$ . Как было установлено нами, карбонат из ила озера Серного имеет невысокое содержание этого изотопа ( $\delta C^{13} = -13,2^\circ/\text{‰}$ ). Таким образом, характерными особенностями для данного типа отложений являются: однородность изотопного состава серы на значительной площади, наличие вторичного сульфата и значений  $\delta C^{13}$  карбонатов от  $-5$  до  $-22^\circ/\text{‰}$ .

Тот факт, что самородная сера имеет высокое содержание изотопа  $S^{32}$ , не должна оказывать существенного влияния на выводы относительно генезиса месторождений, поскольку сероводород из пластовых вод в одних случаях показывает обогащение этим изотопом до  $30^\circ/\text{‰}$ , а в других — не отличается по изотопному составу серы от сульфатов. Рассмотрим распределение изотопов в эпигенетических серных месторождениях, образующихся при редукции осадочных сульфатов.

Благоприятные условия для этого возникают при проникновении вод, насыщенных углеводородными газами или нефтяных, в пласты гипса или ангидрита. Редукция сульфатов обычно связана с деятельностью бактерий и происходит как в растворе, так и на контакте твердое тело — жидкость, когда органическое вещество адсорбируется на зернах сульфата. Поскольку такие условия бактериальной деятельности, как количество органического вещества, pH среды и др., в разных участках различаются, процесс редукции протекает с разной скоростью и в разной степени, в связи с чем изотопный эффект непостоянен. Локальные условия редукции приводят к тому, что образующийся сероводород и, особенно, остаточный сульфат показывают разный изотопный состав даже в пробах, расположенных в непосредственном контакте. Правда, сероводород может несколько изменить свой изотопный состав при миграции и отложении самородной серы.

Средний изотопный состав будет определяться тремя факторами: 1) интенсивностью редукции сульфата, 2) степенью восстановления его, 3) выносом или дополнительным привносом сероводорода и сульфата. В том случае, когда сульфат полностью восстанавливается, а сероводород не выносится, самородная сера сероносных известняков должна, естественно, иметь такой же изотопный состав, что и неизменный сульфат. Подобный случай может иметь место при чистом метасоматозе. При частичном же восстановлении сульфатов самородная сера должна показывать более низкие величины  $\delta S^{34}$ , чем исходный сульфат.

При редукции сульфатов за счет окисления органического углерода образуется большое количество двуокиси углерода, которая частично входит в состав вторичного кальцита. Когда в процессе редукции участвует нефть, величина  $\delta C^{13}$  последнего может быть не менее  $-38^\circ/\text{‰}$ , а при наличии углеводородных газов от  $-15$  до  $-70^\circ/\text{‰}$ . Наименьшее значение этой величины для кальцита взято с учетом того, что биогенная углекислота при взаимодействии с вмещающими известняками может вдвое изменить свое первоначальное значение  $\delta C^{13}$ .

Таблица 65. Изотопный состав серы Киренаикских озер и озера Серного

Характеристика образца	$\delta S^{34}, \text{‰}$			Литературный источник
	сульфат	сульфид	серы	
Киренаикские озера (образцы собраны в разное время)				
Образец самородной серы и сульфата	+15,5	-	-15,9	Macnamara, Thode(1950)
Образец самородной серы и сульфата	+ 0,9	-	-13,8	Harrison, Thode(1958)
Образец содержит 51,4% серы и 5,2% сульфата	+ 4,5	-	-13,3	Kaplan et al. (1960)
Оз. Серное				
Источник № 1	+13,7	-24,4		Панкина, Мехтиева (1969)
Источник № 2	+13,8	-22,8		То же
Источник № 3	+12,4	-24,0		"
Ил из озера у впадения источника № 1	+ 2,7	-23,3	-21,3	"
Ил из озера у впадения источника № 2	Не обн.	-22,5	-22,5	"
Ил из озера у плотины	-	-	-22,5	"

Таблица 66. Изотопные характеристики месторождений самородной серы (Гриненко, 1972)

S <sup>o</sup>	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta C^{13}, \text{‰}$
	CaSO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>

Сингенетические месторождения

1. Анаэробные условия

от 0 до -40<sup>o</sup>/‰ (от нижних слоев к верхним обогащение изотопом S<sup>34</sup>)

Обогащен S<sup>34</sup>

От 0 до -17<sup>o</sup>/‰ (малые вариации)

2. Аэробные условия

От +30 до 0<sup>o</sup>/‰ (близка к сульфату)

Аналогичен SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> океана

От 0 до -20<sup>o</sup>/‰ (малые вариации)

3. Сероводород привносится в водоем

От +23 до -26<sup>o</sup>/‰ (однородна в пласте)

Аналогичен сере

От 0 до -30<sup>o</sup>/‰

Эпигенетические месторождения

1. Метасоматоз по гипсу

От +25 до -20<sup>o</sup>/‰ (вариации в образце)

Локальное обогащение изотопом S<sup>34</sup>

От -10 до -70<sup>o</sup>/‰ (большие вариации)

2. Тип выполнения

От +23 до -26<sup>o</sup>/‰ (значительные вариации)

Аналогичен сере

От 0 до -30<sup>o</sup>/‰ (значительные вариации)

Таким образом, эпигенетические месторождения должны характеризоваться низкими величинами  $\delta S^{34}$ , вариациями изотопного состава самородной серы и высокими непостоянными величинами  $\delta S^{34}$  в остаточных сульфатах. Близость изотопного состава самородной серы и неизменного сульфата в данном типе месторождений характеризует интенсивность серообразования, а мощность слоев вторичного кальцита — количество редуцированного сульфата. Эти изотопные критерии являются важными параметрами при оценке запасов серы.

Иные закономерности в распределении изотопов серы и углерода следует ожидать, если сера отлагается в осадочных породах за счет окисления газообразного сероводорода, поступающего сюда из нижележащих или боковых слоев (месторождения типа выполнения).

Поскольку изотопный состав серы пластовых вод изменчив, отлагающаяся самородная сера может показывать как обогащение, так и обеднение изотопом  $S^{32}$ . Условия сульфат-редукции в пласте, где образуется сероводород, с течением времени могут меняться, поэтому даже в пределах одной и той же залежи возможны небольшие вариации в изотопном составе самородной серы. Одним из важных отличительных признаков месторождений типа выполнений является то, что сульфаты сероносных пород не подвергаются редукции, в связи с чем изотопный состав их серы однороден. Если же осадочная толща не содержала сульфатов, то с отложением в ней серы могло образоваться некоторое количество вторичного сульфата, сходного с ней по изотопному составу. Вторичный кальцит в таких месторождениях должен иметь значения  $\delta S^{34}$  не ниже, чем в бикарбонатных из пластовых вод, т.е. не менее  $-22\text{‰}$ .

В табл. 66 приведены основные изотопные характеристики рассмотренных типов месторождений. Наиболее четко по изотопным данным выделяются эпигенетические месторождения, образующиеся при редукции осадочных толщ сульфатов, и сингенетические месторождения анаэробных бассейнов. Следует подчеркнуть, что при изучении того или иного месторождения необходимо проводить детальный анализ большого числа образцов, определяя вариации изотопного состава как серы, так и углерода, поскольку только сочетание этих двух изотопных критериев может дать более полную информацию о генезисе руд.

### Эпигенетические месторождения

Для определения происхождения месторождений серы кепроков соляных куполов, расположенных на побережье Мексиканского залива, изотопные данные впервые были использованы Тодом (Thode et al., 1951; Macnamara, Thode, 1951), а затем Филя и Калпом (Feely, Kulp, 1957). Согласно геологическим данным купола образовались в третичный период в результате поднятия под действием давления соляных отложений мелового или юрского периодов с глубины около 10 км. При движении наверх соляные штоки прорывали мощную толщу осадочных пород вплоть до плейстоцена. При достижении соляными штоками зоны подземных вод (примерно на глубине 3000 м) происходило выщелачивание хлористого натрия, а за счет аккумуляции и цементации нерастворимых сульфатных минералов — образование ангидритовых пород. Взаимодействие последней с менее минерализованной водой способствовало переходу ангидрита в гипс (Taylor, 1938). Пространственно-структурная связь между кальцитовой и гипсовой породами указывает на то, что первая росла за счет ангидритовой при замещении ее вдоль верхнего контакта. Самородная сера обычно ассоциирует с кальцитовой породой. Замечено, что все соляные купола с промышленными залежами серы имеют толстый слой кальцитового известняка. Поскольку самородная сера наблюдается совместно с сульфатом, предполагалось, что она образовалась при восстановлении последнего. Восстановителем были соединения нефти, которая нередко встречается в структурных ловушках на контакте с куполами. Вопрос о механизме восстановления — химическом или бактериальном — оставался спорным.

Схематический разрез типичного соляного купола показан на рис. 38. Соль из куполов на побережье Мексиканского залива обычно содержит 90–95% хлористого натрия, 5–10% ангидрита, около 1% доломита и небольшое количество дру-

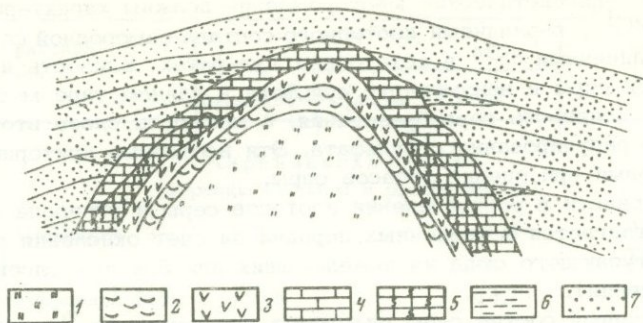


Рис. 38. Схематический разрез соляного купола с побережья Мексиканского залива (Thode et al., 1954)

1 - соляной шток; 2 - ангидритовый кепрок; 3 - гипсовый кепрок; 4 - кальцитовый кепрок; 5 - сероносный кальцитовый кепрок; 6 - нефть; 7 - покрывающие осадочные породы

гих минералов. Образцы соли из округа Кларк имеют относительно большую примесь глины. Предполагается, что они образовались около берега, в то время как первые - в глубоководной части моря. Результаты изотопного анализа различных пород и вод из соляных куполов Техаса и Луизианы приведены на рис. 39.

Сульфаты и соли в соляных куполах имеют исходный изотопный состав, аналогичный сульфату из соляных пластов юрского возраста на территории Алабамы. Некоторые образцы соли показали заниженные значения  $\delta S^{34}$  (+12,80‰), что, вероятно, отражает первоначальные колебания в изотопном составе включений сульфата. Подобные небольшие вариации изотопного состава характерны для эвапоритов.

Изотопный состав серы сульфата из ангидритовой породы и из соли практически идентичен, что подтверждает геологические данные об их генетическом единстве.

Ряд образцов ангидрита показал высокие значения  $\delta S^{34}$ . Еще больше обогащены изотопом  $S^{34}$  сульфаты из гипсовой породы и сероносного карбонатного кепрока, где величины  $\delta S^{34}$  в отдельных образцах повышаются до +62‰. Для гипса из кальцитового кепрока характерны большие вариации изотопного состава серы - разброс значений  $\delta S^{34}$  здесь достигает 46‰, причем соотношения изотопов варьируют даже в соседних участках одного и того же образца. Можно отметить, что при переходе от ангидритовой породы к кальцитовой имеется переходная зона с небольшим содержанием серы и малыми вариациями (до 7-10‰) изотопного состава ее в сульфатах. По мере увеличения содержания серы возрастает неоднородность изотопного состава сульфатов.

Самородная сера обогащена изотопом  $S^{32}$  по сравнению с сульфатами из соляных толщ: в отдельных случаях значения  $\delta S^{34}$  ее понижаются до -12‰, но в основном они близки к нулю. Еще большее содержание изотопа  $S^{32}$  обнаружили сульфиды из кальцитовых кепроков и сероводород подземных вод: значения  $\delta S^{34}$  для них находятся, как правило, в диапазоне от +1 до +17‰.

Известняк мелового периода из крыла складки, прерывающей к соляному куполу Палистайн (Техас), имеет изотопный состав углерода, близкий к типичным морским карбонатам. Образцы же карбонатов из кепрока изученных куполов показали аномально высокое обогащение изотопом  $C^{12}$ , что ранее не отмечалось для морских и пресноводных карбонатов (значения  $\delta C^{13}$  от -30 до -55‰).

Приведенные данные свидетельствуют об образовании серы при редукции сульфатов за счет окисления органического вещества. На основании того факта, что сульфиды обогащены изотопом  $S^{32}$  более чем на 20‰ по сравнению с сульфатами соли, Год и др. считают, что в процессе редукции участвовали микроорганизмы (Thode, 1954). Действительно, химическое восстановление может привести к обогащению выделяющегося сероводорода изотопом  $S^{32}$  не более чем на 22‰,

тогда как бактерии способны вызвать разделение изотопов с гораздо большим эффектом. Процесс редукции продолжается и в настоящее время, что подтверждается присутствием "легкого" сероводорода в пластовых водах. Сульфаты пластовых вод в каждом отдельном куполе показывают довольно однородный изотопный состав и имеют несколько повышенное содержание изотопа  $S^{34}$  по сравнению с таковыми в соли. Правда, увеличение значения  $\delta S^{34}$  в сульфате вод может быть связано не только с редукцией, протекающей в воде, но и с выщелачиванием сульфатов из кальцитового кепрока.

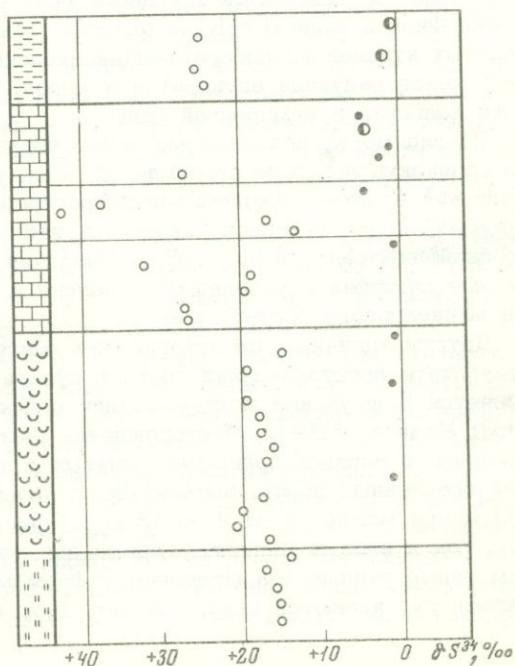
Гетерогенный изотопный состав сульфатов из кальцитовой породы указывает на то, что в разных участках пласта восстанавливалось различное количество сульфата. Процесс редукции происходил в микротрещинах в толще породы, при этом часть зерен гипса многократно подвергалась частичному растворению и восстановлению, а другая оставалась нетронутой. Реакция восстановления, по-видимому, локализовалась на контакте твердое - жидкость. Бактериальные колонии, развивающиеся на этих контактах, использовали растворенные сульфаты, в результате чего остаточный сульфат обогащался изотопом  $S^{34}$ . При перекристаллизации изотоп  $S^{34}$  накапливался в кристаллическом сульфате. Наиболее растворимые сульфаты из кальцитовой породы показали большее обогащение изотопом  $S^{34}$ , чем менее растворимый ангидрит. Низкая растворимость сульфатов в подземных водах препятствует гомогенизации изотопного состава их серы. Выделяющийся в различных участках пласта сероводород мог подвергаться смешиванию, поэтому сульфиды более однородны по изотопному составу.

Многие исследователи предполагают, что сера образуется при окислении сероводорода кислородом, привносимым метеорными водами. Однако сомнительно, чтобы кислород мог сохраниться в воде в нижних горизонтах кальцитовой породы, где существуют восстановительные условия. Помимо этого, известно, что химическое и бактериальное окисление сероводорода до серы не сопровождается заметным изотопным эффектом. Поэтому, если бы сера образовалась только лишь за счет окисления этого газа, то ее изотопный состав был бы такой же, как и в сульфидах. Она же содержит заметно меньше изотопа  $S^{32}$ , чем исходный сероводород. Чтобы объяснить это противоречие, Фили и Калп (Feely, Kulp, 1957) предположили, что при высоких концентрациях сероводорода и сульфата между ними протекает реакция с образованием элементарной серы. Для доказательств своего предположения авторы выполнили эксперименты по окислению сероводорода сульфатным ионом. Было показано, что при взаимодействии 300 мл насыщен-

1 2 3 4 5 6 7

Рис. 39. Изотопный состав самородной серы и серы сульфидов на куполе Болинг, Техас, США (Feely, Kulp, 1956)

1 - пластовая вода; 2 - кальцитовый кепрок; 3 - ангидритовый кепрок; 4 - соляная масса; 5 - сульфат; 6 - сульфид; 7 - самородная сера



ного раствора сульфата кальция с сероводородом образуется примерно 7 мг серы в день. Поскольку по этой реакции три молекулы сероводорода реагируют с одной молекулой сульфата, а при химическом восстановлении последнего изотопный эффект разделения изотопов меньше, образующаяся элементарная сера показывает меньшее обогащение изотопом  $S^{32}$ , чем сульфиды.

Вариации изотопного состава серы для различных куполов составляют более 20‰, что объясняется разными условиями растворения и редукции сульфатов. Однако в пределах отдельного купола и даже для одного и того же образца отмечается значительная неоднородность изотопного состава самородной серы. Так, 10 проб керна длиной около 20 см показали вариации величин  $\delta S^{34}$  до 7‰ (Thode et al., 1954). Можно было бы ожидать еще больших отличий в изотопном составе элементарной серы, если бы не процессы растворения и перераспределения ее под влиянием растворенного сероводорода, что приводит к образованию метастабильных полисульфидных комплексов. Присутствие последних в подземных водах неизвестно. В виде полисульфидов сера выносится пластовыми водами в окружающие породы. О значительных потерях ее и сульфатов свидетельствуют, например, следующие данные. Так, в куполе Мосс Блуфф самородная сера имеет отрицательные значения  $\delta S^{34}$ , что указывает на восстановление только небольшой части сульфатной серы. Присутствие же значительного количества карбонатов позволяет предполагать интенсивную редукцию сульфата. Следовательно, большая часть остаточного сульфата и сероводорода, образовавшегося на поздних стадиях, выносились пластовыми водами. Вероятно, только небольшое количество карбоната было вынесено из покрывающих пород, поскольку высокое содержание кальция в водах купола, обусловленное выщелачиванием соляной массы, должно было способствовать сохранению низкого содержания растворенного карбоната (Feely, Kulp, 1957).

В процессе бактериальной редукции сульфатов и образования залежей серы должны были окисляться большие массы органических соединений. В связи с этим можно отметить, что промышленные залежи серы наблюдаются в тех соляных холмах, где наряду с мощными слоями кальцитовой породы обнаружена нефть. Значения  $\delta C^{13}$  в углеводе нефтей находятся в диапазоне от -20 до -40‰. Еще более низкие величины  $\delta C^{13}$  имеют сопутствующие нефти углеводородные газы. Вероятно, углерод этих газов участвовал в образовании кальцита. Для кальцита из кепрока также отмечаются значительные вариации значений  $\delta C^{13}$  в соседних пробах, что свидетельствует о локальности окисления углеводородов и фракционирования изотопов углерода при окислении органического вещества.

Таким образом, исследованиями Тода с сотрудниками (Thode et al., 1954), а также Фили и Калп (Feely, Kulp, 1957) было доказано, что сероносные залежи соляных куполов на побережье Мексиканского залива возникли в результате бактериальной редукции ангидритовых пород, которая привела к образованию вторичного кальцита и самородной серы.

По-видимому, подобный механизм образования серы характерен для большинства солянокупольных месторождений. Так, для Ромненского купола Днепровско-Донецкой впадины закономерности распределения изотопов серы и углерода в минералах соли и кепрока оказались такими же, как и для куполов Мексиканского залива (Иванов и др., 1971). Различия в запасах серы в разных куполах объясняются спецификой условий образования и окисления сероводорода и особенностями минерального состава солей.

Другим типичным представителем эпигенетических залежей серы, возникших в результате восстановления пластов сульфата и замещения их серой и кальцитом, является Шорсуйское месторождение в Средней Азии (Соколов, 1959; Юшкин, 1968; Иванов, 1964). Месторождение расположено на южном борту Ферганской впадины, в породах палеогена, смятых в антиклиналь. Оно состоит из двух залежей осерненных пород, вытянутых по простиранию на 300–900 м и по падению на 240 м при мощности от 4 до 18 м (Юшкин, 1962). Как по простиранию на флангах, так и вниз по падению серные залежи переходят в огипсованные тела, причем форма рудных тел совпадает с формами сульфатных пород. Основными минералами руд являются сера, кальцит, гипс и целестин.

Наблюдается гидравлическая связь месторождения серы с залежами нефти. Контурные воды нефтяного месторождения, являющиеся сульфатно-хлоридно-натриевыми рассолами с содержаниями сероводорода до 1500 мг/л и двуокиси углерода до 900 мг/л, связаны тектоническими нарушениями с водоносными горизонтами пластов *k* и *l-k*. В кристаллах серы и кальцита наблюдаются включения окисленной нефти.

Поверхностные инфильтрационные воды, имеющие сульфатно-кальций-натрий-магнийный состав и содержащие 10–130 мг/л кислорода, по тектоническим трещинам проникают в водоносные горизонты *k* и *l-k* (Пересунько, 1959). На месторождении отмечается современный процесс серообразования, связанный с бактериальной редукцией растворенных сульфатов (Иванов, 1964).

Исследование минералогических уровней и отвесов – сталактитов, занавесообразных натеков и пленок, проведенное Юшкиным (1963), позволило доказать, что сера отлагалась в четвертичное время, после образования тектонических нарушений. Это опровергает предположения о синегенетическом происхождении данного месторождения (Данов, 1936) или об отложении серы за счет окисления привнесенного сероводорода (Уклонский, 1940).

Изучение вариаций изотопного состава серы и углерода в рудах и породах месторождений Шор-Су подтвердило предположение об образовании его в результате редукции сульфатных толщ и замещения их самородной серой и биогенным кальцитом (Виноградов и др., 1964; Мамчур, 1970). Результаты изотопных анализов приведены на рис. 40. На рис. 40 видно, что гипс, не находящийся в контакте со свободной серой, имеет однородный изотопный состав – значения  $S^{34}$  варьируют в пределах  $2\text{‰}$  (от +16,7 до +18,9). Сульфаты рудных тел показали значительное обогащение изотопом  $S^{34}$  по сравнению с неизменным гипсом, причем, чем меньше его в руде, тем больше в нем изотопа  $S^{34}$ . Самородная сера, как правило, обогащена изотопом  $S^{32}$ . Для залежи *k* отмечаются более низкие значения  $\delta S^{34}$ , чем для залежи *l-k*. Однако видимый фактор разделения изотопов между сульфатом и серой сильно варьирует от образца к образцу в обеих залежах.

Углерод вмещающих известняков имеет изотопный состав, характерный для типичных морских карбонатов. В кальците же из жил среднее значение  $\delta C^{13}$  близко к таковому для нефти; около  $-23\text{‰}$ .

Сероводород воды четвертой антиклинали, где расположена нефтяная залежь, и сероводород воды серного месторождения по изотопному составу близки к сере неизмененных гипсов. Поскольку воды нефтяного месторождения содержат много органического вещества, и практически весь сульфат восстанавливается до сероводорода, последний не показывает обогащения изотопом  $S^{32}$ . Сходство изотопного состава сероводорода вод двух антиклиналей подтверждает гидрологическую связь вод этих месторождений. Интересно, что конкреции и кристаллы пирита из глин горизонта *m-l*, отобранные из серного месторождения, имеют изотопный состав, аналогичный сероводороду. Возможно, что источником серы таких пиритов был сероводород, проникающий из ниже расположенного серного месторождения.

Образование самородной серы в залежи *k* и *l-k* не может быть связано с окислением сероводорода, привносимого только из района нефтяного месторождения. Действительно, если бы сера полностью заимствовалась из сероводорода четвертой антиклинали, то ее изотопный состав должен иметь значение  $\delta S^{34}$  около  $20\text{‰}$ . Таких же значений не наблюдается. Полученные данные свидетельствуют о том, что восстановление сульфатов происходило не только в водах нефтяной антиклинали, но также и в толще гипса на самом месторождении. В то время, как гипсовая порода имеет постоянный изотопный состав, сульфаты на контакте с серой обогащены изотопом  $S^{34}$ . С увеличением содержания самородной серы в гипсе в нем возрастает обогащение изотопом  $S^{34}$ . Очень широкий диапазон вариаций изотопного состава серы сульфатов свидетельствует о локальном характере процесса восстановления их: редукция происходит на отдельных поверхностях зерен гипса. По мере растворения и восстановления гипсовая толща замещается серной рудой. В руде горизонта *l-k* содержится до 7–8% сульфатов, а горизон-

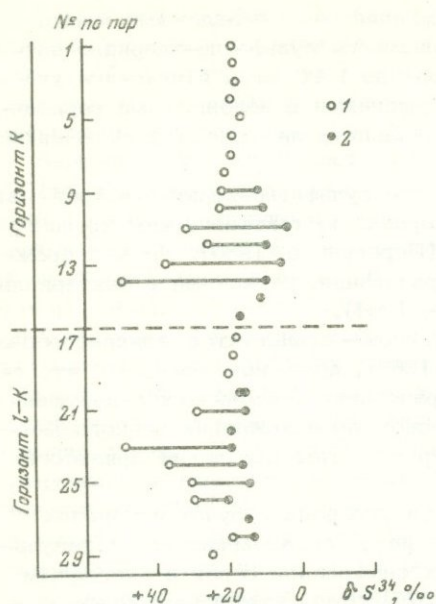


Рис. 40. Изотопный состав самородной серы и серы сульфатов месторождения Шор-Су (Виноградов и др., 1964)

1 - сульфаты; 2 - самородная сера

та к - до 2-3%. Однако в обоих горизонтах имеются сульфаты, обогащенные изотопом  $S^{34}$  до 50 ‰, что указывает на весьма длительный процесс восстановления гипса и наличие в руде небольшой примеси остаточного сульфата.

В состав целестина входит сульфат-ион, остаточный после восстановления. Следующие данные подтверждают этот вывод. Сульфат из переходной зоны от огипсования к осернению имеет значение  $\delta S^{34} = +20,8 ‰$ , ассоциирующий с ним целестин  $+25,0 ‰$ . Поскольку растворимость сульфата стронция меньше, чем у гипса, то если бы он образовался одновременно с последним, изотопный состав его серы при последующей редукции сульфата должен был бы изменяться в меньшей степени, чем гипс. Наблюдается же обратная зависимость, которую можно объяснить вторичной природой целестина.

Содержание серы в залежи l-k 47,5, а в залежи k - 45,0%, причем в первой сера по изотопному составу более тяжелая, чем во второй. Если учесть, что по геологическим и микробиологическим данным (Юшкин, 1962; Иванов, 1964) существует связь между второй и четвертой антиклиналью по нарушениям горизонта, то можно полагать, что в ближе расположенной к этому горизонту залежи l-k привнос сероводорода сказывался большим, чем в залежи k.

Вывод об образовании серы за счет восстановления гипсовых толщ и окисления органического вещества подтверждается и данными по изотопному составу углерода карбонатов. Источником органического углерода на данном месторождении является нефть. Углерод последней обогащен изотопом  $C^{12}$  в среднем на 30 ‰ по сравнению с морским известняком. При полном окислении нефти  $CO_2$  имеет такой же изотопный состав. Карбонат, образующийся из подобной углекислоты, будет близок по сравнению изотопов к углероду нефти. В случае же, если вмещающей породой служит морской известняк, может происходить его растворение под влиянием биогенной углекислоты. При этом изотопные составы бикарбонатного раствора, а затем и вторичного кальцита отражают контаминацию. Именно такой случай имеет место при образовании вторичного кальцита на месторождении Шор-Су. Вмещающий известняк здесь показал значение  $\delta C^{13}$  около нуля. Кальцит в серных рудах обогащен изотопом  $C^{12}$  примерно на 25 ‰, что несколько меньше, чем нефть. Заметный пай углерода из вмещающего известняка обнаруживается в кальците из серных жил, находящихся в мергеле, - содержание изотопа  $C^{12}$  понижается и значительно варьирует.

Конгломератовые руды месторождения, вероятно, образовались при окислении выходящих на поверхность сероводородных вод, что подтверждается сходством изотопного состава самородной серы в рудах и сероводорода вод. Значительное

выделение из раствора углекислоты могло привести к отложению карбонатов со значениями  $\delta C^{13}$ , близкими к нулевому уровню.

Таким образом, для данного эпигенетического месторождения вариации изотопного состава серы и углерода хорошо согласуются с изотопной моделью.

### Месторождения спорного генезиса

О происхождении месторождений Предкарпатья, Сицилии и Поволжья высказывались противоречивые точки зрения. Месторождения самородной серы Предкарпатского сероносного бассейна приурочены к участку сочленения внешней зоны Предкарпатского краевого прогиба с поднятиями платформ – докембрийской на западе и герцинской на севере (Соколов, 1958). По простиранию Предкарпатский прогиб неоднороден. Наиболее прогнута его средняя часть – от г. Станислава до р. Дунаец в Польше, фланги опущены значительно меньше. В прогибе размещаются крупные залежи горючих газов и нефти. Часть месторождений серы расположена непосредственно на окраине платформы (Немировское, Язовское и др.), а часть (Подорожненское, Жидачёвское и др.) – в слабо погруженной части внешней зоны прогиба рис. 41. Последняя представляет полосу вдоль границы с платформой шириной до 5–10 км, разбитую на отдельные блоки рядом тектонических нарушений. Промышленные скопления серы, как правило, залегают в осадках тирасской свиты верхнетортонского подъяруса. Максимальное содержание серы наблюдается в известняках, находящихся в тесной связи с гипсоангидритами той же свиты.

Ряд исследователей (Иванов, 1964; Сребродольский, 1961) высказывались за сингенез залежей серы. И.И. Алексеенко (1967) относит эти месторождения к эпигенетическим, возникающим в результате окисления сероводорода, привносимого водами нефтяного типа. Сероводород возникает при восстановлении сульфатов углеводородами в глубоких нефтегазоносных горизонтах. А.С. Соколов (1958, 1965) обосновал вывод об эпигенетическом происхождении Прикарпатских месторождений. Изотопные исследования по сере и углероду подтвердили предположение об образовании месторождения в результате бактериальной редукции осадочных толщ сульфатов.

Результаты изотопного состава приведены на рис. 42. Ангидриты, гипс и гипсокарбонаты, не содержащие или содержащие серу в небольшом количестве и взятые из разных месторождений, показали чрезвычайно однородный изотопный состав. Сульфаты сероносных надгипсовых и подгипсовых известняков в большинстве случаев значительно обогащены изотопом  $S^{34}$  (до +50‰) по сравнению с неизменной толщей ангидрита, а самородная сера – изотопом  $S^{32}$  (в среднем до 10‰). Соотношение изотопов в сульфатах и сере сильно варьирует от образца к образцу: фактор разделения изотопов изменяется от 1,016 до 1,038. Максимальное разделение изотопов обычно отмечается в образцах с небольшим содержанием сульфатов. Изотопный состав углерода карбонатов, ассоциирующих с серой, обнаружил повышенное содержание изотопа  $C^{12}$  и большие колебания даже в соседних зернах.

Рассмотренные данные свидетельствуют об образовании серы и кальцита при восстановлении сульфатов и окислении углеводородов, причем редукция протекала в толще гипса. Локальность вариаций изотопного состава серы сульфатов и углерода карбонатов подтверждает этот вывод. Интересно, что среди сероносных известняков встречаются сульфаты, аналогичные по изотопному составу первичным гипсам. Сохранность изотопного состава серы их объясняется большой скоростью редукции в данных участках пласта. Возможно также, что отдельные зерна ангидрита были покрыты пленкой серы и кальцита и не участвовали в процессе редукции.

Гипотеза об образовании серных месторождений в результате окисления сероводорода, привнесенного в гипсокарбонатные породы водами нефтяного типа, представляется нам ошибочной. Если бы этот случай имел место, то остаточные сульфаты не были бы в такой степени обогащены изотопом  $S^{34}$ , сероносные известня-

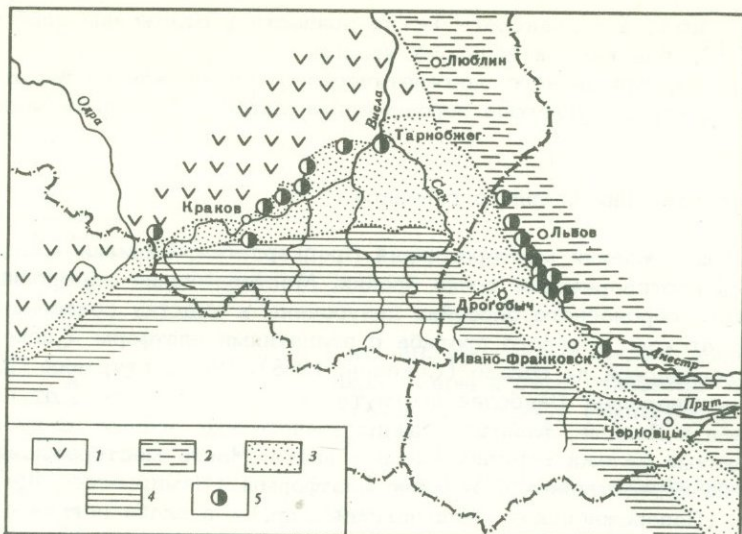


Рис. 41. Схема размещения месторождений самородной серы Прикарпатья (по Соколову, 1958)

1 – герцинская платформа; 2 – докембрийская платформа; 3 – Предкарпатский краевой прогиб; 4 – альпийская складчатая область Восточных Карпат; 5 – месторождения серы

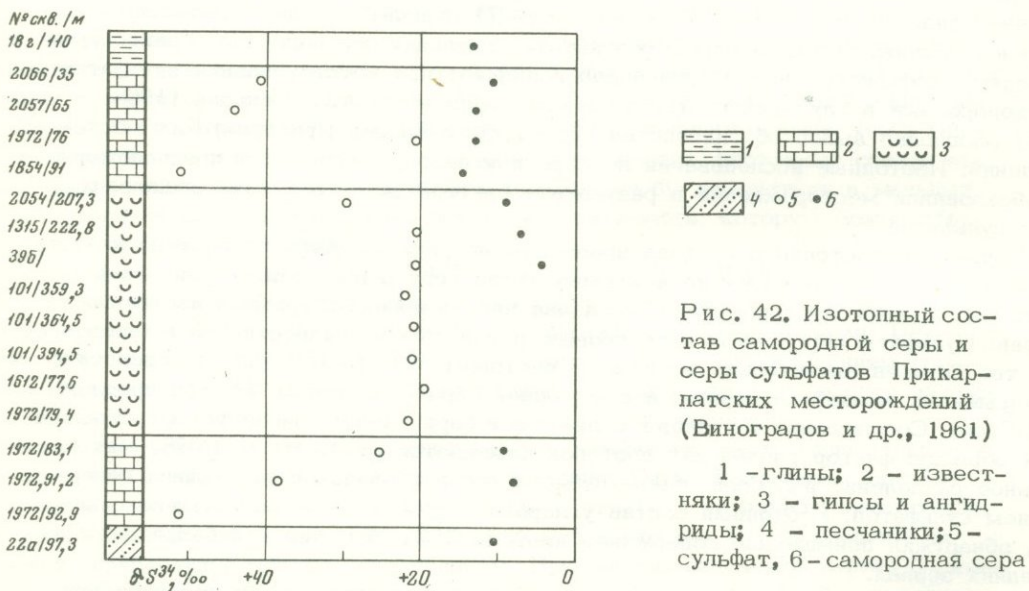


Рис. 42. Изотопный состав самородной серы и серы сульфатов Прикарпатских месторождений (Виноградов и др., 1961)

1 – глины; 2 – известняки; 3 – гипсы и ангидриды; 4 – песчаники; 5 – сульфат, 6 – самородная сера

ки – изотопом  $S^{34}$ , как это наблюдается на месторождении. Несомненно, некоторое количество серы было привнесено пластовыми водами, но оно не было преобладающим при формировании залежей серы.

Г.П. Мамчур (1970) обратил внимание на то, что значения  $\delta C^{13}$  углерода известняков в районах проявления нефти варьируют от  $-15$  до  $-30$ ‰, а в районах газовых месторождений от  $-30$  до  $-60$ ‰, что, по его мнению, связано с изотопным составом окисляющегося органического вещества.

Сицилийские месторождения самородной серы залегают в осадочных породах верхнего миоцена, относящихся к мессинским и понтийским фациям. Серные залежи обычно перекрываются гипсами и загипсованным мергелем, общая мощность которых достигает нескольких сотен метров. Сероносные известняки состоят из карбонатов с небольшой примесью гипса, нерастворимый остаток содер-

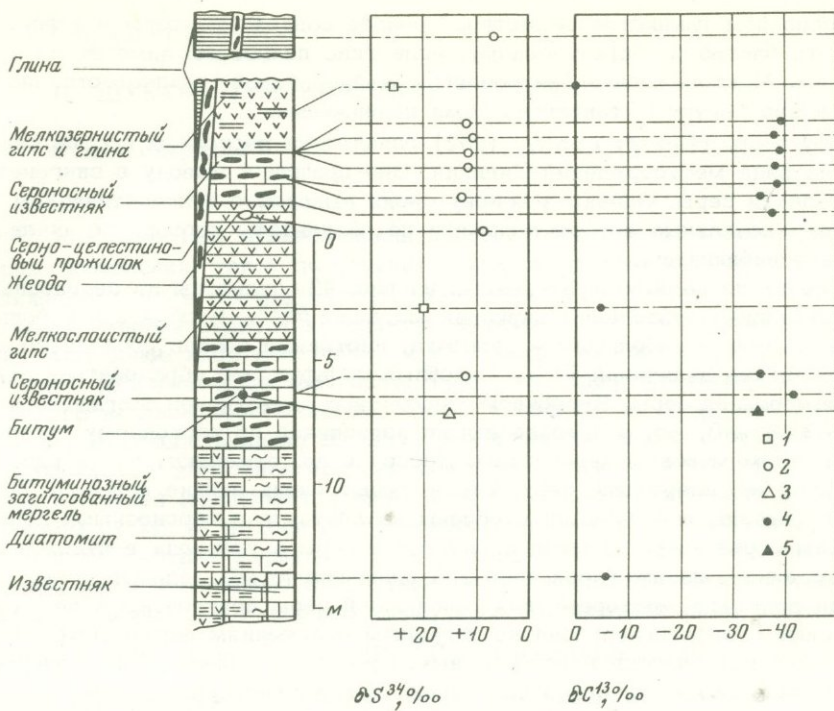
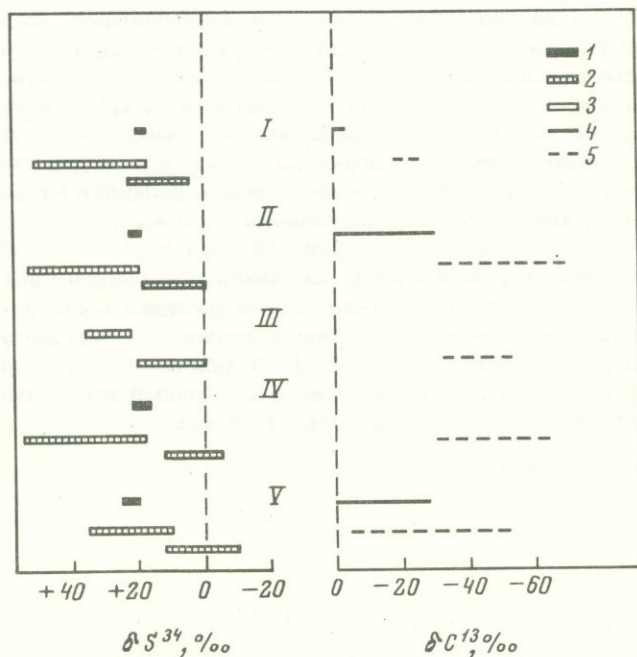


Рис.43. Схематический геологический профиль месторождения Баккарато (Сицилия) и изотопный состав серы и углерода в образцах из этого месторождения (Dessau et al., 1962)

1 - гипс; 2 - самородная сера; 3 - органическая сера битума; 4 - карбонат кальция; 5 - органический углерод битума

Рис. 44. Вариации значений  $\delta S^{34}$  и  $\delta C^{13}$  на ряде месторождений самородной серы

I - Шор-Су; II - Прикарпатье; III - Польша; IV - Техас; V - Сицилия; 1 - гипс; 2 - сульфат сернистого известняка; 3 - самородная сера; 4 - вмещающий известняк; 5 - кальцит



жит в основном глинистое вещество. Среднее содержание серы в известняках 24,1%, что близко к теоретическому, если гипс полностью замещается серой и кальцитом. Месторождения приурочены к кайнозойской складчатости, положение слоев сильно нарушено тектоническими подвижками.

Дессоу и др. (Dessay et al., 1962) определили изотопный состав серы и углерода из ряда месторождений Сицилии. Они пришли к выводу о сингенетическом происхождении серы. Однако в основу своих выводов о сингенетическом образовании серы названные авторы положили не результаты изотопного анализа, а геологические наблюдения.

Как видно из данных, приведенных на рис. 43, сульфаты из сероносных известняков показали значительные вариации значений  $\delta S^{34}$ . В образцах с большим содержанием серы и небольшим — сульфата, изотопный состав последнего характеризуется низкой величиной  $\delta S^{34}$ . Подобный сульфат мог образоваться при окислении самородной серы. Карбонаты сероносных известняков обогащены изотопом  $C^{12}$  до  $-20$  и  $-40$ ‰, а преобладающие известняки по изотопному составу близки к типичным морским карбонатам. Дессоу и др. отмечают, что в ряде случаев известняки, не содержащие серу, также имеют очень низкие величины  $\delta C^{13}$ . Однако такие образцы всегда были отобраны на контакте с сероносными известняками. Таким образом, распределение изотопов серы и углерода в рудах и породах месторождений Сицилии характерно для эпигенетических залежей серы.

Средневожжские месторождения самородной серы приурочены к верхне- и нижнеказанским сульфатно-карбонатно лагунным отложениям перми (Отрешко, 1960). Сера обычно встречается в карбонатных породах, на контакте их с гипсами. Характерно для месторождений этого района нахождение серы в виде серных и серно-кальцитовых гнезд и желваков, которые иногда сливаются в сплошные прослои. Серные месторождения расположены в районе развития нефтегазоносных месторождений и частично прикрывают их.

Р.Г. Панкина (1966) проанализировала небольшое количество образцов серы и гипса, отобранных на Алексеевском и Воднинском месторождениях. Значения  $\delta S^{34}$  в семи образцах самородной серы варьируют от  $+6,2$  до  $+9,5$ ‰, а в семи образцах гипса от  $+4,5$  до  $+11,5$ ‰, причем последние включали первичный и вторичный гипс. Р.Г. Панкина полагает, что сера образовалась при окислении сероводорода попутных нефтяных газов. Однако этот вывод не подтверждается данными по вариациям изотопного состава углерода (Мамчур, 1970). Как известно,  $CO_2$  в газовых месторождениях не показывает больших отрицательных значений  $\delta C^{13}$ , в то время как вторичный кальцит, ассоциирующий с самородной серой, имеет значения  $\delta C^{13}$  в среднем около  $-22$ ‰, а известняки и мергели, среди которых залегает серно-кальцитовая руда, по изотопному составу являются типично морскими. Учитывая высокую битуминозность пород, близость изотопного состава углерода вторичного кальцита и нефти можно объяснить образованием первого за счет окисления нефти и редукции сульфата. Но для окончательного вывода требуются дополнительные данные.

Изотопные соотношения для ряда изученных месторождений показаны на рис. 44. Отмечается аналогия в вариациях изотопного состава серы и углерода в большинстве месторождений, причем распределение изотопов хорошо согласуется с изотопной моделью для эпигенетических месторождений. Это подтверждает вывод А.С. Соколова (1958, 1965) об эпигенетическом образовании большинства месторождений самородной серы, сделанный им на основании критического анализа совокупности геологических факторов.

## ПРОДУКТЫ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

## Общие сведения

Как известно, вулканическая деятельность сложна и многообразна как по форме проявления, так и по составу своих продуктов. В процессе развития вулканического очага состав магмы изменяется от основного к кислому. От него в некоторой степени зависит и характер вулканических эксгаляций (Набоко, 1959). Кислые лавы более насыщены газом и выделяют его гораздо дольше, чем основные, причем различен и состав газов. Так, эксгаляции андезито-базальтового Ключевского вулкана обогащены галоидами и обеднены сернистыми газами, а эксгаляции андезитового вулкана Шевелуч обеднены галоидами и обогащены сульфатами. Существует известное правило Девиля, согласно которому состав вулканических эманаций определяется временем, прошедшим с момента извержения и расстоянием от места выхода на поверхность до центра извержения.

По данным Уайта и Уоринга (White, Waring, 1963), высокотемпературные вулканические газы независимо от состава магмы (базальтовой или андезитовой) содержат в различных соотношениях следующие компоненты: пары воды,  $O_2$ ,  $N_2$ ,

$CO$ ,  $CO_2$ , затем  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $CH_4$  и инертные газы. Эманации начальных эксплозий (эруптивный тип) состоят преимущественно из паров воды, углекислого и сернистого газов; галоидов в этот период выделяется значительно меньше, чем газов серы. Это объясняется меньшей растворимостью в магме серы по сравнению с хлором (Matsuo, 1960; Менайлов, Никитин, 1967). Поэтому в начальный период активности вулкана, предшествующей излиянию магмы или сопровождающей ее, газы группы серы преобладают над галоидами.

Характерной особенностью следующей высокотемпературной стадии выделения газов является большое содержание в их составе галоидов, особенно  $HCl$  и  $HF$ . Эта стадия получила у вулканологов название фумарольного типа.

Высокотемпературные газы ( $1200-2000^\circ C$ ) наиболее близко отражают состав вулканических эксгаляций (Иванов, 1966). Как меняется состав газов при дальнейшем понижении температуры, точно не известно, поскольку среднетемпературные ( $100-180^\circ C$ ) сернисто-углекислые газы (сульфатарные) и особенно низкотемпературные (менее  $100^\circ C$ ) углекислые газы являются измененными в результате выборочного растворения легко растворимых компонентов их подземными водами. В.В. Иванов отмечал (1966): "Уменьшение отделения летучих из магмы вызывает охлаждение верхних частей газывыводящих каналов, частичную конденсацию вулканических газов, выборочное поглощение части их подземной гидросферой и, как следствие этого, существенное изменение их первоначального (глубинного) состава".

Относительные соотношения различных соединений серы в газах, отделяющихся от магмы, как показали расчеты Краускопфа (Krauskopf, 1957) и Мацуо (Matsuo, 1960), зависят от состава магмы. Согласно расчетам, концентрация сероводорода наиболее высокая в базальтовой магме, а серы и особенно ее двуокиси — в кислой. Интересно, что при  $600^\circ C$  при условиях от умеренно окислительных до резко восстановительных содержание  $H_2S$  превосходит содержание  $SO_2$ . Эллис (Ellis, 1957), изучавший газовые равновесия, показал, что образующийся в результате реакции



газ  $SO_2$  весьма чувствителен к изменению температуры и давления, содержание его увеличивается с повышением температуры или падением давления.

Близ и на поверхности Земли сероводород окисляется кислородом воздуха до элементарной серы, двуокиси серы и сульфатов. Элементарная сера образуется

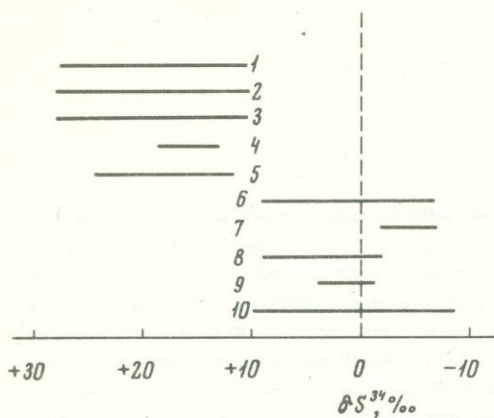
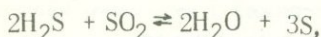


Рис. 45. Величины  $\delta S^{34}$  различных соединений серы вулканов

1 - газообразные окислы серы сольфатар; 2 - растворенные сульфаты горячих источников глубинного формирования; 3 - растворенные сульфаты гидросольфатар, в том числе горячих кратерных озер; 4 - алуниты кратерно-озерных серных руд; 5 - алуниты гидротермально-измененных пород; 6 - элементарная сера на выходах газовых струй; 7 - элементарная сера сольфатар; 8 - элементарная сера кратерно-озерных илов; 9 - сульфиды кратерно-озерных илов; 10 - сульфиды и сероводород сольфатар

также и при взаимодействии сероводорода с сернистым газом. Растворенный в воде сернистый газ при  $100 - 300^{\circ}\text{C}$  подвергается диспропорционированию с образованием элементарной серы и сульфат-иона. Элементарная сера в свою очередь взаимодействует с водой с образованием  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Сложные окислительно-восстановительные реакции, протекающие в вулканических газах с соединениями серы, сопровождаются, как видно из главы I, значительным разделением ее изотопов. При высоких температурах между соединениями серы изотопное равновесие устанавливается довольно быстро, при этом двуокись серы обогащается изотопом  $S^{34}$  по сравнению с сероводородом и элементарной серой (Cragg, 1961; Grinenko, Thode, 1970). С понижением температуры изотопный эффект возрастает. Так, если при  $1000^{\circ}\text{C}$  он составляет всего 2‰, то при  $500^{\circ}\text{C}$  достигает 8‰ (Cragg, 1961). Правда, при уменьшении температуры скорость обмена уменьшается, но и при  $450^{\circ}\text{C}$  равновесие наступает за несколько часов. При быстром падении температуры по пути движения газов к поверхности протекает направленная реакция



в результате которой остаточный  $\text{SO}_2$  в большей степени обогащается изотопом  $S^{34}$  (Grinenko, Thode, 1970).

Преимущественное растворение в водах двуокиси серы по сравнению с сероводородом приводит к накоплению в газовой фазе серы, обогащенной изотопом  $S^{32}$ , а в водной -  $S^{34}$ . Неоднократное повторение этого процесса на нескольких уровнях должно вызвать значительное накопление в газовой фазе сероводорода с высокой концентрацией легкого изотопа. С другой стороны, диспропорционирование растворенной двуокиси серы приводит к образованию вод, содержащих сульфаты с высокой концентрацией изотопа  $S^{34}$ .

Работы, посвященные изучению вариаций изотопного состава серы в образцах вулканического происхождения, касаются в основном источника серы вулканов (Виноградов и др., 1957; В.Виноградов, 1964; Йенсен, 1970; Виноградов, Кирсанов, 1970; Власов и др., 1971; Гриненко и др., 1971; Sakai, 1957; Sakai, Nagasawa, 1958; Ault, Kulp, 1959; Amstutz, 1959; Rafter et al., 1958, 1960; Steiner, Rafter, 1966; Noetzelin, 1960). В большинстве из них исследовались или немногие продукты вулканической деятельности, или выделения низкотемпературных источников. На основании этого можно иметь представление лишь об общем характере вариаций изотопного состава серы в различных соединениях ее из районов активного вулканизма (рис. 45). Информацию же об источниках вулканической серы можно получить при изучении продуктов высокотемпературных эксгаляций и по данным изотопного баланса высокотемпературных фумарол.

## Высокотемпературные газы

В большинстве проб высокотемпературных (выше 500°С) газов основной формой серы является SO<sub>2</sub>, и изотопный состав ее близок к метеоритному уровню (таблицы 67, 68). Сероводород, количество которого в таких газах несравненно меньше, показывает обогащение изотопом S<sup>32</sup>. В фумаролах с более низкой температурой, где количество H<sub>2</sub>S намного больше, чем SO<sub>2</sub>, значение δS<sup>34</sup> для первого незначительно отличается от нуля, а для второго возрастает до +14‰. Но и в тех и других фумаролах изотопный состав общей серы близок к метеоритной.

В ряде случаев на выходах высокотемпературных газов под действием кислорода атмосферы сероводород и элементарная сера окисляются до SO<sub>2</sub>, что приводит к понижению величины δS<sup>34</sup> в последнем (Виноградов, Кирсанов, 1970; Scheen, Rye 1970).

С целью выявления природы серы вулканических эксгаляций Рафтер с сотрудниками изучили выделения семи высокотемпературных фумарол действующего андезитового вулкана Белый Остров и рассчитали изотопный состав суммарной серы газов, выделяемых фумаролами (табл. 69). На основании полученных данных был сделан ряд интересных выводов. Элементарная сера, отобранная вокруг выходов фумарол и находящаяся в конденсате газа, показала обогащение изотопом S<sup>32</sup> по сравнению с общей серой всей фумаролы. Как оказалось, в газовой фазе присутствует немного сульфатов. Значительные количества их образуются при охлаждении газов в результате различных химических реакций, вследствие чего значения δS<sup>34</sup> для сульфатной серы варьируют от +7 до +20‰. В связи с этим названные авторы считают, что изотопный состав серы сульфатов не может характеризовать общую серу вулканических эксгаляций. Среднее значение δS<sup>34</sup> для вулканической серы, рассчитанное по данным для шести фумарол, оказалось равным +2,5‰, т.е. сера незначительно отличается от метеоритной серы.

О.Г. Борисов (1970) подошел к решению вопроса о среднем изотопном составе вулканической серы, обработав методом математической статистики 267 изотопных анализов различных форм соединений серы, выполненных разными авторами. Результаты статистической обработки приведены на рис. 46. Кривые распределения значений δS<sup>34</sup> как для различных соединений серы, так и для суммарной вулканической серы близки к теоретической кривой нормального распределения.

Таблица 67. Изотопный состав серы вулканических газов (Nakai, Jensen, 1967)

фумарола	Температура, °С	H <sub>2</sub> S		SO <sub>2</sub>		Общая δS <sup>34</sup> , ‰
		л/м <sup>3</sup>	δS <sup>34</sup> , ‰	л/м <sup>3</sup>	δS <sup>34</sup> , ‰	
Шова-Шинзан						
А-1	722	0,008	-	0,14	+4,4	+4,4
А-6	695	0,009	-	0,10	+5,5	+5,5
В-1	290	0,10	+5,5	0,003	+13,9	+5,7
В-5	446	0,11	+4,4	0,004	+9,3	+4,6
В-6	347	0,12	+4,3	0,004	+9,2	+4,5
С-2	605	0,079	+5,1	0,047	+7,1	+6,0
С-3	187	0,17	+1,7	0,002	+10,0	+1,8
Насу						
М-1	489	3,2	-0,7	3,4	+4,4	+1,9
М-2	195	5,9	-0,9	0,36	+6,1	-0,5
М-2	352	3,5	-1,2	0,88	+10,1	+1,1

Таблица 68. Изотопный состав серы газов из высокотемпературных фумарол

Место отбора	Температура, °C	$\delta S^{34}$ , ‰				Ссылка
		SO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	S <sup>o</sup>	H <sub>2</sub> S	
Фумаролы купола	800	-	-4,8	-	-	Sakai (1957)
гиперстеновых дацитов вулкана	661	-	-1,8	-	-	Sakai, Nagasawa (1958)
	559	-	+0,4	-	-	То же
Шова-Шинзан	483	-	-1,3	-	-8,0	"
	246	-	+9,1	-	-2,6	"
Фумарола Сульфур- Банк базальтового вулкана Килауэа	-	-	-0,9	-	-	Ault, Kulp (1959)
Фумарола Авачинского вулкана	400	+10,1	+8,6	-2,9	-	Виноградов, Кирсанов (1970)
Вулкан Мутновский *						
Активная воронка	500		+6,1	+4,0		То же
" "	480	+10,3	+3,7	-12,7	-	"
" "	320	-7,4	-3,6	-11,7	-	"
Фумарольное поле	400	-	-	-	-2,7	"
Насу, М-1	489	-	+4,4		-0,7	"
" М-2	195	-	+6,1		-0,9	Nakai, Jensen
" М-2в	352	-	+10,1	-	-1,2	(1967)

\* Сложен породами от андезито-базальтов до дацитов.

Таблица 69. Газовые выделения фумарол андезитового вулкана Белый Остров (Rafer et al., 1958)

Фумарола	Температура, °C	$\delta S^{34}$ , ‰ (количество серы, в молях)				
		вулкан	нераств.	нераств. среднее	раств.	общая
Бетинс До- нальд	570	-0,1	-1,1	-0,6 (3,18)	+3,9 (6,56)	+2,5 (9,74)
Жерло южнее	562	-2,5	-6,8	-4,5 (8,39)	+5,0 (12,79)	+1,2 (21,18)
Бетинс Дональд Шу- бертс	179	-4,2	-4,5	-4,4 (10,92)	+4,3 (22,10)	+1,2 (33,02)
Эрл-Кинг	-	-	-2,8	-2,8 (16,76)	+8,2 (32,10)	4,4 (48,86)
Семь Спящих	-	-	-6,9	-6,9 (10,48)	+5,6 (29,50)	+3,0 (39,98)
Д.П.	109	-4,0	-3,7	-3,7 (5,30)	+8,9 (6,36)	+2,7 (11,66)
Семь Карликов	122	-3,1	-4,8	-4,0 (31,5)	-	-
Среднее		-2,5	-4,3	-3,9	+6,0	+2,5

\* Пересчитано относительно метеоритного стандарта, согласно Халстону (Hulston, 1962).

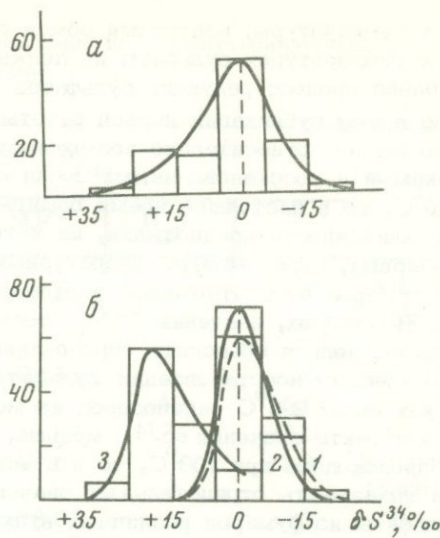


Рис. 46. Кривые распределения наблюдаемых значений  $\delta S^{34}$  вулканической серы (Борисов, 1970)

а - суммарная сера; б - сера по валентности: 1 - самородная сера; 2 - сульфиды, 3 - сульфаты

На основании этих данных О.Г. Борисов получил среднюю величину  $\delta S^{34}$  для вулканической серы, равную  $+2,2 \pm 0,3$  ‰, т.е. практически аналогичную величине Рафтера. Автор считает, что распределение изотопов между разными формами соединений серы определяется не источником вулканической серы, а разными валентными состояниями этого элемента.

В настоящее время еще недостаточно данных, чтобы объяснить отклонения значений  $\delta S^{34}$  для суммарной серы вулканических эксгаляций от метеоритного уровня. Возможно, вариации изотопного состава связаны со временем, прошедшим после извержения. Можно лишь отметить, что изотопный состав серы эксгаляций не зависит от типа магмы.

Близкое к метеоритному соотношение изотопов общей вулканической серы свидетельствует о мантийном источнике ее. Осадочные сульфаты если и вовлекались в вулканический процесс, то, по-видимому, доля их незначительна.

#### Низкотемпературные фумаролы и термальные источники вулканических районов

Распределение изотопов серы в соединениях из фумарольных терм изучено недостаточно хорошо, поэтому можно наметить лишь общие его закономерности для фумарол разного типа. В табл. 70 приведены данные по вариациям изотопного состава различных соединений серы в низкотемпературных фумаролах и сольфатарах. Двуокись серы в газах из таких фумарол показывает высокие значения  $\delta S^{34}$  (около  $+19$  ‰); еще более обогащены изотопом  $S^{34}$  сульфаты, значения  $\delta S^{34}$  для которых варьируют от  $+9$  до  $+27$  ‰. Значения  $\delta S^{34}$  для сероводорода изменяются от  $-9$  до  $+3$  ‰, но в большинстве случаев они отрицательны. Для самородной серы эти величины находятся в диапазоне от  $-6$  до  $+5$  ‰.

Вариации изотопного состава серы и обогащение сульфатов изотопом  $S^{34}$  в вулканических фумаролах, по мнению большинства исследователей, обусловлены обменными и направленными химическими реакциями, протекающими в газах (Sakai, 1957; Rafter et al., 1958; 1960; Jensen, 1965; Jensen et al., 1971; Гриненко, Леин, 1967; Гриненко и др., 1971).

В последнее время, основываясь на высоком содержании изотопа  $S^{34}$  в окисленных соединениях серы из вулканических эксгаляций и сульфатах из термальных вод вулканических районов, В.И. Виноградов (1964, 1966, 1970) пытается доказать наличие в вулканической сере значительной доли серы осадочных сульфатов или сульфатов морской воды. В своих выводах он исходит из предположения, что при окислении восстановленных соединений серы до сульфатов, незави-

симо от температуры, изотопный обмен отсутствует, а поэтому образующиеся при высоких температурах сульфаты не должны быть изотопно тяжелыми. По его мнению, только процесс редукции сульфатов приводит к обогащению их изотопом  $S^{34}$ . Если во время публикации первой работы В.И. Виноградова по этому вопросу было мало данных относительно возможности быстрого изотопного обмена между окисленными и восстановленными соединениями серы при температурах порядка  $200-400^{\circ}C$ , то в настоящее время обширный экспериментальный материал показывает ошибочность предпосылки, на которой основывается названный автор.

Во-первых, сера высокотемпературных эксгаляций и суммарная сера вулканических фумарол по соотношению изотопов существенно не отличается от метеоритной. Во-вторых, значения  $\delta S^{34}$ , составляющие  $-8^{\circ}/\text{‰}$  для вулканического сероводорода, нельзя объяснить образованием его при редукции морского сульфата. При химическом восстановлении сульфата со значением  $\delta S^{34} +20^{\circ}/\text{‰}$  при температурах выше  $200^{\circ}C$  сероводород не может иметь за счет кинетического изотопного эффекта значения  $\delta S^{34}$  меньше, чем  $+9^{\circ}/\text{‰}$ . Если бы редукция сульфата могла происходить при  $100^{\circ}C$ , то и в таком случае образующийся сероводород не должен показывать отрицательных значений  $\delta S^{34}$  (Гриненко и др., 1969). В-третьих, сульфаты из фумарол различных вулканов или фумарол одного и того же вулкана показывают значительные вариации изотопного состава серы, которые не коррелируют с их содержанием.

Химический состав термальных вод также не подтверждает предположения о главенствующей роли морской воды в их формировании. По данным Е.К. Мархина и Д.С. Стратула (1966), термальные источники, "зараженные" компонентами морской воды, встречаются в прибрежной полосе и приурочены к тектоническим нарушениям фундамента. В большинстве же случаев влияние морской воды на состав гидротерм не заметно. Для некоторых источников С.С. Сидоренко (1966) отмечает зависимость между кислотностью и концентрацией ионов  $SO_4^{2-}$  в воде, что объясняется, по его мнению, образованием сульфат-ионов за счет окисления восстановленных соединений серы.

Разнообразие солевого состава, температур, дебита и других особенностей фумарол, расположенных нередко близко одна от другой, обусловлено разной степенью взаимодействия и смешения поступающих из магматического очага газов с нисходящими инфильтрационными водами. При этом происходит выборочное поглощение водами легкорастворимых газов и, как следствие этого, разделение изотопов серы. Вторичные реакции соединений серы с разной валентностью в растворе при температурах около  $200^{\circ}C$  приводят к дальнейшему фракционированию изотопов между окисленными и восстановленными формами. Интересно, что скорость реакции диспропорционирования двуокиси серы до элементарной серы и серной кислоты, в результате чего последняя обогащается изотопом  $S^{34}$ , зависит от количества воды. При небольшом содержании воды по сравнению с двуокисью серы реакция идет очень медленно даже при высоких температурах, при избытке же воды — очень быстро. Возможно, что реакция разложения двуокиси серы с образованием серной кислоты ответственна за появление глубинных сульфатных термальных вод с низкими значениями pH.

Рафтер и др. (Rafter et al., 1958) детально исследовали хлоридно-натриевые воды из буровых скважин в геотермальном районе Вайракея (Новая Зеландия). Воды здесь находятся на глубине  $200-1000$  м и имеют температуру  $250^{\circ}C$ . Полагают, что высокотемпературные воды Вайракея образуются при смешивании грунтовых вод с магматическими паром. На основании данных тепловой мощности системы было подсчитано, что доля эндогенной воды составляет 25% (Аверьев, 1966). Результаты количественного и изотопного анализа серы сульфатов и сероводорода представлены в табл. 71. По этим данным рассчитан изотопный состав суммарной серы.

Как видно из таблицы, количество сульфатов в воде всех скважин довольно постоянно, в то время как содержание сероводорода значительно колеблется. Вариации изотопного состава серы для сероводорода (от  $+0,3$  до  $+7,3^{\circ}/\text{‰}$ ) и для сульфата (от  $+19$  до  $+25,5^{\circ}/\text{‰}$ ) не коррелируют с концентрациями их серы в воде. Суммарная сера из воды имеет значения  $\delta S^{34}$  около  $+10^{\circ}/\text{‰}$ . Фактор разделения изотопов серы между сероводородом и сульфатом изменяется от 1,013 до 1,21.

Таблица 70. Изотопный состав соединений серы из низкотемпературных вулканических фумарол и горячих источников

Месторождение	Температура, °C	$\delta S^{34}$ , ‰				Ссылка
		SO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> S	S	
Ширане	100	+19,1	-	-7,7	-4,6	(Sakai(1958)
Шова-Шинзан	99	-	-	-2,9	-	То же
Ширане, озеро в кратере, Иугама	28	-	+22,4	-	-2,4	"
Иакейама	-	-	-	-4,6	-2,0	"
Асама	-	-	-	-	+5,0	"
Авача	-	+17,3	+27,8*	-	+1,3	Виноградов (1966)
Безымянный	-	+19,7	+18,0*	-	+1,7	То же
Эбеко	-	+27,6	+14,7*	+3,2	-	"
"	-	-	+20,5*	-	-4,0	"
Кихпинич	-	-	-	-0,5	-	"
Менделеева	-	-	-	+1,2	+1,2	"

Термальные источники

Тамагава						
Фумарола 1	-	-	-	-8,9	-1,5	Sakai(1957)
Фумарола 2	98	-	+16,2	-6,2	-5,5	То же
Фумарола 3	98	-	+23,5	-2,0	-2,0	"
Фумарола 4	98	-	-	-3,5	-	"
Окуманца						
Фумарола 7	55	-	+9,3	-2,9	-	"

\* SO<sub>3</sub>.

Таблица 71. Изотопный состав серы в глубинных геотермальных водах Новой Зеландии (Rafter et al., 1968)

Характеристика образцов	Количество, ммоль S на 100 молей H <sub>2</sub> O			$\delta S^{34}$ , ‰		
	H <sub>2</sub> S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	сумма	H <sub>2</sub> S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	среднее
Из проницаемых вулканических пород	1,70	0,34	2,04	+5,4	+22,4	+8,3
	0,43	0,54	0,94	+2,4	+22,0	+12,0
	1,05	0,43	1,48	+1,3	+23,5	+7,9
	0,32	0,36	0,68	+3,3	+19,1	+11,0
	0,15	0,38	0,53	+3,3	+21,5	+16,5
	0,96	0,51	1,47	+7,3	+25,5	+13,6
Из проницаемых вулканических пород непосредственно под непроницаемыми алевритами	1,38	0,44	1,82	+4,4	+19,0	+7,9
	1,80	0,45	2,25	+5,8	+23,1	+9,3
Из трещин	0,61	0,46	1,07	+3,3	+20,4	+11,9
Около Карашити, пар с низкой энthalпией	0,18	0,50	0,68	+0,3	+21,8	+16,1
	0,20					
Среднее	0,20	0,58	0,78	+3,2	+21,1	+16,5
				+4,3	+21,5	+10,3

Эти данные трудно интерпретировать. Их нельзя объяснить образованием сероводорода в результате редукции сульфатов, поскольку нет зависимости между изотопным составом серы и количеством последних. Обогащение сульфатов изотопом  $S^{34}$  может указывать как на разную природу их и сероводорода, так и на возможность протекания реакций изотопного обмена между этими формами серы. В районе Вайракея не известно источников сульфатной серы, а поверхностные воды содержат ее в незначительном количестве. Рафтер с сотрудниками (Rafter et al., 1958) предполагают, что сульфаты образовались при окислении магматического сероводорода кислородом вод метеорного происхождения, при этом между сульфатом и сероводородом устанавливалось изотопное равновесие. Температура, определенная исходя из фактора разделения и равная  $370 \pm 70^\circ\text{C}$ , оказалась выше наблюдаемой в скважинах. Возможно, она соответствует температуре установления равновесия. Поскольку суммарная сера в водах по изотопному составу отличалась от серы вулкана Белый Остров, авторы полагают, что часть сероводорода была потеряна после образования сульфатов. О значительной потере газа из вод можно судить по низкому содержанию его и, в частности, аммиака и аргона в термальных водах. По нашему мнению, сульфаты могли образоваться из сернистого газа при частичном растворении его в воде.

Как видно из вышеизложенного, в то время как высокотемпературные вулканические эксгаляции имеют сравнительно небольшие вариации изотопного состава серы, в сольфатарах и гидросольфатарах происходит дальнейшее разделение изотопов этого элемента между окисленными и восстановленными соединениями.

### Самородная сера

Высокотемпературные вулканические газы нередко содержат элементарную серу, которая отлагается в местах их выхода. Образование серы происходит здесь за счет окисления сероводорода кислородом воздуха и в результате взаимодействия его с двуокисью серы при резкой смене окислительно-восстановительных условий и температуры. Эксгаляционная сера и сера, возникающая при этом процессе, не должны по изотопному составу отличаться от сероводорода. Если значительные количества серы образуются при взаимодействии последнего с двуокисью серы, то она будет частично "наследовать" изотопный состав двуокиси, т.е. показывать обогащение изотопом  $S^{34}$ .

В табл. 72 приведены данные по изотопному составу элементарной серы из некоторых вулканических районов. Отмечается широкая дисперсия значений  $\delta S^{34}$ , от  $-18$  до  $+10\%$ , причем большая часть образцов обогащена изотопом  $S^{32}$ . Рафтер с сотрудниками (Rafter et al., 1960) показали, что сера, образующаяся на выходах высокотемпературных фумарол кратеров вулканов Новой Зеландии и Новой Гвинеи, в большей степени обогащена изотопом  $S^{32}$ , чем сера термальных источников. Вероятно, такое распределение изотопов серы объясняется тем, что в высокотемпературных фумаролах элементарная сера находится в изотопном равновесии с  $\text{SO}_2$ , в которой накапливается изотоп  $S^{34}$ , в то время как в термальных источниках значительная доля серы образуется при взаимодействии  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  и при окислении сероводорода.

В районах активного вулканизма встречается несколько типов месторождений самородной серы, различающихся по источникам вещества, особенностям строения и размещения, парагенезису минералов и другим особенностям (Марков, 1958; Власов, 1960).

Сера вулканических сублиматов характеризуется отрицательными значениями величин  $\delta S^{34}$ , что было показано на примере высокотемпературных фумарол вулкана Белый Остров (Rafter et al., 1958; Noetzelin, 1960). По-видимому, такой же изотопный состав имеют и плавленные потоки серы. Во всяком случае на Килау эта плавленная сера близка по изотопному составу к сублиматовой. К сожалению, систематических исследований такой серы не проводилось. Наиболее хорошо изучены кратерно-озерные месторождения и метасоматически-импрегнационные.

Кратерно-озерные месторождения серы образуются в осадках озер и кратеров вулканов в результате газовой деятельности фумарол, выходящих на дне или по

Таблица 72. Изотопный состав самородной серы из районов действующих вулканов

Местонахождение	Количество образцов	$\delta S^{34}$ , ‰		Ссылка
		предел колебаний		
Япония	2	-0,5	+0,7	Виноградов и др., 1957
"	7	-5,5	+5,0	Sakai (1957)
Южная Америка	14	-14,4	+2,7	Amstutz (1959)
" "	2	-14,0	-12,6	Ault, Kulp (1959)
Килауэа, Гавайя	3	-16,1	+4,9	То же
Вулкан Лафурне	2	-3,6	-0,4	Noetzlin (1960)
Килауэа, Гавайя	7	-18,5	+1,8	То же
Вулкан Суфриер	3	+1,8	+2,7	"
Вулкан Багга Лэва	2	-3,6	+5,4	"
Вулкан Пуэзоле	1	-3,6		"
Курильские острова				
Вулкан Менделеева	5	0,0	+5,4	Виноградов и др. (1957); Виноградов (1966)
Вулкан Головина	3	+1,2	+9,0	То же
Вулкан Эбеко	4	-4,2	0,0	"
" "	22	-7,5	+7,0	Гриненко и др. (1971)
Камчатка	5	-2,4	+6,6	Виноградов (1966)
Вулкан Камбальный	4	-9,8	-5,6	Виноградов (1970)
" Безымянный	4	-3,7	+3,5	Виноградов (1971)
" Шивелуч	7	-4,3	+0,3	То же
Новая Зеландия				
Вулканические районы	24	-7,1	+2,9	Rafter et al., (1958)
Термальные площади	13	+2,9	+9,5	То же
Новая Гвинея				
Вулканические районы	7	-10,1	-2,3	"
Термальные площади	4	+0,2	+4,6	"
Италия	3	-2,4		Виноградов и др., (1957)
Исландия, Красувик	1	0,0	0,0	То же
Индонезия				
Телага-Бодас	4	+1,1	+4,6	Гриненко, Леиц (1967)

берегам озера. В осадках наблюдается хорошо выраженная слоистость, в частности, слои, обогащенные серой, чередуются со слоями, обогащенными сульфидами. Содержание серы в илах обычно 10–20%, в отдельных случаях доходит до 60%.

В.И. Виноградов (1965) применил изотопный анализ для определения условий образования самородной серы в оз. Кипящем вулкана Головина. Значения  $\delta S^{34}$  для сульфидной серы, растворенного в воде сульфата и самородной серы составляли, соответственно: +1,2, +15,9 и +8,5 ‰. Автор пришел к выводу, что сера образуется при взаимодействии сероводорода и сернистого газа. Следует, однако, заметить, что образец, проанализированный В.И. Виноградовым, представлял собой сер-

ную пену, отлагающуюся по берегам озера, которая по своей текстуре не характерна для донных сероносных илов кратерных озер. Как показали более поздние исследования, основная часть самородной серы озер Кипящего и Горячего имеет значения  $\delta S^{34}$ , изменяющиеся от 0 до 2‰ (Лейн и др., 1970).

Более детально характер вариаций изотопного состава в кратерно-озерных месторождениях изучен на примере месторождения Телага-Бодас в Индонезии, из современных и древних озерных отложений вулкана Эбеко (Гриненко, Лейн, 1967; Гриненко и др., 1970; Власов и др., 1971).

Озеро Телага-Бодас заполняет центральную часть кратера вулкана, стенки которого сложены пирокластическими породами и дайковыми андезитами. Размер озера 470 × 340 м, глубина 0,5 – 20 м, а в отдельных местах доходит до 34 м. Вода озера представляет собой сильно минерализованные хлоридно-сульфатные термы. Озеро питается за счет атмосферных осадков и фумарол, выходящих на его дне и по берегам. В кратере и в настоящее время продолжается активная фумарольная деятельность, в результате чего в озере образуются серные илы, а по берегам его – сублимационные серные руды. В составе фумарольных газов преобладают  $HCl$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ . Предполагается присутствие в них и  $SO_2$ , но количественных данных нет.

Сероносные илы распространены почти на всей площади дна озера, мощность их от 0,5 до 30 м, в среднем около 15 м. Содержание серы в илах обычно более 20–25%, лишь в наиболее глубоких местах оно резко падает, и здесь осадки обогащены сульфидами.

Изотопный состав определен в элементарной сере, алуните, пирит-мельниковите и растворимых в воде сульфатах из четырех технологических проб, по 500 кг каждая.

Наиболее однородный, близкий к метеоритному изотопный состав серы показали сульфиды, величины  $\delta S^{34}$  для которых изменяются от +1,0 до +3,8‰. Аналогичный изотопный состав имеет и самородная сера, величины  $\delta S^{34}$  для которой в трех пробах варьируют от +1,1 до +1,4‰ и только в одной повышаются до 8‰. Близкий изотопный состав сульфидной и самородной серы свидетельствует о том, что основной реакцией серообразования в оз. Телага-Бодас является окисление вулканогенного сероводорода кислородом воздуха. Хотя бактериальная редукция сульфатов в озере и не исключается, поскольку в осадках содержится около 4% органического вещества, неблагоприятные условия, такие как большая минерализация воды, низкие pH (1,4 – 2); значительно ее затрудняют.

В пробе III из южного участка озера сера в большей степени обогащена изотопом  $S^{34}$  по сравнению с сульфидом, что может указывать на возможность ее образования здесь как за счет окисления сероводорода, так взаимодействия его с  $SO_2$ . Интересно, что все соединения серы в этой же пробе отличаются большим содержанием изотопа  $S^{34}$  по сравнению с серой из других проб. По-видимому, состав или температура фумарольных газов в южной части озера несколько отличались от таковых на остальной площади месторождения.

Нерастворимые сульфаты (алунит) значительно отличаются по изотопному составу серы от восстановленных форм ее. Значения  $\delta S^{34}$  для них находятся в диапазоне от +13,7 до +17,5‰. Изотопный состав серы алунита должен быть аналогичен сульфатам воды озера, так как при осаждении последних разделение изотопов очень незначительно. Растворимые же сульфаты (галотрихит, ремерит) отличаются по изотопному составу от алунита и близки к элементарной сере. Эти данные, а также условия нахождения растворимых сульфатов, которые наблюдаются в виде корок и выцветов на обнажающихся из-под воды донных осадках, не оставляют сомнения в том, что сульфаты являются продуктами окисления серы.

Аналогичные закономерности распределения изотопов между разными формами соединений серы отмечаются и в других кратерно-озерных месторождениях серы (табл. 73). Отмечается сравнительно небольшой разброс величин  $\delta S^{34}$  для большинства образцов серы (от –1 до +3‰) и близость их к нулевому уровню.

Однородный изотопный состав самородной серы, сходный с сульфидной серой в пределах каждой залежи, по-видимому, объясняется тем, что сера образовалась при окислении сероводорода в воде озера, куда он поступал из донных фумарол, смешивался, и изотопный состав его серы усреднялся. Интенсивное окисление се-

Таблица 73. Изотопный состав соединений серы из кратерно-озерных отложений

Место отбора	Диапазон $\delta S^{34}$ , ‰ (колич. проб)					
	серы		сульфид		сульфат	
Телага-Бодас	+1,1 +4,8	+1,5(3) (1)	+1,0	+3,8(4)	+13,7	+17,5(4)
Эбеко, современный ил	-1,6 +6,1	+2,8(7) +7,0(2)	-0,6 -	+2,9(3) -	+8,5 -	+14,5(7) -
Эбеко, илы погребенной залежи	-1,0	+3,1(8)	-	-	-	-
Вулкан Головнина	0,0	+2,0(7)	-	-	-	-

Таблица 74. Содержание и изотопный состав серы главных серусодержащих минералов в кварцитах Малетойваямского месторождения (Гриненко и др., 1968)

Характеристика образца	Вес. % серы минералов от общей серы			$\sigma S^{34}$ , ‰		
	сульфид	серы	алунит	сульфид	серы	алунит
Усредненная проба каолини- товых кварцитов	32,9	66,4	0,6	-8,0	-5,2	+7,3
Усредненная проба алунито- вых кварцитов	48,4	42,9	8,6	-8,1	-5,0	+27,6
Алунитовые кварциты из зоны окисления	-	-	100	-	-	+17,1
Сероводородный источник № 2	-	-	-	-23,5	-26,3	+1,8*

\* Сульфат воды.

Таблица 75. Вариации  $\delta S^{34}$  в метасоматических рудах (Виноградов, 1971)

Месторождение	Серы		Пирит		Алунит	
Половинное, Камчатка	-10,3 Ср. -12,9(3)	-14,3	-8,4 -12,5(6)	-19,0		+12,1
Серное кольцо, Парамушир	+1,3 Ср. -4,1(7)	-10,0	-2,6 -7,6(10)	-16,5	+13,9 +15,0(3)	+16,3
Новое, Итуруп	+15,8 Ср. -8,3	-21,1	-7,8 -12,3(7)	-26,5	+23,2	-10,8

сероводорода происходит и в поверхностном слое озерной воды, на контакте с воздухом.

Вывод о ведущей роли процесса окисления сероводорода кислородом в образовании серы, сделанный на основании изотопных данных, вполне согласуется с достаточно высокими величинами Eh водной толщи кратерных озер и большим содержанием в воде растворенного сероводорода. Так, например, содержание этого газа в оз. Кипящем вулкана Головина и оз. Горячем вулкана Эбеко 20–70 мг/л.

Метасоматически-импрегнационные месторождения серы приурочены к внутренним зонам вулканических дуг, сопряженных с глубинными разломами и андезитовым типом вулканизма (Власов, 1960; Власов, Петраченко, 1965; Mukaiyama, 1959). На основании анализа геологического материала Мукоями (Mukaiyama, 1959) обосновал факт приповерхностного формирования месторождений. Залежи серы образуются при температурах ниже 100 °С на глубине 100–200 м в результате воздействия на пористые вулканические породы серусодержащих гидротермальных растворов, которые возникают на небольших глубинах при смешении вулканических флюидов с метеорными водами. Процесс замещения пород серными и сульфидными рудами сопровождается сильной аргиллитизацией. Обычно рудные тела окружены ореолами измененных пород, для которых четко фиксируется как горизонтальная, так и вертикальная зональность. Примером такой залежи может служить Малетойваймское месторождение, для которого имеются данные по изотопному составу серы в главных ее минералах (Гриненко и др., 1968).

В табл. 74 приведены изотопные данные для самородной серы, сульфидов и алунитов, отобранных из усредненных лабораторно-технологических проб алунитовых и каолинитовых кварцитов и из воды источника, дренирующего породы зоны окисления. Сульфиды показали наиболее легкий изотопный состав (около  $-8\text{‰}$ ), который характерен для вулканического сероводорода. Самородная сера по составу близка к сульфидной, что указывает на образование ее при окислении вулканогенного сероводорода. Соотношение изотопов серы в сульфатах алунитовых и кварцитовых зон типично для окисленных соединений средне- и низкотемпературных вулканических газов. В настоящее время нельзя однозначно объяснить различие в изотопном составе серы каолинитовых и алунитовых кварцитов. Можно полагать, что изотопный состав сульфатной серы из разных зон серной залежи фиксирует изменения в характере рудообразующих растворов. Так, на первом этапе при образовании каолинитовой зоны сульфаты, возможно, не только привносились водами глубокого формирования, но и образовались за счет частичного окисления элементарной серы. Следует учитывать, что отложение серы происходило при температурах не более 100 °С. При таких условиях образование сульфатов за счет частичного окисления серы не сопровождается разделением ее изотопов, и поэтому их сера незначительно обогащена изотопом  $S^{34}$ . В дальнейшем при формировании алунитовой зоны кварцитов основной вклад вносили сульфаты, поступающие с глубинными водами. Они показывают высокие значения  $\delta S^{34}$ . Можно допустить также, что сульфаты из каолинитовой зоны изменили свой состав под действием вторичных процессов. Микробиологическими изотопными исследованиями установлено, что в зоне выветривания месторождения происходит интенсивное окисление самородной серы и сульфидов с образованием изотопно легких сульфатов, а в зоне вторичного осернения – бактериальная редукция сульфатов (Гриненко и др., 1968). Однако подобные процессы должны приводить к образованию изотопно легких алунитов в поверхностных зонах.

Результаты химического и изотопного анализа усредненных проб позволяют рассчитать суммарный изотопный состав разных форм серы, участвующих в образовании месторождения. Значение  $\delta S^{34}$  для него оказалось близким к таковому для метеоритной серы.

В табл. 75 приведены данные В.И. Виноградова (1971) по изотопному составу серы различных минералов из метасоматических серных руд трех месторождений. Отмечается, что здесь, как и в Малетойваймском месторождении, восстановленные формы серы обогащены легким изотопом  $S^{32}$  в среднем до 10 ‰. Таким образом, если сера и сульфиды из кратерно-озерных отложений характеризуются близкими к метеоритному значениями  $\delta S^{34}$ , то метасоматические руды в отличие от них имеют повышенное содержание легкого изотопа, что отражает разные физико-химические условия формирования этих типов месторождений.

При изучении вариаций изотопного состава серы в различных минералах из зон активной вулканической деятельности Рафтер и др. (Rafter et al., 1960) обнаружили сульфаты со значениями  $\delta S^{34}$ , промежуточными между типичными сульфатами гидросульфатом и восстановленными соединениями серы. Логично было отнести их ко вторичным минералам зоны окисления. Аналогичные сульфаты отмечены и другими исследователями (Виноградов, 1966; Гриненко и др., 1968; Schoen, Rue, 1970). Детально вопрос образования вторичных сульфатов в вулканических районах рассмотрен в ряде работ (Иванов, Каравайко, 1966; Иванов и др., 1968; Гриненко и др., 1968, 1971).

Микробиологические и изотопные исследования проводились в основном на фумарольных полях вулканов Эбеко и Головина. Образцы ила и воды из кратерных озер и термальных котловин вулкана Эбеко (о-в Парамушир) были отобраны в сентябре 1965 г., а образцы воды из кратерных озер и источников кольдеры Головина — летом 1962 г. В 1965 г. на вулкане Эбеко наблюдалось усиление фумарольной деятельности в среднем кратере. Температура воды в озере Горячем колебалась от 32 до 50°C, и во многих местах происходило бурное газовыделение из донных фумарол. Характеристика проб показана в табл. 76.

Содержание сероводорода в воде достигало 20,4 — 27,5 мг/л, а величина pH 1,40 — 1,65. В оз. Холодном, где нет донных фумарол, вода не содержала сероводорода и температура ее была всего 5°C, а величина pH — 2,65.

Микробиологические и гидрохимические анализы воды и илов озер Горячего и Кипящего свидетельствуют об умеренно восстановительной обстановке в них, неблагоприятной для новообразования сульфатов за счет окисления серы и сульфидов. В анионном составе хлориды преобладают над сульфатами. Отсюда следует, что основная масса последних в озерах и термальных котлах была привнесена термальными водами, и поэтому их сера обогащена изотопом  $S^{34}$ .

Величины  $\delta S^{34}$  для сульфатов из ручьев находятся в пределах, характерных для вулканического сероводорода и серы. В анионном составе сульфаты здесь резко преобладают над хлоридами. Микробиологический анализ обнаружил в воде таких источников значительное количество бактерий, окисляющих серу до серной кислоты. Поэтому можно полагать, что основная часть сульфатов в воде ручьев, дренирующих породы фумарольных полей, образовалась за счет окисления серы и сульфидов, а не из эндогенных окислов серы.

Сульфаты из холодных кратерных озер по соотношению изотопов серы и отношению их количества к содержанию хлора занимают промежуточное положение между двумя описанными выше группами вод. Это объясняется смешением сульфатов из разных источников. Сюда поступают сульфаты с высокими значениями  $\delta S^{34}$  из соседних горячих озер, а также втекают ручьи, несущие вторичные сульфаты. Помимо этого в самых холодных озерах восстановленные соединения серы окисляются с образованием сульфатов с меньшими величинами  $\delta S^{34}$ .

Отмечается, что сульфаты поверхностных вод из высокотемпературного фумарольного поля вулкана Эбеко имеют повышенные значения  $\delta S^{34}$  по сравнению с таковыми из низкотемпературных фумарольных полей вулканов Головина и Менделеева. Интересно, что соотношение количества сульфатов и хлоридов в ручьях вулкана Эбеко лишь незначительно превышает его в конденсатах. В водах ручьев вулканов Головина и Менделеева относительное содержание сульфатов в десятки и сотни раз превышает его в сульфатах (Иванов и др., 1968). Это указывает на более интенсивное развитие процессов поверхностного окисления восстановленных форм серы с образованием вторичных сульфатов на вулканах со слабой деятельностью по сравнению с активно действующими. Кроме того, эти данные говорят о том, что в районах развития высокотемпературных фумарол подвижными соединениями серы являются сульфаты термальных вод. При затухании же вулканической активности происходит выветривание вулканических пород с образованием вторичных сульфатов.

В связи с интенсивным круговоротом серы в экзогенных условиях несомненный интерес представляют результаты анализа изотопного состава серы растворимых

Таблица 76. Характеристика вод кислых ручьев и кратерных озер (Иванов и др., 1968)

Место отбора проб воды	Температура, °C	pH	Химический состав, мг/л		$\delta S^{34}, \text{‰}$ $SO_4^{2-}$
			$SO_2+SO_4^{2-}$	Cl	
	Вулкан Головинна				
Оз. Кипящее, средняя часть	35,2	2,8	238	920	+13,4
Оз. Горячее, у устья р.Серной	35,8	3,0	232	920	+14,3
Оз.Горячее, западная часть	20,6	3,1	240	133	+5,3
Кислый ручей на фумарольном поле	37,0	1,4	5328	14	+1,0
Теплый сероводородный источник на берегу оз.Горячего	40,5	4,0	1248	-	+4,8
	Вулкан Эбеко				
Термальные котлы на северо-восточном фумарольном поле	85,0	1,0	2263	36524	+12,5
Оз.Горячее, средняя часть	38,0	1,6	2130	2054	+14,5
Оз.Холодное, средняя часть	5,0	2,7	734	491	+8,5
Ручей кислый	-	-	-	-	+5,8
	Вулкан Менделеева				
Ручей на фумарольном поле	-	-	-	-	-1,6*

\* Виноградов, 1966.

Таблица 77. Изотопный состав серы растворимых сульфатов в поверхностных водах Северной Камчатки (Гриненко и др., 1971)

Место отбора воды	$\delta S^{34}, \text{‰}$	Примечание
Руч. Ветроваяя	-11,5	Имеется промышленная залежь серы
Руч. Тюлюль	-11,7	Имеются остатки залежи серы
Руч. Щедрый	-2,1	Нет промышленного осернения

сульфатов в ручьях и речках из районов распространения сульфидно-серых руд вулканического происхождения. Из табл. 77 видно, что сульфаты ручьев, дренирующих залежи таких руд, значительно обогащены изотопом  $S^{32}$ . В районах, где рудных тел не обнаружено, они слабо обогащены этим изотопом. Такое распространение изотопов серы наблюдается в районах с одинаковой вулканической активностью. В кратерно-озерных месторождениях самородной серы вторичные сульфаты не показывают обогащения изотопом  $S^{32}$ , поскольку для серы значения  $\delta S^{34}$  варьируют от -1,6 до +3,0 ‰.

Таким образом, присутствие в водах сульфатов, близких по соотношению изотопов к метеоритной сере, не свидетельствует об отсутствии в том или ином районе залежей вулканогенной серы. Несомненно одно, что сульфаты с отрицательными значениями  $\delta S^{34}$  образуются в результате окисления восстановленных форм серы - сульфидов и самородной серы, количество же их - дает сведения об интенсивности процесса окисления, а следовательно, в какой-то степени и о мощности залежи. Поэтому наличие легких по изотопному составу серы сульфатов является дополнительным поисковым признаком на метасоматические руды самородной серы.

## ИЗВЕРЖЕННЫЕ ГОРНЫЕ ПОРОДЫ

Знание величин соотношений изотопов серы в различного типа изверженных породах и закономерностей их распределения в магматическом процессе важно как для выяснения происхождения интрузивов, так и источников вещества рудных месторождений. Сопоставление изотопных отношений серы в породах и рудах может дать ценные практические сведения о наличии или отсутствии между ними генетической связи, а также заимствовании серы сульфидных залежей из вмещающих пород.

## Ультраосновные и основные породы

Согласно представлениям академика А.П.Виноградова (1959, 1961, 1962), мантия Земли по составу аналогична каменным метеоритам. При дифференциации первичного вещества Земли, происходящей аналогично зонной плавке, выплавились базальты и дуниты. Наиболее близко по составу веществу верхней мантии отвечают ультраосновные породы, которые, по мнению большинства исследователей, имеют глубинный подкоровый источник (Горшков, 1964; Шейнманн, 1964; Белоусов, 1965). Изотопные данные серы для ультраосновных и основных пород из различных районов мира приведены на рис. 47.

Изотопный состав серы ультраосновных пород, по данным А.П.Виноградова (1959), аналогичен сере метеоритов. Породы основного состава близки к метеоритной сере, но в большинстве случаев показывают слабое обогащение изотопом  $S^{34}$ . Наиболее детально распределение изотопов серы в основных интрузивных породах изучено Шимой и др. (Shima et al., 1963). Ими определялся состав серы по вертикальным разрезам четырех силлов: Инсизва, Полисайдс, Кобальт и Лейт, возраст которых изменялся от докембрия по мезозоя. При этом учитывалось содержание серы и возможность ассимиляции вмещающих пород на контактах. Среднее отношение изотопов серы для всех силлов оказалось близким к метеоритному: +1,0, +1,0, +0,7 и 0,1 ‰ для силлов Инсизва, Полисайдс, Кобальт и Лейт соответственно. Незначительно отличается от метеоритного уровня изотопный состав серы основных интрузивных пород и из других регионов (Thode et al., 1962; Smitheringale, Jensen, 1963).

Тот факт, что ультраосновные и основные породы, различающиеся по возрасту и геологическим условиям локализации, имеют близкие к метеоритному значения изотопных отношений серы, свидетельствует, по мнению большинства исследователей, об однородном распределении изотопов этого элемента в подкоровом веществе и может рассматриваться как подтверждение генетической связи вещества верхней мантии и метеоритов (Macnamara, Thode, 1950; Виноградов, 1959, 1962; Shima et al., 1963; Smitheringale, Jensen, 1963).

Некоторые различия величин  $\delta S^{34}$  серы основных пород и метеоритной могут быть обусловлены разделением изотопов в процессе магматической дифференциации, сопровождающейся дегазацией, а также добавкой серы корового материала при подъеме магмы или на месте ее кристаллизации.

Распределение изотопов серы в процессе магматической дифференциации детально изучено Смитрингейлом и Дженсеном (Smitheringale, Jensen, 1963) на примере даек и силлов основного состава, развитых в восточной части Северной Америки. Изверженные породы триасового возраста (Ньюворк группа) представлены здесь дифференцированными и недифференцированными интрузиями диабазов, подкоровое происхождение которых подтверждается постоянством минерального и химического состава их на большой территории и толеитовым типом магмы, широко распространенным в других районах мира и считающимся образованным ниже сиалической коры. Изотопный состав недифференцированных диабазов отличается удивительным постоянством. Значения  $\delta S^{34}$  для 19 образцов диабазов были близки к метеоритной сере и в среднем составляли  $\pm 0,1 \pm 0,4$  ‰ (рис. 48).

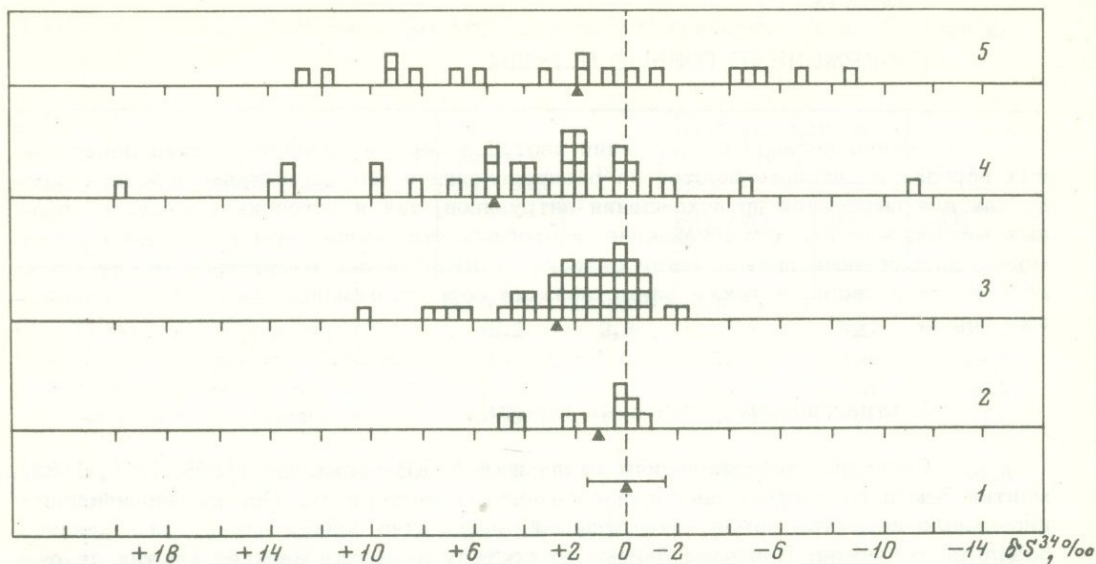


Рис. 47. Вариации изотопного состава серы в изверженных породах и метеоритах  
 1 - метеориты; 2 - ультраосновные породы; 3 - основные породы; 4 - кислые породы; 5 - эффузивы. Треугольник показывает среднее значение  $\delta S^{34}$

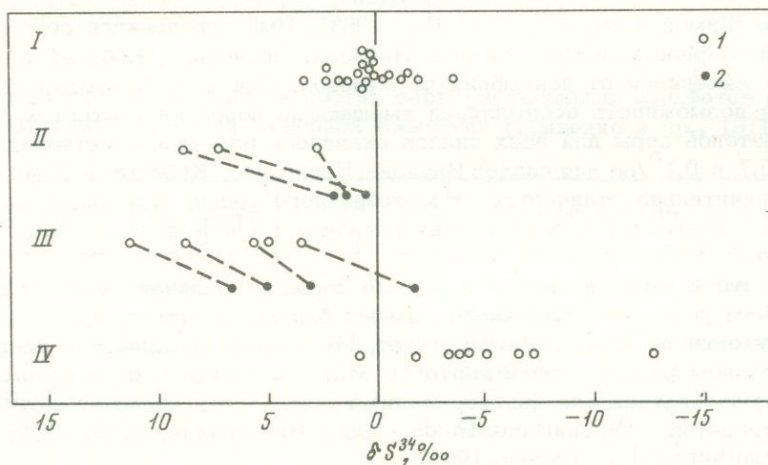


Рис. 48. Изотопный состав серы сульфидов из изверженных пород Ньюкок группы (Smitheringale, Jensen, 1963)

I - нормальные диабазы; II - пегматитовые диабазы; III - альбитовые пегматиты, аплиты и карбонатные жилки; IV - эффузивные породы: 1 - пирит, 2 - халькопирит

Дифференцированные интрузии в районе представлены нормальными диабазами, кварцевыми диабазами, анортозитами, диабазовыми пегматитами, альбитовыми пегматитами, аплитовыми и альбитовыми породами. Было выявлено прогрессивное обогащение изотопом  $S^{34}$  сульфидов от ранних к поздним стадиям магматической кристаллизации. В течение ранних и средних стадий изотопное фракционирование было слабым или вообще отсутствовало. Для сульфидов из пород поздних стадий величины  $\delta S^{34}$  повышались в среднем до +3 - +8‰ и максимально до 11‰. Смитрингейл и Дженсен (Smitheringale, Jensen, 1963) предполагают, что фракционирование

изотопов серы, составляющее несколько промилей, происходит на пегматитовой стадии кристаллизации. По их мнению, разделение изотопов в процессе магматической кристаллизации обусловлено изотопным обменом между  $H_2S$  и  $SO_2$ , присутствующими в магме. Более детально этот механизм будет освещен при рассмотрении поведения изотопов серы в рудном процессе.

Факты повышения содержания изотопа  $S^{34}$  от основных дифференциатов пород к кислым отмечены и другими исследователями (Macnamara, Thode, 1950; Виноградов, 1959). Тод с сотрудниками (Thode et al., 1962) обнаружили увеличение значений  $\delta S^{34}$  от руды (+1,3‰) к нориту (+2,6‰) и микропегматиту (+5,3 - +8,7‰) для медно-никелевого интрузива Садбери. Аналогичная тенденция выявлена для медно-никелевых руд (+0,3‰) и норита (+1,2‰) изверженного комплекса Стиллиотер, Монтана. По мнению этих исследователей, разделение изотопов серы обусловлено процессами кристаллизационной дифференциации. Значительно большее фракционирование изотопов происходит, по-видимому, при переходе серы пород в газовую фазу.

Шнейдер (Schneider, 1970) определил изотопный состав серы в различных типах основных пород из Нижней Саксонии. Толейтовые базальты здесь содержат сульфидную и сульфатную серу, близкую по изотопному составу и незначительно отличающуюся от метеоритной. Среднее значение  $\delta S^{34}$  для сульфидной серы -0,3‰ (рис. 49). В оливиновых щелочных базальтах сульфидная сера обогащена изотопом  $S^{34}$  в среднем до +1,2‰, а сульфатная до +1,4‰. Среднее значение  $\delta S^{34}$  для общей серы этих пород +1,3‰. Интересно отметить, что богатые щелочами недосыщенные базальты из Эйфель, содержащие в несколько раз больше серы (в основном сульфатной), чем базальты Нижней Саксонии, более существенно обогащены изотопом  $S^{34}$ . Величины  $\delta S^{34}$  для общей, сульфатной и сульфидной серы их составляют: +3,1, +4,2 и +1,6‰ соответственно. Автор полагает, что источником серы всех типов изученных базальтов была верхняя мантия. Наиболее близко мантийной сере соответствует сера щелочных оливиновых базальтов. Предполагается, что толейтовые базальты в результате дегазации потеряли часть серы, обогащенной изотопом  $S^{34}$ , возможно, в связи с образованием  $SO_2$  при уменьшении давления. Первоначально же изотопный состав их серы соответствовал таковому в оливиново-щелочных базальтах и верхней мантии. Обогащение изотопом  $S^{34}$  серы в богатых щелочами недосыщенных базальтах, по мнению Шнейдера, связано с высоким содержанием в них воды.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время данные по изотопному составу серы основных пород свидетельствуют как будто бы о том, что в процессе выплавления и дегазации магмы летучие обогащаются тяжелым изотопом серы  $S^{34}$ . Это подтверждается и результатами анализов коренных пород срединно-океанических хребтов (Гриненко и др., 1972). Изотопный состав сульфидной серы в ультраосновных породах этих структурных зон варьирует от -1,3 до +2,3‰. Такая однородность состава серы толейтовых и высокоглиноземистых базальтов и гипербазитов и близость его к метеоритной сере объясняется незначительным разделением изотопов в условиях формирования тонкой океанической коры, когда происходят весьма простые процессы дифференциации вещества мантии. В то же время для габбро, которое кристаллизовалось в закрытой камере при медленном падении температуры, что способствовало более глубокой дифференциации пород и летучих, наблюдаются повышенные значения величин  $\delta S^{34}$ . Влияние на породы летучих, поступающих из мантии в процессе ее дегазации, выразилось в последовательном преобразовании базальтов в типичные метаморфические породы с признаками наложения на них продуктов гидротермальной деятельности. При рассмотрении этих пород в ряду их прогрессивного изменения от свежих толейтовых к зеленокаменно-измененным базальтам и типичным зеленокаменным породам с прожилками кварца и пирита наблюдается обогащение серы тяжелым изотопом от -0,8 до +6,0 и +9,0‰ соответственно. Наряду с этим увеличивается содержание воды и сульфидной серы. Строгая направленность изменения изотопного состава серы и взаимосвязь его с накоплением летучих позволяет утверждать, что по мере транспортировки серы к поверхности и взаимодействия ее с породами происходит накопление в летучих соединениях тяжелого изотопа  $S^{34}$ . Именно с этим процессом нередко связано повышенное содержание этого изотопа в ряде интрузивных пород континента.

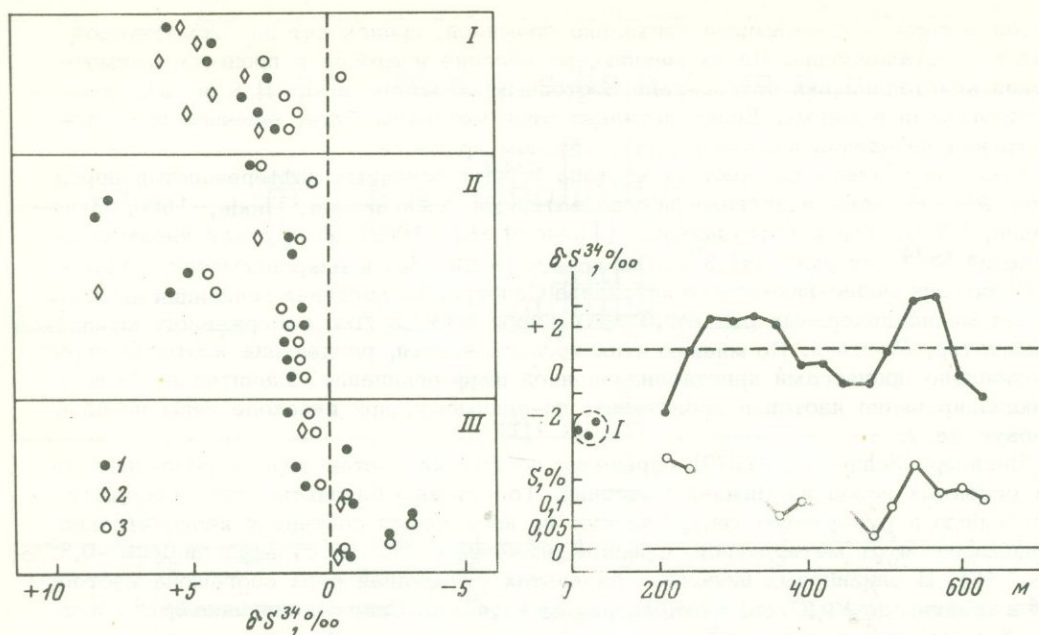


Рис. 49. Изотопный состав серы различных типов основных пород из Нижней Саксонии (Schneider, 1970)

I - богатые щелочами недосыщенные базальты; II - щелочные оливиновые базальты; III - толеитовые базальты; 1 - общая сера; 2 - сульфаты; 3 - сульфиды

Рис. 50. Вариации содержаний серы и значений  $\delta S^{34}$  в силле Инсизва по направлению от нижнего контакта интрузии до уровня 750 м (Gross, Thide, 1965)

Штриховой линией показано средневзвешенное значение  $\delta S^{34}$ . Заштрихованный кружок - значения  $\delta S^{34}$  сульфидов; I - сульфидные концентраты; незаштрихованный кружок - содержания серы

Отклонения величин изотопных отношений серы основных пород от метеоритного значения могут быть также обусловлены примесью серы корового происхождения, контаминированной магмой на месте залегания интрузива или на путях подъема.

Шима и др. (Shima et al., 1963) отмечали, что максимальные отличия значений  $\delta S^{34}$  серы основных пород от средневзвешенной величины, достигающие  $3-5\text{‰}$ , наблюдались в верхних и нижних контактовых зонах основных пород, которые существенно отличались от массы интрузива и по химическому составу (рис. 50). Случаи локальной контаминации серой осадочных пород в контактовых зонах диабазовых интрузий описаны и Смитрингейлом и Дженсенем (Smitheringale, Jensen, 1963).

Ассимиляция серы коровых пород магмой базит-гипербазитового состава иногда бывает довольно значительной и приводит к аномальным значениям величин  $\delta S^{34}$  для серы основных пород. Примером тому служат никеленосные диабазовые интрузии на северо-западе Сибирской платформы, имеющие аномально высокое, до  $10\text{‰}$ , содержание изотопа  $S^{34}$  в сере сингенетических сульфидов за счет ассимиляции магмой серы вмещающих гипс-ангидритовых толщ. Возможность ассимиляции серы коровых пород, помимо изотопных данных, здесь подтверждается конкретными особенностями геологического положения интрузивов, наличием ксенолитов ангидрита в них, гибридным характером магмы и другими факторами (Виноградов, Гриненко, 1966). Более подробно на этом вопросе мы остановимся при описании медно-никелевых месторождений данного региона.

Вариации изотопного состава сульфидной серы в интрузии Маскоккс ультраосновного состава, согласно Сасаки (Sasaki, 1969), также объясняются загрязнением серой из вмещающих пород. Изотопные данные серы для этой интрузии представ-

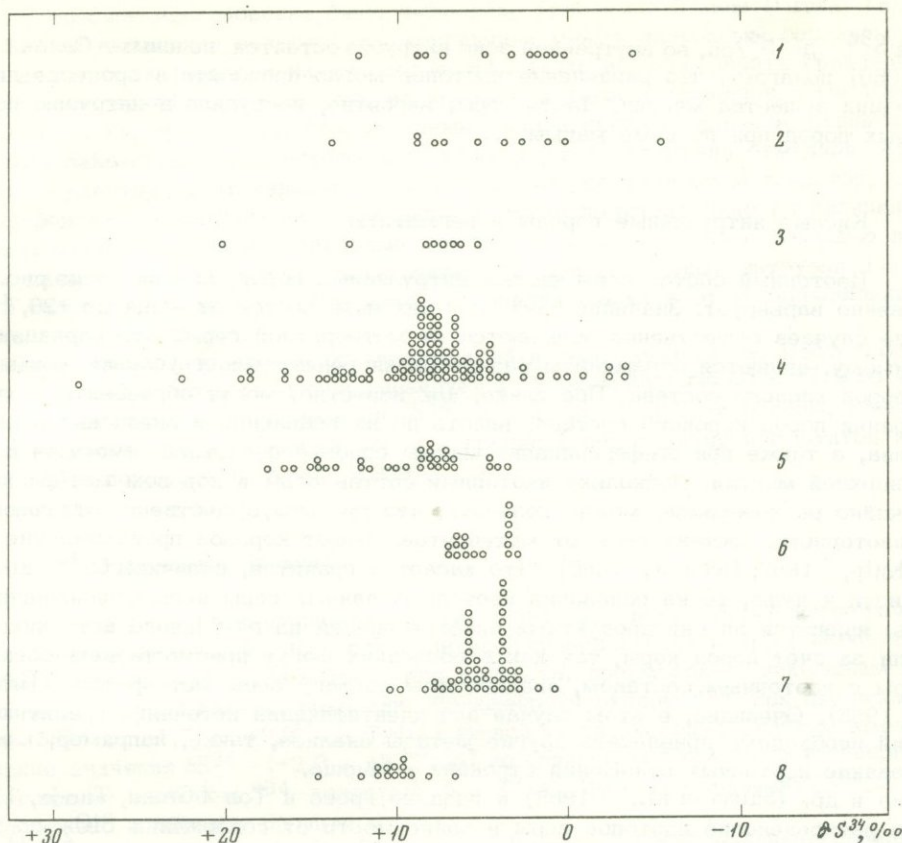


Рис. 51. Вариации изотопов сульфидной серы в интрузии Макскох (Канада) и вмещающих ее породах (Sasaki, 1969)

1 - диабазовые дайки; 2 - вмещающие породы; 3 - породы кровли; 4 - подстилающие породы; 5 - внешняя краевая зона интрузии; 6 - внутренняя краевая зона интрузии; 7 - слоистая серия интрузии; 8 - подводный канал

лены на рис. 51. Подводящий канал интрузии состоит из бронзитового габбро и пикрита, значения  $\delta S^{34}$  в сульфидах которых варьируют от +6,4 до +14,4 ‰, в среднем составляя +10,1 ‰ (из 14 анализов). Краевая зона сложена толеитовым базальтом, значения  $\delta S^{34}$  для сульфидов которого изменяются от +3,1 до +16,9 ‰, среднее значение  $\delta S^{34}$  +7,2 ‰ (из 49 анализов). Центр интрузии сложен слоистой серией, состоящей из дунита, перидотита, полевошпатового перидотита, оливинового пироксенита, ортопироксенита, меланократового габбро, полевошпатового вебстерита, пикритового вебстерита и габбро. Значения  $\delta S^{34}$  в этих породах варьируют от +3,1 до +7,3 ‰, в среднем +5,0 ‰ (из 49 анализов). Во внутренней зоне краевой части изотопный состав более однороден (от +3,1 до +7,3 ‰, среднее +5,0 ‰), чем во внешней. Кроме этого, в наиболее удаленной от центра краевой зоне интрузии изотопные данные серы коррелируют с типом вмещающих пород: краевая зона, содержащая сульфиды со значениями  $\delta S^{34}$  большими, чем +9,0 ‰, контактирует с метаосадочными породами, а зона, в которой сульфиды показывают значения  $\delta S^{34}$  меньшие, чем +9,0 ‰, примыкает к гранитным породам. Для подводшей дайки наблюдается такая же корреляция.

В пределах и около интрузии расположены диабазовые дайки, которые можно подразделить на две группы. К первой группе относятся дайки со значениями  $\delta S^{34}$  от -0,7 до +1,6 ‰, залегающие в пределах самой интрузии, а ко второй - с величинами  $\delta S^{34}$  от -4,4 до +11,3 ‰, причем последние контактируют с метаосадочными породами. Сасаки интерпретирует эти данные, как загрязнение краевых зон интрузии серой из вмещающих пород. Однако вопрос о высоком содержании

изотопа  $S^{34}$  до  $5^{\circ}/\text{oo}$ , во внутренней зоне интрузии остается неясным. Сасаки (Sasaki, 1969) полагает, что разделение изотопов могло произойти в процессе дифференциации вещества мантии. Часть серы, вероятно, поступила в интрузию из осадочных пород при подъеме магмы.

#### Кислые интрузивные породы и пегматиты

Изотопный состав серы кислых интрузивных пород, как видно из рис. 47, существенно варьирует. Значения  $\delta S^{34}$  для них изменяются от  $-13,4$  до  $+26,7^{\circ}/\text{oo}$  и в ряде случаев существенно отличаются от метеоритной серы. Эти вариации, по-видимому, являются отражением разнообразия генетических условий формирования пород кислого состава. Последние, как известно, могут образоваться при регенерации пород корового состава, вплоть до их плавления и внедрения в виде интрузива, а также при дифференциации магмы основного состава, имеющей источник в верхней мантии. Поскольку изотопный состав серы в коровом материале чрезвычайно разнообразен, можно полагать, что граниты, существенно отличающиеся по изотопному составу серы от метеоритов, имеют коровое происхождение (Ault, Kulp, 1959; Dechow, 1960). Что касается гранитов, величины  $\delta S^{34}$  которых близки к нулю, то на основании изотопных данных серы нельзя однозначно сказать, являются ли они продуктами дифференциации из глубинного источника или возникли за счет пород коры, так как в последних могут присутствовать соединения серы с изотопным составом, аналогичным составу серы метеоритов (Gross, Thode, 1965). Очевидно, в этом случае для идентификации источника гранитных интрузий необходимо привлекать другие методы анализа, такие, например, как исследование изотопных отношений стронция и свинца.

Шима и др. (Shima et al., 1963) и позднее Гросс и Тод (Gross, Thode, 1965) изучили распределение изотопов серы в зависимости от содержания  $SiO_2$  по разрезам нескольких гранитных интрузий архейского возраста. Значения  $\delta S^{34}$  для них в целом изменялись от  $-1,7$  до  $+30,2^{\circ}/\text{oo}$ , существенно варьируя даже в пределах отдельных интрузивных тел. Так, величины  $\delta S^{34}$  для Доум штока (Красное озеро, Онтарио) в разных участках штока составляли:  $+6,9$ ;  $+17,2$ ;  $+13,3^{\circ}/\text{oo}$ , для Райс Лейк батолита:  $+30,3$ ;  $+27,2$ ;  $+19,7^{\circ}/\text{oo}$ , причем для батолита наблюдается повышение содержания изотопа  $S^{34}$  с увеличением количества  $SiO_2$ , а для штока такая корреляция отсутствует (рис. 52). По мнению указанных исследователей, граниты с аномально высокими значениями  $\delta S^{34}$  образовались при регенерации осадков или путем переплавления корового материала. Шток Пэл Лейк, показывающий незначительное обогащение изотопом  $S^{32}$  до  $1,7\%$ , с которым ассоциирует меднорудное месторождение, по-видимому, мог являться продуктом дифференциации магматического источника.

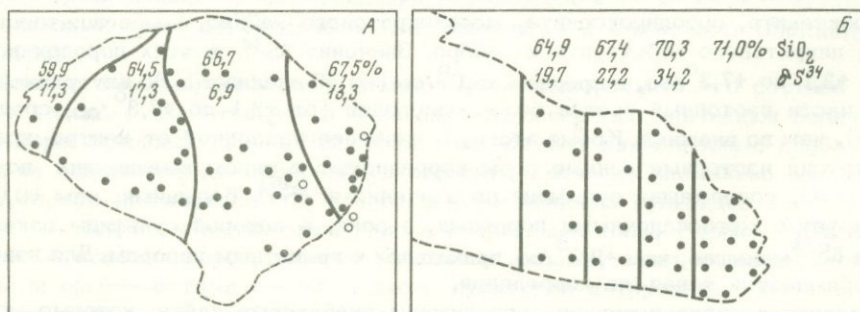


Рис. 52. Распределение содержаний кремнезема и значений  $\delta S^{34}$  в гранитном интрузиве Рэд Лейк и Райс Лейк (Gross, Thode, 1965)

Точками отмечены места отбора образцов, кружком - месторождения золота; А - интрузив Рэд Лейк; Б - интрузив Райс Лейк

Интересное исследование было выполнено Гроссом и Тодом (Gross, Thode, 1965) для выявления возможности корреляции между изотопным составом серы различных гранитоидов и их рудоносностью. Было изучено десять гранитоидных интрузивов архейского возраста, из которых пять ассоциировали с месторождениями золота, три - с месторождениями меди и цинка и два - безрудных. Хотя четких закономерностей установлено не было, исследователи отмечали, что граниты, существенно отличающиеся по изотопному составу от метеоритов, чаще ассоциировали с рудными месторождениями. Не было установлено корреляции между типом минерализации и значениями  $\delta S^{34}$ . Это была попытка с помощью изотопных данных серы выявить "продуктивные" и непродуктивные интрузии для различных типов минерализации. Очевидно, что исследования в этом направлении могут дать ценные сведения.

Существенно отличается от метеоритной и сера пегматитов. Изотопный состав серы сульфидов из пегматитов варьирует в широком диапазоне: от +7,0 до -13,4‰. Значительные отклонения величин  $\delta S^{34}$  в ряде случаев обусловлены, по-видимому, наличием серы из вмещающих пород в процессе образования пегматитов при метаморфизме пород (Auit, Kulp, 1959).

### Эффузивные породы

Данные по изотопному составу серы эффузивных пород немногочисленны; они сведены на рис. 47. Как показали исследования Тода и др. (Thode et al., 1962), образцы туфов докембрийского возраста, прорываемых никелевым интрузивом в бассейне Садбери, показали обогащение изотопом  $S^{34}$  при дисперсии значений  $\delta S^{34}$  от +1,7 до +9,2‰. Туфы в южной части бассейна Садбери имели более низкие значения  $\delta S^{34}$  (+2,0 - +3,0‰) по сравнению с таковыми в северной, где обогащение изотопом  $S^{34}$  достигало 6 - 8‰. Высокое значение  $\delta S^{34}$  до +8,2‰ обнаружено в образце риолита.

Смитрингейл и Иенсен (Smitheringale, Jensen, 1963) проанализировали ряд базальтов триасового возраста из лавовых потоков Ньюорк группы (восточная часть США). Почти все образцы, за исключением одного, показали обогащение легким изотопом  $S^{32}$ , значения  $\delta S^{34}$  изменялись от +2,4 до -13,4‰, в то время как интрузивные эквиваленты этих базальтов были слабо обогащены изотопом  $S^{34}$ .

Как видно из рис. 47, не намечается какой-то определенной тенденции в обогащении серы эффузивных пород тем или иным изотопом, и сейчас трудно сделать определенное заключение относительно причины обогащения эффузивов тем или иным изотопом серы. Можно лишь предполагать, что повышенное содержание изотопа  $S^{34}$  в образцах туфов и риолитов бассейна Садбери связано с частичным замещением "тяжелой" серы морского сульфата при излиянии эффузивов в подводных условиях.

Что касается лавовых потоков Ньюорк группы, то причиной обогащения их легким изотопом серы, по мнению Смитрингейла и Иенсена (Smitheringale, Jensen, 1963), могли быть обменные реакции  $H_2S \rightleftharpoons SO_2$  в изливающейся магме в близповерхностных условиях. Согласно данным Эллиса (Ellis, 1957), при давлении в 1 атм и температуре выше 1000°C система  $H_2O - H_2S - SO_2$  содержит больше серы в форме  $SO_2$ , чем в форме  $H_2S$ . Следовательно, сероводород и сульфиды, образованные из него, в эффузивных породах должны обогащаться изотопом  $S^{32}$  относительно общей серы лавы до 5‰, согласно фактору фракционирования между  $H_2S$  и  $SO_2$  и относительному количеству этих газов. Если первоначальный изотопный состав общей серы в лаве был около нуля, то, как считают Смитрингейл и Дженсен, один этот механизм не может объяснить наблюдаемый разброс значений  $\delta S^{34}$  в эффузивах Ньюорк группы. Возможно, это связано с неравномерной потерей серы при дегазации, изменением температуры лавы и давления в ней газа. Согласно данным Эллиса, если температура лавы намного ниже 1000°C и газ в ней находится под давлением более чем несколько атмосфер, то преобладание серы в форме  $SO_2$  не сохраняется. Возможно, комбинация всех этих факторов приводит к неравномерному обогащению серы эффузивных пород изотопом  $S^{32}$ .

Суммируем основные особенности изотопного состава серы магматогенных пород.

Как видно из рис. 47, сера ультраосновных пород наиболее близка по соотношению изотопов к метеоритной сере. Среднее значение  $\delta S^{34}$  для них  $+1,2^{\circ}/\text{оо}$  при диапазоне вариаций от  $+7,3$  до  $-1,3^{\circ}/\text{оо}$ . Сера основных пород обогащена изотопом  $S^{34}$ , в среднем до  $2,7^{\circ}/\text{оо}$  по сравнению с метеоритной, пределы вариаций значений  $\delta S^{34}$  для нее более широкие: от  $+7,6$  до  $-5,7^{\circ}/\text{оо}$ . Кислые породы имеют еще более высокое содержание изотопа  $S^{34}$  в составе серы, в среднем до  $+5,1^{\circ}/\text{оо}$ , причем значения  $\delta S^{34}$  для них изменяются в очень широком диапазоне: от  $+28,7$  до  $-13,4^{\circ}/\text{оо}$ . Пределы вариаций изотопного состава серы эффузивных пород сопоставимы с таковыми для кислых, однако среднее значение  $\delta S^{34}$  для них по величине промежуточное между ультраосновными и основными породами и равно  $+1,9^{\circ}/\text{оо}$ .

Несмотря на то, что в различных типах пород диапазоны вариаций и средние величины изотопных отношений серы различаются, отмечено, что последние не сильно отклоняются от метеоритного уровня. Возможно, что это является отражением генетической общности источника серы для многих этих образований.

В ряду интрузивных пород, от ультраосновных к основным и кислым, наблюдается последовательное обогащение серы тяжелым изотопом  $S^{34}$ . Подобная тенденция поведения изотопов серы в интрузивных породах, по-видимому, является общим проявлением более частного случая фракционирования изотопов этого элемента в процессе магматической дифференциации конкретных источников, ведущей к накоплению изотопа  $S^{34}$  в продуктах поздних стадий. Следует заметить, что аналогичная тенденция обогащения тяжелыми изотопами пород от основных к кислым отмечена и для изотопов кислорода и углерода. Для серы такое поведение изотопов, вероятно, объясняется повышением содержания летучих в породах от основных к кислым в связи с обогащением газовой фазы тяжелым изотопом  $S^{34}$ . Конкретные примеры этого процесса были рассмотрены выше.

Более широкий диапазон вариаций изотопных отношений серы в основных породах по сравнению с ультраосновными, а последних — по сравнению с метеоритами, по-видимому, обусловлен явлениями контаминации корового материала. Последняя, как было показано выше, имеет место как в приконтактных участках интрузивов, так и на путях подъема магмы. В первом случае наблюдается отклонение значений  $\delta S^{34}$  для серы в эндоконтактах интрузивов от среднего значения этой величины для интрузива в целом и внутренних его зон. Во втором случае изотопный состав серы интрузива в различных участках довольно однороден, но средняя величина  $\delta S^{34}$  существенно отличается от той же для метеоритов, что свидетельствует о хорошей гомогенизации серы в магматическом источнике.

Займствование, а вернее сказать, усвоение коровой серы наиболее ярко проявляется при образовании многих гранитных массивов, показавших существенные отличия изотопного состава серы от метеоритной. Аномально высокие или низкие значения величин  $\delta S^{34}$  серы кислых интрузивов несомненно указывают на образование таких пород за счет корового материала. Заслуживает, однако, внимание такой факт, что средний изотопный состав серы ряда проб кислых пород, как видно из рис. 47, показывает небольшие отклонения от метеоритной серы, в пределах  $\pm 3^{\circ}/\text{оо}$ . Является ли это следствием глубинного образования пород в данном случае или обусловлено контаминацией коровой серой, с близкими к метеоритному соотношениями изотопов, пока не ясно.

Широкий спектр вариаций изотопного состава серы в эффузивных породах, по-видимому, обусловлен рядом причин. Прежде всего оказывают влияние особенности формирования этих образований в близповерхностной обстановке. Отрицательные значения величин  $\delta S^{34}$  могут быть в ряде случаев следствием изотопных обменных реакций между восстановленными и окисленными формами соединений серы в связи с возрастанием доли последних при повышении кислородного потенциала при движении магмы к поверхности и ее излиянии. С другой стороны, вариации изотопного состава серы в эффузивных породах могут быть также обусловлены присутствием в их составе серы корового происхождения. При излиянии лав в подводных условиях они могли захватывать сульфат морской воды, который затем в пласте восстанавливался бактериями до сероводорода, давая затем сульфиды с варьирую-

шими величинами изотопных соотношений серы, в зависимости от условий их образования, без доступа или с доступом сульфата.

Заканчивая рассмотрение вариаций изотопов серы в изверженных породах, необходимо отметить следующее. Данных по соотношениям изотопов серы в магматогенных породах разного состава и поведению их в процессе магматической дифференциации еще явно недостаточно. Имеющиеся в настоящее время результаты в большинстве случаев отражают не суммарный состав общей серы породы, а только сульфидной ее фракции. Для ультраосновных и основных пород, где сульфидная форма серы является преобладающей, такие данные наиболее близко отвечают составу серы породы в целом. Для кислых интрузивных и особенно эффузивных пород, где доля окисленных форм соединений серы значительна, необходимы сведения по изотопному составу общей серы породы или составу и количеству различных форм ее соединений.

## ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

## Источник серы

Сера является одним из главных составляющих элементов сульфидных руд различных генетических типов. Изотопный состав ее в рудных минералах того или иного месторождения отражает соотношение изотопов в источнике вещества (Kulp, Ault, 1956), а также процессы, которые приводят к разделению их при рудоотложении. Величина  $\delta S^{34}$  сульфидов месторождения определяется главным образом природой источника серы. Сера всех сульфидных месторождений, сосредоточенных в верхней оболочке Земли, как таковая является коровой, однако ее первичная природа может быть различной.

Первоисточником всех соединений этого элемента в земной коре является верхняя мантия. В земной коре мы можем находить: 1) ювенильную серу, вынесенную из верхней мантии и не подвергшуюся существенному изотопному фракционированию, и 2) серу, прошедшую через биогенный цикл. К последней относятся: сера биогенного сероводорода и биогенных сульфидов, образованных при бактериальной редукции сульфатов, сульфат морской воды и сульфаты эвапоритов. Эти источники существенно различаются по соотношению изотопов серы. Ювенильная сера, вынесенная в кору и не подвергнувшаяся процессам окисления-восстановления, по изотопному составу близка к метеоритной. Фракционирование первично мантийной сульфидной серы в различных окислительно-восстановительных процессах, обменных и кинетических, при высоких температурах в эндогенных условиях не приводит, по-видимому, к отклонению величины  $\delta S^{34}$  от метеоритного уровня обычно на  $\pm 10\text{‰}$ . Сероводород биогенного происхождения и образованные из него сульфиды, как было показано выше, имеют широкий диапазон вариаций значений  $\delta S^{34}$ : от  $+20$  до  $-40\text{‰}$ . Сульфат морской воды характеризуется строго определенной величиной  $\delta S^{34}$ , равной  $+20\text{‰}$ . Значения  $\delta S^{34}$  для сульфатов эвапоритов изменяются от  $+10$  до  $+30\text{‰}$ .

В рудных месторождениях, как показали проведенные исследования, может фиксироваться сера, различная по своему генезису: ювенильная, коровая и нередко смешанного происхождения.

Принято считать, что если вариации величин  $\delta S^{34}$  в пределах месторождения не превышает  $10\text{‰}$ , это свидетельствует о гомогенном источнике серы рудного вещества. Если же диапазон вариаций значений  $\delta S^{34}$   $10\text{--}30\text{‰}$ , предполагается или заимствование серы из разных источников и плохая гомогенизация ее перед отложением сульфидов, или участие в их составе серы биогенного сероводорода, образующегося локально при редукции сульфата.

На рис. 53 приведены известные к настоящему времени данные по изотопному составу серы сульфидных месторождений различного генезиса. Каждое конкретное месторождение представлено на гистограмме средней величиной  $\delta S^{34}$  серы сульфидов. При этом учитывались только те месторождения, для которых выполнено не менее пяти анализов. Из рисунка видно, что изотопный состав серы сульфидов месторождений в целом показывает широкий спектр вариаций. В ряде месторождений средние величины  $\delta S^{34}$  отличаются от метеоритного уровня на  $10\text{--}20\text{‰}$  в сторону обогащения изотопом как  $S^{34}$ , так и  $S^{32}$ . Это подтверждает вывод Калпа и Олта, сделанный еще в 1956 г. (Kulp, Ault, 1956), что сера сульфидов многих гидротермальных месторождений заимствована из корового материала и прошла через биогенный цикл. Высокое значение  $\delta S^{34}$  в сульфидах руды указывает на контаминацию осадочными сульфатами, низкое — осадочными сульфидами.

Большинство месторождений, как видно из рисунка 53, по изотопным отношениям серы группируется около метеоритного уровня. Диапазон вариаций значений  $\delta S^{34}$  в 75% всех изученных месторождений находится в относительно узкой области: от  $+6$  до  $-4\text{‰}$ . Это указывает на то, что во многих месторождениях существенную долю серы рудных минералов составляет сера с близким к метеоритному изотопным составом.

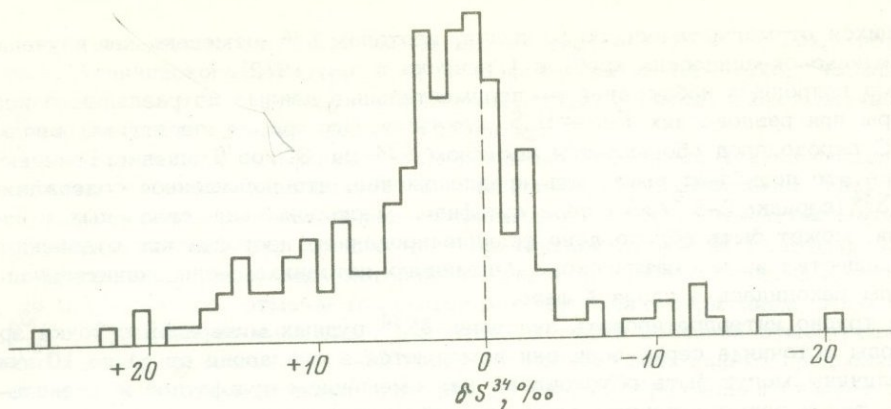


Рис. 53. Средние значения  $\delta S^{34}$  сульфидных месторождений различного генезиса (медно-никелевые, колчеданные, медно-молибденовые, стратиформные медные и свинцово-цинковые и др.)

Если при значительных отличиях величин  $\delta S^{34}$  сульфидной серы месторождения от метеоритной серы можно определенно говорить о преимущественно коровой природе источника их серы, то гораздо труднее интерпретировать изотопные данные, когда они близки к ней. Близкий к метеоритному изотопный состав серы сульфидов месторождения, по мнению Олта и Калпа (Ault, Kulp, 1959), не означает, что источник их серы находился непременно в верхней мантии. Действительно, в земной коре присутствуют соединения, сера которых не отличается по составу от метеоритной. Поэтому в ряде случаев при переработке какого-то объема корового материала и извлечении из него серы, вошедшей впоследствии в состав сульфидов, изотопный состав последних может быть аналогичен сере метеоритов. В связи с этим возникает вопрос: не является ли сера руд всех месторождений заимствованной из корового материала?

К решению вопроса о ювенильном или коровом источнике серы эндогенных месторождений следует подходить следующим образом. Прежде всего нужно иметь в виду, что изотопный состав серы в различных породах Земли сильно варьирует, причем суммарная сера осадочных пород обогащена значительно изотопом  $S^{34}$ . Поэтому если отдельные генетически однотипные месторождения в различных регионах мира показывают близкий к метеоритному изотопный состав серы, то можно полагать, что такая закономерность не случайна, и их сера имеет преимущественно глубинное подкоровое происхождение. И наоборот, если месторождения сходного генезиса обнаруживают отличия в соотношениях изотопов, логично допустить, что их сера преимущественно извлекалась из коры.

При анализе данных, приведенных на рис. 53, отмечается, что сера большинства месторождений в той или иной степени обогащена изотопом  $S^{34}$ . Это свидетельствует прежде всего о том, что сера коры имеет несколько повышенное содержание тяжелого изотопа по сравнению с серой верхней мантии. Следовательно, имеется какой-то процесс выноса в земную кору серы, обогащенной изотопом  $S^{34}$  по сравнению с мантийной. Вполне вероятно разделение изотопов в процессе дегазации мантии. Нам представляется, что и при отделении рудоносной магмы от источника, в процессе ее дифференциации, возможно некоторое фракционирование изотопов, выражающееся в обогащении изотопом  $S^{34}$  отделившейся порции магмы по отношению к общей сере, остающейся в источнике. Подтверждением этому служит повышение содержания этого изотопа в кислых дифференциатах глубинной магмы по сравнению с основными, что отмечалось Смитрингейлом и Иенсенем (Smethringale, Jensen, 1963). Более существенно фракционирование, по-видимому, при отделении рудных флюидов или растворов от магматического источника. Тод с соавторами (Thode et al., 1962) обнаружили прогрессивное обогащение изотопом  $S^{34}$  от норита к медно-никелевым и свинцово-цинковым рудам для месторождений района Садбери. Обогащение летучих соединений,

отделяющихся от магматического расплава, изотопом  $S^{34}$  отмечено при изучении пород срединно-океанических хребтов (Гриненко и др., 1972).

Помимо природных наблюдений экспериментальные данные по разделению изотопов серы при равновесиях  $FeS \rightleftharpoons H_2S$  показали, что при температурах порядка 200–400°C сероводород обогащается изотопом  $S^{34}$  на 3‰ (Гриненко, Гриненко, 1967). Все это позволяет высказать предположение, что повышенное содержание изотопа  $S^{34}$  (порядка 2–3‰) в сере сульфидов месторождений, связанных с интрузивами, может быть обусловлено фракционированием изотопов при отделении рудного вещества из магматического мантийного источника, если значительная часть серы находилась в газовой фазе.

Более трудно интерпретировать значения  $\delta S^{34}$  рудных минералов с точки зрения природы источника серы, если они изменяются в диапазоне от +4 до 10‰. Такие величины могут быть обусловлены как смешением сульфатной и ювенильной серы, так и заимствованием серы разнообразного генезиса из корового материала. В данном случае, чтобы оценить роль различной серы в рудном процессе, необходимо сопоставить изотопные данные для генетически сходных месторождений из разных регионов. При этом также важно знать изотопный состав серы вмещающих пород в районе месторождений.

Более определенно можно говорить о присутствии коровой серы, если значения  $\delta S^{34}$  в сульфидах руды составляют 10–20‰. Ярким примером контаминации осадочной серой являются медно-никелевые месторождения Норильского района на северо-западе Сибирской платформы, оказавшиеся по отношению изотопов серы в сульфидах аномальными по сравнению с другими месторождениями аналогичной рудной формации и показавшие обогащение изотопом  $S^{34}$  до 10–15‰ (Гриненко, 1967).

Сульфатный источник серы несомненно имеют и некоторые месторождения пластовых свинцово-цинковых руд в вулканогенно-осадочных породах, которые характеризуются высоким, в среднем до 10–20‰, содержанием изотопа  $S^{34}$  при относительно узком диапазоне вариаций изотопных отношений. К ним относятся свинцово-цинковые залежи района Батхерст Нью-Кастл в Канаде (Dechow, 1960; Turper, 1960), ряд месторождений Тасмании (Solomon et al., 1969), Мерген и Раммельсберг в Центральной Европе (Anger et al., 1966; Bucshendorf et al., 1963), некоторые медно-свинцово-цинковые месторождения Чехословакии (Kantor, Rybar, 1970).

Меньшую группу среди сульфидных месторождений составляют месторождения с отрицательными значениями  $\delta S^{34}$ , средние значения которых не превышают –15‰. Для таких руд можно предположить, как это делают Олт и Кауп (Ault, Kulp, 1959), заимствование серы осадочных сульфидов из вмещающих толщ. Примером подобных месторождений являются пиритовые залежи Найрн в Австралии, где значения  $\delta S^{34}$  изменяются от –11,7 до –20,6‰ (Jensen, Whittles, 1969) и Адирондак в Америке, где пириты показали вариации значений  $\delta S^{34}$  от +4,9 до –16,4‰, при средней величине около –10‰ (Buddington et al., 1969). Сера биогенного сероводорода обнаруживается и во многих месторождениях медных и урановых руд в песчаниках, о чем подробно будет сказано ниже.

Следует, однако, иметь в виду, что не всегда обогащение изотопом  $S^{32}$  рудных сульфидов является показателем примеси биогенной серы. Так, при частичном окислении сульфидной серы рудного раствора или флюида при повышении окислительного потенциала возможно разделение изотопов между окисленными и восстановленными формами серы, причем последние обогащаются изотопом  $S^{32}$ .

Такие случаи отмечались в некоторых гидротермальных месторождениях, где рудный процесс заканчивался отложением гипогенных сульфатов (Виноградов и др., 1969; Гриненко и др., 1969; Авдонин и др., 1972). Степень обогащения сульфидов легким изотопом при этом зависит от температуры и соотношения окисленных и восстановленных форм.

Большое обогащение изотопом  $S^{32}$  следует ожидать в сульфидных месторождениях, образованных из вулканических эксгаляций, так как здесь вероятно окисление значительной доли серы с накоплением тяжелого изотопа в окисленных соединениях. Подтверждением этому является наличие в вулканических газах сероводорода со значениями  $\delta S^{34}$  до –5 и –10‰. Кроме того, ряд сульфидных место-

рождений вулканических районов имеют низкие значения  $\delta S^{34}$ . Так, поздние сульфиды Аганчинского золоторудного месторождения на Камчатке, отложение руд которого связывается с фумарольной деятельностью вулкана, имеют значения  $\delta S^{34}$  до  $-8^{\circ}/\text{‰}$  (неопубликованные данные Л.Гриненко).

В ряде эндогенных сульфидных месторождений изотопный анализ позволил выявить наличие неомогенизированной серы различного происхождения. Так, присутствие серы из различных источников установлено в контактово-метасоматическом месторождении медных руд Крейгмонт в Британской Колумбии (Christmas et al., 1969). Здесь среди руды, сера которой однородна и слабо обогащена изотопом  $S^{32}$ , до  $0,3$  и  $3,4^{\circ}/\text{‰}$ , отмечаются сульфиды с высоким содержанием этого изотопа, до  $9,8^{\circ}/\text{‰}$ . Сульфиды из вмещающих известняков также показали существенное обогащение легким изотопом, до  $15-33^{\circ}/\text{‰}$ . На основании этих данных предполагается, что существовали два источника серы руд. В период образования скарнов сера извлекалась из вмещающих пород при процессе сульфуризации. В течение второй стадии минерализации отложились сульфиды, сера которых имела глубинный магматический источник. Последнее подтверждается соотношением изотопов стронция ( $Sr^{87}/Sr^{86} = 0,7037$ ) в полевых шпатах, ассоциирующих с сульфидами второй стадии. По-видимому, совмещение биогенной и гомогенной магматической серы имеет место и в скарновых магнетитовых залежах Дашкесана (Шипулин, Виноградов, 1967). Здесь на фоне довольно однородного соотношения изотопов серы в сульфидных телах из скарновых тел, обогащенных легким изотопом до  $1,2-4,2^{\circ}/\text{‰}$ , наблюдаются сульфиды с аномальными значениями величин  $\delta S^{34}$  ( $+6,1$ ,  $-13,2$ ,  $-40,0^{\circ}/\text{‰}$ ). Сульфиды с высоким содержанием изотопов  $S^{32}$  и  $S^{34}$  отмечаются и во вмещающих залежах вулканогенно-осадочных породах.

На примерах смешения и гомогенизации разнородной серы в рудных минералах мы еще остановимся при характеристике сульфидных месторождений различных типов. Очевидно, что для того чтобы по величине соотношения изотопов можно было бы судить о природе источника серы рудных минералов, необходимо знать характер вариаций изотопов серы и тенденции их фракционирования для различных конкретных типов месторождений.

#### Характер вариаций и тенденции фракционирования изотопов серы

Эндогенные сульфидные месторождения отличаются друг от друга не только величинами соотношений изотопов серы, но и характером их вариаций. Если первая определяет природу источника серы, то по характеру вариаций можно судить о степени гомогенизации рудного вещества (серы), процессах замещения или замещения ранее отложенной серы более поздними растворами, несущими полезные компоненты, эволюции рудообразующего процесса, изменении физико-химических условий отложения содержащих серу минералов.

Сульфидные месторождения, для которых устанавливается генетическая или парагенетическая связь с магматическим очагом, характеризуются относительно узким диапазоном вариаций изотопного состава серы, который в большинстве случаев не превышает  $10^{\circ}/\text{‰}$ , а обычно составляет  $5-6^{\circ}/\text{‰}$ . Такое распределение изотопов свидетельствует о хорошей гомогенизации серы в магматическом высокотемпературном источнике. Однородный изотопный состав серы, как будет показано ниже, наблюдается в рудах сульфидных медно-никелевых, многих колчеданных и медно-молибденовых месторождений.

Относительно узкий диапазон колебаний изотопного состава серы отмечается иногда и в месторождениях, для которых не устанавливается генетической связи с магматическим источником. Примером таких месторождений могут служить золоторудные месторождения района Йеллоунайф в Канаде, где значения  $\delta S^{34}$  в 72 пробах сульфидов рудных тел изменяются от 0 до  $+6,3^{\circ}/\text{‰}$  (Wanless et al., 1960), и Кочкарское месторождение на Ужном Урале, 45 образцов сульфидов которого показали вариации значений  $\delta S^{34}$  от  $-2$  до  $+6,3^{\circ}/\text{‰}$ , при средней величине  $\delta S^{34}$  около  $+2^{\circ}/\text{‰}$  (наши данные). Изотопное однообразие в этих случаях несомненно указывает на гомогенизацию серы в каком-то высокотемпературном источнике или процессе.

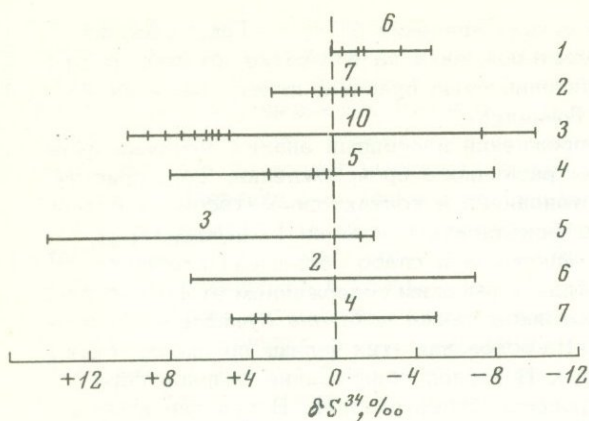


Рис. 54. Вариации значений  $\delta S^{34}$  в некоторых месторождениях ртути (Озерова и др., 1967)

1 - Вышковское рудное поле, Закарпатье; 2 - Никитовское рудное поле, Донбасс; 3 - Хайдаркан, Средняя Азия; 4 - Алтай; 5 - Пальянское месторождение, Чукотка; 6 - Устье-Егъё, Забайкалье; 7 - Чемгуринское рудопроявление, Камчатка. Цифрами показано количество анализов

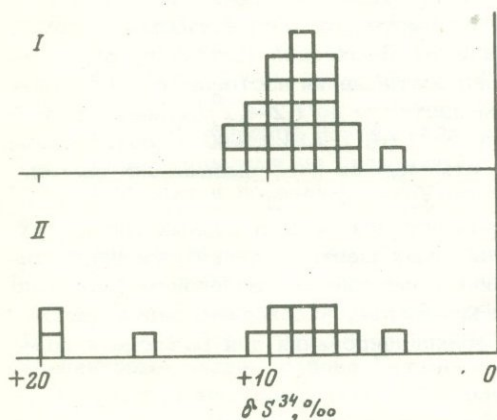


Рис. 55. Изотопный состав серы пиритов рудных тел и вмещающих пород месторождения Шахбад (Jayanta, 1971)

I - пирит рудных тел; II - пирит во вмещающих породах

Низкотемпературные сульфидные месторождения спорного генезиса нередко обнаруживают широкий диапазон вариаций изотопных отношений серы, даже до  $50\text{‰}$ . Примером могут служить свинцово-цинковые руды долины Миссисипи, где значения  $\delta S^{34}$  в сульфидах изменялись от  $+19$  до  $-8\text{‰}$  (Ault, Kulp, 1960), сульфиды из рудников Стирлинг-Хилл (Нью-Джерси), показавшие вариации  $\delta S^{34}$  от  $+14$  до  $-34\text{‰}$  (Kulp et al., 1956) и др. Широкий диапазон вариаций изотопных отношений серы, как видно из рис. 54, свойствен и многим ртутным месторождениям (Озерова и др., 1967).

Причины широкой дисперсии значений  $\delta S^{34}$  в сульфидах низкотемпературных месторождений могут быть различны. В ряде месторождений величины соотношения изотопов и характер их вариаций указывают на вхождение в состав рудных минералов серы биогенного происхождения. Примером таких месторождений являются урановые месторождения плато Колорадо, где значения  $\delta S^{34}$  для 57 образцов сульфидов изменяются от  $+18$  до  $-47\text{‰}$ , причем большинство проб имело высокое содержание изотопа  $S^{32}$  и наблюдались существенные вариации в смежных образцах (Jensen, 1958).

Ряд исследователей считают, что широкий диапазон вариаций изотопных отношений серы свойствен метаморфогенным гидротермальным месторождениям, сера рудных минералов которых извлекалась из гетерогенных (по сере) источников в земной коре (Jensen, 1959; Kulp, Ault, 1956). Ввиду недостаточности хороших условий гомогенизации вещества в таких растворах неоднородность изотопного состава серы корового материала отразилась и на составе ее в сульфидах того или иного месторождения. Смешение серы из разных источников вероятно для месторождений древних кристаллических щитов, для которых предполагается образование при метаморфической мобилизации рудного вещества (Шнейдерхен, 1958).

Проведенные исследования показали, однако, что древние метаморфизованные руды могут быть как очень однородными по составу серы, так и сильно варьирующими. В некоторых сульфидных залежах в докембрийских толщах величины и диапазоны вариаций изотопных отношений серы сопоставимы с таковыми для сульфидов, рассеянных во вмещающих породах, и по своему характеру отвечают тем же для серы биогенного происхождения. Примером могут служить пирит-пирротиновые линзы месторождения Шахбад, Индия (рис. 55; Jayanto, 1971). С другой стороны, в древних метаморфизованных колчеданных рудах Карелии и колчеданно-полиметаллических месторождениях Финляндии, Швеции и Канады изотопный состав серы однороден и существенно отличается от сульфидов во вмещающих породах, что свидетельствует о генетическом различии источников серы руды и сульфидов пород. На подобных примерах мы остановимся ниже при характеристике различных типов эндогенных сульфидных месторождений.

В ряде случаев неоднородность изотопного состава серы рудных минералов может быть обусловлена примешиванием к гидротермальным растворам вадозных вод, содержащих различные соединения серы, что по геологическим данным могло иметь место в таких месторождениях, как свинцово-цинковые месторождения района Миссисипи-Миссури (Kulp et al., 1956) и юго-западной Сардинии (южная часть района Иглесиас; Jensen, Dessau, 1966).

Помимо этого, широкий диапазон вариаций изотопных отношений серы в ряде месторождений, особенно близповерхностных, может быть обусловлен значительно большим разделением изотопов при различных химических реакциях в условиях низких температур. По-видимому, это имеет место в низкотемпературных месторождениях ртути и Балейском золоторудном месторождении (Гриненко и др., 1965).

Следует отметить, что низкотемпературные сульфидные месторождения иногда показывают узкий диапазон вариаций изотопного состава серы, свидетельствующий о гомогенном ее источнике. Так, например, свинцово-цинковые руды месторождения Пайн Поинт в Канаде обнаружили однородный состав серы сульфидов при существенном обогащении изотопом  $S^{34}$ , в среднем до 20<sup>0</sup>/оо. Сасаки и Кроуз (Sasaki, Krouse, 1969) предполагают в качестве источника серы таких руд рассолы, содержащие морской сульфат среднедевонского возраста. Механизм восстановления сульфатов с небольшим изотопным фракционированием в условиях низких температур для них, однако, остается неясным.

В некоторых месторождениях на фоне довольно однообразного изотопного состава серы в подавляющей массе сульфидов отмечаются значительные локальные вариации. Подобные случаи наблюдались в некоторых колчеданных залежах Урала, Кавказа и особенно в сульфидных залежах в терригенных толщах. Эти факты указывают на присутствие в составе руд пиритов с биогенной серой, которые впоследствии были замещены рудным веществом. Более детально такие примеры будут рассмотрены ниже.

При детальном исследовании месторождений с узким диапазоном вариаций изотопного состава серы нередко выявляются определенные тенденции фракционирования изотопов серы в ходе рудного процесса.

Большой интерес представляют данные, свидетельствующие об изменении изотопного состава серы в процессе рудообразования в связи с наличием на месторождениях разновременных минеральных ассоциаций. Первоначальные исследования в этом направлении, предпринятые Гавелиным и др. (Gavelin et al., 1960), не дали определенных результатов. Так, на месторождении Болиден (Швеция) семь образцов сульфидов, относящихся по геологическим данным к разным стадиям минерализации, не показали четких различий изотопного состава серы. Одиннадцать определений изотопного состава серы сульфидов различных стадий минерализации на месторождении Фалун (Швеция) также не дали определенной закономерности. На основании этих фактов исследователи пришли к заключению об отсутствии различий изотопного состава серы в сульфидах разных стадий. Следует заметить, что в то время, когда выполнялись эти работы, еще не было известно, что сульфиды разного состава, кристаллизующиеся в равновесных условиях, показывают определенную разницу в изотопном составе серы. На месторождениях Фалун и Болиден сульфиды разного минерального вида имели сходный изотопный состав серы. Этот факт сам по себе указывает на то, что они отлагались или при очень

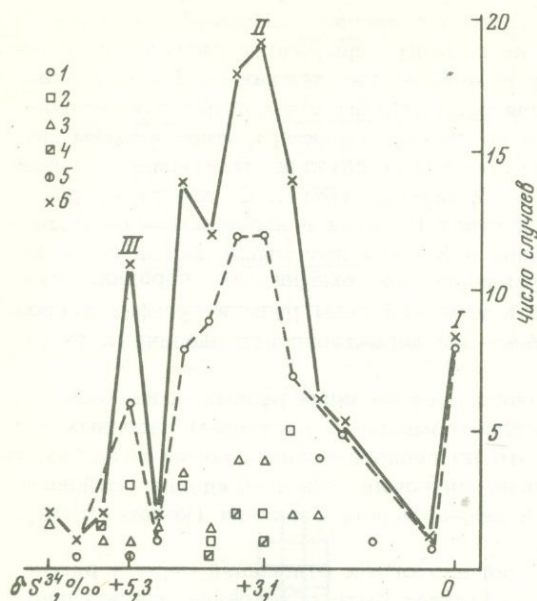


Рис. 56. Изотопный состав серы различных по времени отложения ассоциаций на Сибайском месторождении

I — сульфиды ранней ассоциации;  
 II — сульфиды основной стадии рудоотложения; III — сульфиды поздней ассоциации; 1 — пирит; 2 — сфалерит; 3 — халькопирит; 4 — пирротин; 5 — галенит; 6 — все сульфиды

высокой температуре, или из разных порций растворов в различные стадии рудного процесса.

Более поздние исследования на других месторождениях, проведенные на значительной систематически подобранной серии образцов с учетом структурно-текстурных взаимоотношений минералов, выявили некоторые закономерности распределения изотопов серы при рудоотложении. Закономерные различия состава серы ранних и поздних ассоциаций минералов были впервые установлены при изучении медноколчеданных руд Южного Урала (Петровская и др., 1958). В месторождении Учалы пирит ранней генерации, слагающий основную массу руд (в сопровождении небольшой примеси халькопирита), независимо от своего местонахождения показал однородный изотопный состав серы, близкий к метеоритному. Значения  $\delta S^{34}$  для такого пирита  $\pm 0,3\text{‰}$ . Иное соотношение изотопов имеет сера сфалерита, халькопирита и пирита, выполняющих промежутки между обломками мелкозернистого пирита ранней генерации и представляющих, судя по минералогическим наблюдениям, ассоциацию, образованную на поздних стадиях рудоотложения, наложенную после брекчирования на ранее образованные пиритовые руды. Сульфиды поздней сфалерит-халькопирит-пиритовой ассоциации оказались в среднем на  $5\text{‰}$  обогащены изотопом  $S^{34}$  по сравнению с серой метеоритов. Было предположено, что обогащение изотопом  $S^{34}$  минералов сфалерит-халькопиритовой ассоциации обусловлено фракционированием изотопов в ходе эволюции рудного процесса с накоплением на поздних стадиях тяжелого изотопа.

Сходные закономерности в распределении изотопов серы впоследствии были обнаружены и на медноколчеданном месторождении Сибай, Южный Урал (рис. 56; Гриненко, 1963). Факты прогрессивного накопления тяжелого изотопа  $S^{34}$  в сульфиде поздних стадий рудообразования отмечены Тодом с соавторами (Thode et al., 1962) для медно-никелевых и свинцово-цинковых руд района Садбери, а также Смитрингейлом и Дженсеном при изучении основных силлов триасового возраста (Smitheringale, Jensen, 1963).

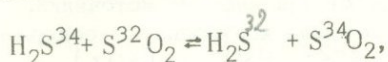
Смитрингейл и Дженсен объясняют обогащение изотопом  $S^{34}$  сульфидов поздних стадий минералообразования следующим образом. При магматических и гидротермальных процессах наряду с сероводородом всегда присутствует некоторое количество двуокиси серы, которая образуется при взаимодействии сероводорода с водой по реакции:



Изучение этого равновесия (Ellis, 1957) показало, что при высоком давлении и низкой температуре оно сдвигается в сторону преимущественного образования

$H_2S$ , а при низком давлении и высокой температуре – в сторону  $SO_2$ . По данным Эллиса, в системе  $H_2O - H_2S - SO_2$  с молекулярными соотношениями 100 : 2 : 1 при температурах ниже  $900^\circ C$  и давлении в несколько сотен атмосфер сера в форме  $H_2S$  будет в 20 раз больше, чем в форме  $SO_2$ .

При совместном присутствии  $H_2S$  и  $SO_2$  при высокой температуре происходит реакция изотопного обмена:



в результате которой двуокись серы обогащается изотопом  $S^{34}$ . Зависимость коэффициента разделения от температуры для этой реакции изотопного обмена показана на рис. 5. Из рисунка видно, что даже при температуре  $500^\circ C$  сера в  $SO_2$  на 6 ‰ обогащена изотопом  $S^{34}$  по сравнению с серой  $H_2S$ .

При отложении из раствора сульфидов в последних связывается сера сероводорода, несколько обогащенная изотопом  $S^{32}$  по сравнению с суммарной серой ( $H_2S$  и  $SO_2$ ), поэтому остаточная сера обогащается изотопом  $S^{34}$ . По мере связывания сероводорода равновесие (72) сдвигается влево и часть серы из  $SO_2$  переходит в  $H_2S$ , в результате чего сероводород несколько обогащается изотопом  $S^{34}$  по сравнению с начальной порцией. Поэтому по мере отложения сульфидов остаточная сера раствора, а следовательно, и возникающие затем сульфиды все больше и больше будут обогащаться изотопом  $S^{34}$ .

Изменение изотопного состава серы в растворе, обусловленное образованием сульфидов, происходит согласно формуле Релея:  $R_t = R_0 f^{\alpha-1}$ , где  $R_0$  и  $R_t$  – отношения  $S^{32}/S^{34}$  общей серы в исходном и остаточном растворе, соответственно,  $f$  – доля общей серы, остающейся в растворе,  $\alpha$  – коэффициент разделения между  $H_2S$ , из которого образуются сульфиды, и общей серой, остающейся в растворе.

Из этой формулы следует, что в течение ранних стадий отложения сульфидов уменьшение величины отношения  $S^{32}/S^{34}$  в остаточном растворе происходит медленно, на поздних же стадиях, когда в растворе находится небольшая часть серы, изменение отношения  $S^{32}/S^{34}$  в остатке происходит более быстро, причем сульфиды будут прогрессивно обогащаться изотопом  $S^{34}$  от ранней стадии к поздней. Величина  $\alpha$  в большой степени зависит от соотношения  $H_2S$  и  $SO_2$ , которое определяется количеством в системе водорода и кислорода, а также температурой и давлением. Вариации этих факторов могут вызвать нерегулярное изменение изотопного состава серы сульфидов поздних стадий образования.

В ряде эндогенных месторождений наблюдается противоположная закономерность поведения изотопов серы в ходе развития рудного процесса, а именно, поздние сульфиды обогащаются легким изотопом  $S^{32}$ . Следует отметить, что эта закономерность проявляется в месторождениях чаще, чем первая, о которой мы говорили выше. Наиболее четко тенденция повышения содержания изотопа  $S^{32}$  в поздних генерациях сульфидов обнаруживается в тех месторождениях сульфидных руд, где присутствуют гипогенные сульфатные минералы. Примеры подобных месторождений будут рассмотрены ниже при обсуждении гипогенных сульфид-сульфатных ассоциаций.

В некоторых месторождениях отмечается своеобразная изотопная зональность серы, выражающаяся или в обогащении (наиболее часто), или обеднении легким изотопом  $S^{32}$  сульфидов из верхних горизонтов рудных тел или периферических зон месторождения. Примеры зонального распределения изотопов серы будут приведены при обсуждении вариаций их в месторождениях различных типов.

В настоящее время еще нет четкого объяснения причин изотопной зональности, проявляющейся в тех или иных случаях. Одни исследователи связывают ее с изменением окислительно-восстановительных условий рудоотложения, другие – преимущественно с режимом кислотности-щелочности среды или с температурой. Ниже рассмотрим возможное влияние всех этих факторов на изотопный состав серы рудных минералов.

Теоретические расчеты Сакаи (Sakai, 1968) показали, что в равновесной гидротермальной системе изотопный состав серы кристаллизующихся минералов определяется рядом факторов.

1. Изотопным составом общей серы, зависящим от природы ее источника.
2. Химическими параметрами (pH, Eh и др.), которые контролируют содержание растворимых соединений серы ( $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$  и  $KSO_4$ ).
3. Температурой, определяющей величины констант изотопных равновесий между разными соединениями серы.
4. Относительным количеством закристаллизовавшихся минералов, которое контролирует, при прочих равных условиях, распределение изотопов между минералами и раствором.

5. Минеральным видом сульфидов, что определяет изотопный состав их серы.

Изотопный состав общей серы гидротермальных растворов может варьировать в широких пределах. Так, если они содержат серу сульфата морской воды или эвапоритов, то значение  $\delta S^{34}$  таких растворов будет в среднем около  $+20\text{‰}$ . Сера глубинного происхождения по соотношению изотопов обычно близка к метеоритной, но может обогащаться по сравнению с ней изотопом  $S^{34}$  на  $5\text{‰}$  и более. Биогенные сульфиды обеднены в большинстве случаев изотопом  $S^{34}$  на  $10\text{--}20\text{‰}$ .

Обычно при рассмотрении влияния физико-химических факторов на распределение изотопов серы между разными ее соединениями в гидротермальном растворе за исходные значения принимаются величины  $\delta S^{34}$ , равные 0 и  $+20\text{‰}$ .

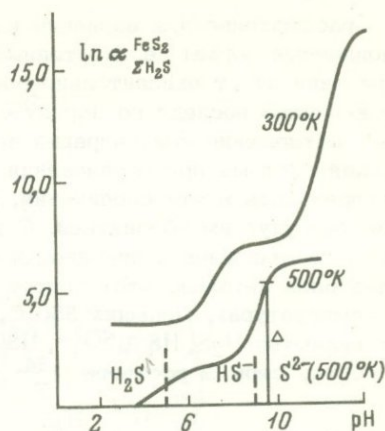
На рис. 1 показана зависимость теоретически рассчитанной константы равновесия некоторых соединений серы и сульфид-иона от температуры. Для всех соединений серы фракционирование уменьшается с ростом температуры. Наибольшее разделение изотопов, как видно из рисунка, следует ожидать при установлении равновесия между ионами сульфата и сульфида. Интересно отметить, что в случае изотопного равновесия между пиритом и сероводородом при температурах меньше  $250^\circ\text{C}$  сероводород обедняется изотопом  $S^{34}$  по сравнению с пиритом, а при температурах выше  $250^\circ\text{C}$  наблюдается обратная закономерность — сероводород обогащается этим изотопом.

На рис. 57 показана зависимость коэффициента разделения изотопов серы при равновесной кристаллизации пирита от величины pH сульфидного раствора. Поскольку от последней зависит константа диссоциации сероводорода, значения  $\delta S^{34}$  пирита относительно суммарной серы сульфидной формы при  $223^\circ\text{C}$  должны меняться от 0,0 до  $+6,4\text{‰}$ . Следует, однако, иметь в виду, что здесь приведена теоретическая зависимость, и при расчете коэффициента разделения не учитывался тот факт, что в водном растворе сульфидные ионы сольватированы. Если это иметь в виду, то в таком случае изотопный эффект будет несколько меньшим.

Если при кристаллизации пирита из сульфидного раствора при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$  значения  $\delta S^{34}$  его серы при всех величинах pH положительные, то для других сульфидов эта зависимость более сложная. Так, например, для галенита, находящегося в равновесии с сульфидным раствором при  $227^\circ\text{C}$ , значения  $\delta S^{34}$  возрастают от  $-5,3$  до  $+1,1\text{‰}$ . Величины коэффициента разделения для сфалерита промежуточные между таковыми для пирита и галенита. Таким образом, изотопный сдвиг в сокристаллизующихся сульфидах остается постоянным при всех значениях pH и зависит только от температуры кристаллизации. Поэтому по различию в изотопном составе серы сосуществующих сульфидов, при условии их одновременной кристаллизации, можно определить температуру их образования.

При обсуждении вопроса о разделении изотопов серы при кристаллизации сульфидов из раствора предполагалось, что устанавливается равновесие между серой кристалла и раствора. В действительности же при температурах  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  в изотопном равновесии с раствором находится только сера поверхностного слоя кристалла, а сера внутри кристалла не участвует в установлении химического и изотопного равновесия. Поэтому по мере выпадения сульфида из раствора ограниченного объема будет меняться изотопный состав серы и кристаллизующегося минерала

Рис. 57. Зависимость коэффициента разделения изотопов серы при равновесной кристаллизации пирита от pH сульфидного раствора (Sakai, 1968)



и остаточного раствора. Изотопный состав сульфидного минерала определяется следующим выражением:

$$\delta S^{34} = \delta S_{\Sigma H_2S}^{\circ} + 1/(1+R) \cdot \ln \alpha_{\Sigma H_2S}^{MeS}, \quad (73)$$

где  $\alpha_{\Sigma H_2S}^{MeS}$  — коэффициент разделения изотопов между сульфидным минералом и растворенными сульфидными соединениями (в ‰), зависящий от температуры и pH,  $\delta S_{\Sigma H_2S}^{\circ}$  — первоначальный изотопный состав растворимых сульфидов, R — отношение осажденной серы к сере, оставшейся в растворе.

В процессе кристаллизации изотропный эффект зависит от величины pH, вида образующегося сульфида, температуры и доли серы, связанной в минерале. Как видно из рис. 57, в слабокислой или нейтральной среде состав серы первых порций кристаллов пирита отличается от кристаллов, выпадающих из последней порции раствора, на 1–2 ‰, причем по мере кристаллизации этого минерала сера его будет обедняться изотопом  $S^{34}$ . В случае же кристаллизации в этих условиях галенита разница в изотопном составе ранних и поздних кристаллов может достигать 8–10 ‰, и в ходе кристаллизации сульфид свинца обогащается изотопом  $S^{34}$ .

При кристаллизации пирита в щелочной среде разница в изотопном составе ранних и поздних кристаллов может достигать 15 ‰, а для галенита она не должна превышать 4 ‰.

Как видно из приведенного выше уравнения, изотопный состав серы кристаллизующегося сульфида зависит от величины R — отношения осажденной серы к сере, остающейся в растворе. Наиболее значительное изменение этой величины можно ожидать при отложении сульфидов в небольших жилках и прожилках, в которые поступает ограниченный объем раствора. Отложение сульфидов в мощных жилах могло происходить при непрерывном поступлении растворов, т.е. в открытой проточной системе. К такому случаю нельзя применить выводы, вытекающие из уравнения (73).

Величины pH рудообразующих растворов обычно меняются в диапазоне от 4 до 8, а температуры кристаллизации гидротермальных сульфидов — в пределах 200–400 °C (Тургаринов, Наумов, 1972). Как видно из приведенных выше данных, кристаллизация сульфидов при таких параметрах не должна сопровождаться значительными изотопными эффектами. Следует учитывать также и то обстоятельство, что для разных сульфидов, например, пирита и галенита, изотопные эффекты при этих параметрах имеют противоположные знаки. Поэтому при совместной кристаллизации нескольких сульфидов в условиях закрытой системы, содержащей только сульфидную серу, вариации изотопного состава серы основной массы минерала определенного вида не должны превышать 2–3 ‰.

Выше рассматривались вариации изотопов серы в системе, содержащей только восстановленные формы ее. Изотопный состав сульфидной серы в растворе в большой мере зависит от окислительно-восстановительного потенциала системы, поскольку величина последнего наряду с температурой, давлением и pH раствора определяет соотношение концентраций восстановленных и окисленных форм серы. В равновесной системе при образовании окисленных соединений серы тяжелый изотоп должен переходить в эти соединения, вследствие чего восстановленные формы этого элемента будут им обедняться. С другой стороны, образование восстановленных форм серы из окисленных приведет к дальнейшему повышению в последних величин  $\delta S^{34}$ . Наиболее детально этот вопрос был рассмотрен Омото (Ohmoto, 1970, 1972).

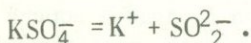
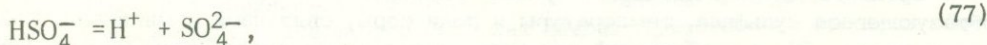
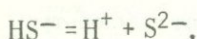
При температурах, меньших  $350^{\circ}\text{C}$ , главными формами серы в гидротермальных флюидах являются  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{KSO}_4^-$  и  $\text{NaSO}_4^-$ . Поэтому средний изотопный состав серы в растворе  $\delta S_{\Sigma}^{34}$  можно выразить следующим уравнением:

$$\delta S_{\Sigma}^{34} = \delta S_{\text{H}_2\text{S}}^{34} \cdot x_{\text{H}_2\text{S}} + \delta S_{\text{HS}^-}^{34} \cdot x_{\text{HS}^-} + \delta S_{\text{SO}_4^{2-}}^{34} \cdot x_{\text{SO}_4^{2-}} + \delta S_{\text{S}^{2-}}^{34} \cdot x_{\text{S}^{2-}} +$$

$$+ \delta S_{\text{HSO}_4^-}^{34} \cdot x_{\text{HSO}_4^-} + \delta S_{\text{KSO}_4^-}^{34} \cdot x_{\text{KSO}_4^-} + \delta S_{\text{NaSO}_4^-}^{34} \cdot x_{\text{NaSO}_4^-}, \quad (74)$$

в котором  $\delta S_i^{34}$  — изотопный состав серы соединения  $i$ , а  $x_i$  — мольная доля серы соединения, отнесенная к общей сере.

Для равновесной системы значения  $x_i$  можно рассчитать из следующих реакций:



Принимая  $K$  за константу равновесия для реакции, значения  $x_i$  можно выразить уравнениями:

$$x_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{1}{c}, \quad (78)$$

$$x_{\text{HS}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}} \gamma_{\text{H}_2\text{S}}}{c \cdot a_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HS}^-}}, \quad (79)$$

$$x_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{HS}^-} \gamma_{\text{H}_2\text{S}}}{c(a_{\text{H}^+})^2 \gamma_{\text{S}^{2-}}}, \quad (80)$$

$$x_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{f(\text{O}_2)^2 \gamma_{\text{H}_2\text{S}}}{c \cdot K_{\text{SO}_4^{2-}}}, \quad (81)$$

$$x_{\text{KSO}_4^-} = \frac{f(\text{O}_2)^2 m_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{S}}}{c K_{\text{SO}_4^{2-}} K_{\text{KSO}_4^-} (a_{\text{H}^+})^2 \cdot \gamma_{\text{KSO}_4^-}}, \quad (82)$$

$$x_{\text{HSO}_4^-} = \frac{f(\text{O}_2)^2 \gamma_{\text{H}_2\text{S}}}{c \cdot K_{\text{SO}_4^{2-}} - K_{\text{HSO}_4^-} a_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HSO}_4^-}}, \quad (83)$$

$$x_{\text{NaSO}_4^-} = \frac{f(\text{O}_2)^2 m_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{H}_2\text{S}}}{c K_{\text{SO}_4^{2-}} - K_{\text{NaSO}_4^-} (a_{\text{H}^+})^2 \gamma_{\text{NaSO}_4^-}}, \quad (84)$$

где  $c = 1 + \left( \frac{K_{\text{H}_2\text{S}} \gamma_{\text{H}_2\text{S}}}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HS}^-}} \right) \left( 1 + \frac{K_{\text{HS}^-} \gamma_{\text{HS}^-}}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{S}^{2-}}} \right) + \left( \frac{f(\text{O}_2)^2 \gamma_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{SO}_4^{2-}} (a_{\text{H}^+})^2} \right)$ . (85)

$$\cdot \left( \frac{1}{f_{\text{SO}_4^{2-}}} + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_{\text{HSO}_4^-} \gamma_{\text{HSO}_4^-}} + \frac{m_{\text{K}^+} + \gamma_{\text{K}^+}}{K_{\text{KSO}_4^-} \gamma_{\text{KSO}_4^-}} + \frac{m_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Na}^+}}{K_{\text{NaSO}_4^-} \gamma_{\text{NaSO}_4^-}} \right),$$

а  $a_i$  и  $\gamma_i$  являются мольностью и коэффициентом активности соединения  $i$ , соответственно.

Из приведенных выше уравнений видно, что значения  $x_i$  зависят от константы равновесия, коэффициентов активности растворенных соединений, фугитивности кислорода, pH и мольностей ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в растворе. Константа равновесия зависит главным образом от температуры, а коэффициент активности — от температуры и ионной силы раствора. В хлоридно-щелочном растворе ионная сила может быть выражена как

$$I \approx (m_{\text{K}^+}) + (m_{\text{Na}^+}), \quad (86)$$

поэтому можно считать, что

$$x_i = f(T, f(\text{O}_2), \text{pH}, I), \quad (87)$$

$$\delta S^{34} = f(\delta S_{\text{S}}^{34} \cdot T, f(\text{O}_2), \text{pH}, I). \quad (88)$$

В табл. 78 приведены константы равновесия для ряда реакций, которые были использованы Омото при расчете значений  $x_i$ . Распределение основных форм серы при температуре  $250^\circ\text{C}$  представлено на рис. 58. Из приведенных данных следует, что при одном и том же парциальном давлении кислорода увеличение pH и понижение температуры способствует образованию окисленных форм серы.

Используя данные Сакаи (Sakai, 1968) для констант изотопных равновесий, Омото (Ohmoto, 1972) рассчитал изотопный состав серы для разных ее форм в зависимости от pH и  $f(\text{O}_2)$  раствора. В своих расчетах он сделал допущение, что изотопные свойства  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{KSO}_4^-$  и  $\text{NaSO}_4^-$  подобны  $\text{SO}_4^{2-}$ . Результаты расчета показали, что влияние изменения ионной силы и концентраций калия и натрия в растворе на распределение изотопов между разными формами серы мало по сравнению с эффектом температуры, pH и окислительным состоянием раствора.

Распределение изотопов серы в зависимости от полей устойчивости разных форм соединений серы при  $250^\circ\text{C}$  показано на рис. 59. Из приведенной диаграммы видно, что в рудном растворе в случае существования химического и изотопного равновесия изотопный состав как сульфидной, так и сульфатной серы может меняться в широких пределах. Особенно большие вариации характерны для параметров раствора граничных зон полей устойчивости форм серы. Вариации в этих зонах величин pH на 1–2 значения или  $f\text{O}_2$  на один порядок может привести к коренному

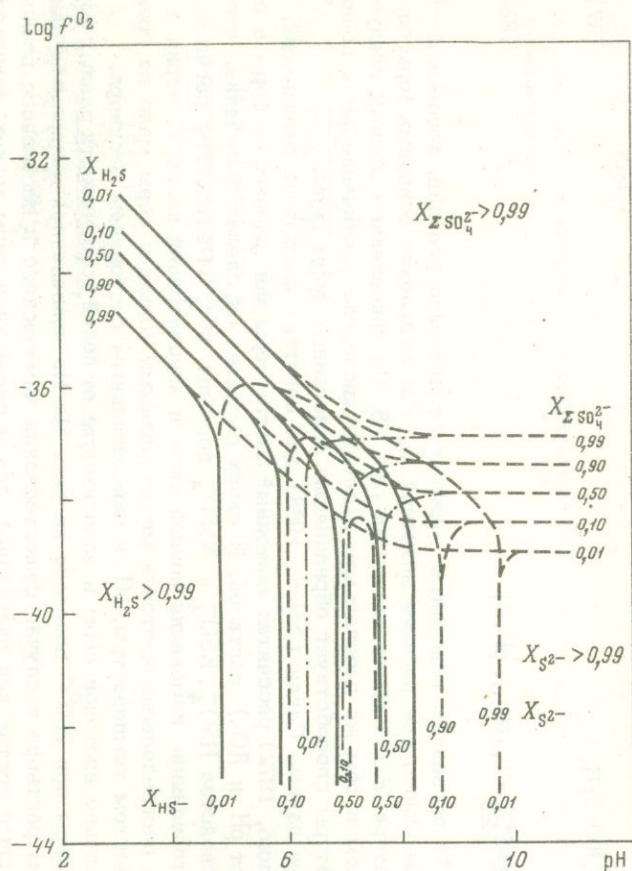


Рис. 58. Распределение основных форм серы при 250°C в зависимости от pH и  $fO_2$  раствора (Ohmoto, 1972)

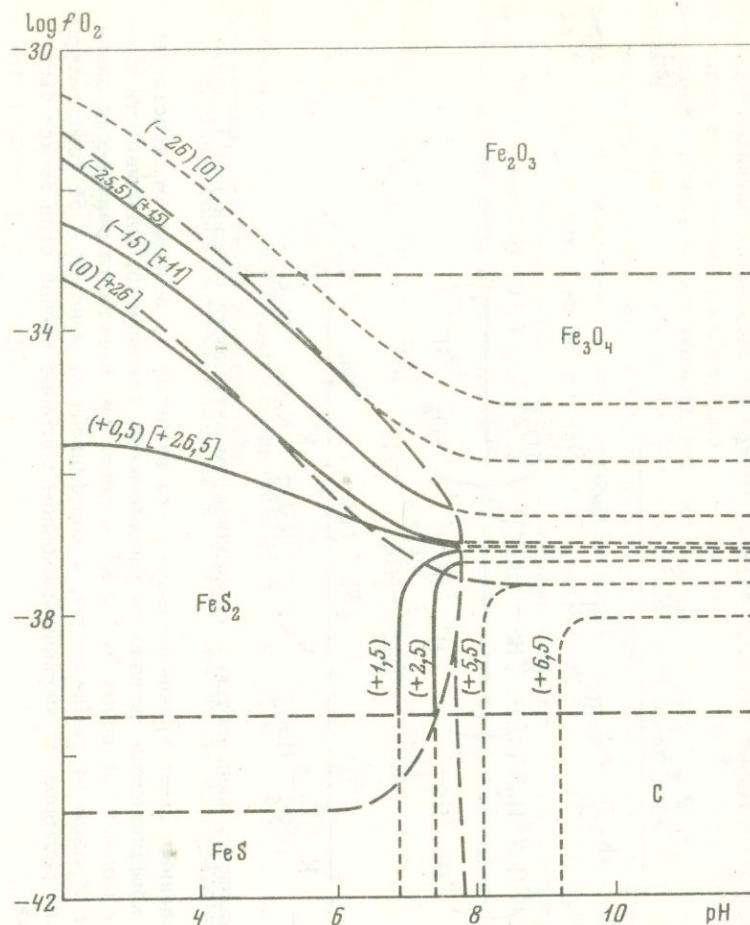


Рис. 59. Распределение изотопов пиритной серы и сульфатной в зависимости от pH и  $fO_2$  раствора (Ohmoto, 1972)

В круглых скобках показано значение  $\delta S^{34}$  пирита, в квадратных – сульфата бария

Таблица 78. Константы равновесия для различных реакций, включающих соединения серы

Реакция	log K				
	150°	200°	250°	300°	350°
$H_2S_{p-p} \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	-6,72	-6,96	-7,35	-8,06	-9,0*
$HS^- = H^+ + S^{2-}$	-10,62	-9,57	-8,61	-7,72	-6,9*
$2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2S_{p-p} + 2O_2$	-79,31	-67,11	-57,10	-48,55	-41,0*
$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	-3,74	-4,49	-5,41	-7,06	-9,2*
$KSO_4 \rightleftharpoons K^+ + SO_4^{2-}$	-1,60	-1,94	-2,4**	-3,0**	-4,0**
$H_2S_{p-p} + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O + \frac{1}{2}S_2$	20,00	17,53	15,30	13,60	12,5*
$FeS_2 \rightleftharpoons FeS + \frac{1}{2}S_2$	-10,25	-8,48	-7,03	-5,81	-4,79*
$3FeS_2 + 2O_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 3S_2$	40,95	38,11	35,81	33,93	32,36*
$2FeS_2 + \frac{3}{2}O_2 \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 2S_2$	34,66	31,72	29,35	28,19	25,60*
$3FeS + 2O_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4 + \frac{3}{2}S_2$	71,76	63,56	56,91	51,39	46,74*
$2Fe_3O_4 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons 3FeO_3$	22,07	18,95	16,44	14,35	12,08*
$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	-9,34	-9,76	-10,34	-11,05	-11,9*

\* - значения для 350°С экстраполированы.

\*\* - значения выше 200°С экстраполированы.

изменению содержаний форм серы, что в свою очередь должно вызвать перераспределение изотопов между этими формами. Следует отметить также, что падение температуры на 20–30°С может сдвинуть систему в сторону преобладания окисленных соединений серы.

Если принять для общей серы значение  $\delta S^{34}$ , равное 0,0‰, то величина  $\delta S^{34}$  для сероводорода, а следовательно, и для пирита может меняться от +6‰ (в случае преобладания сульфидной серы) до -26,5‰ (в случае преобладания сульфатной серы), в то время как в сульфатной сере величина  $\delta S^{34}$  должна меняться от +32,5 до 0,0‰. Если же значение суммарной серы раствора равно +20‰, то величины  $\delta S^{34}$  в сероводороде могут варьировать от +26,0 до -6,5‰, а в сульфате - от +52 до +20‰.

Как уже отмечалось выше, рассмотренные здесь случаи фракционирования изотопов серы в гидротермальном растворе справедливы для системы, в которой все соединения серы находятся в каждый момент времени в химическом и изотопном равновесии. Однако, как следует из экспериментальных данных, при температурах 200°С и ниже изотопный обмен между восстановленными и окисленными формами соединений серы или не происходит, или происходит с очень небольшой скоростью. Следует также иметь в виду, что реакции окисления восстановленных форм серы протекают значительно быстрее, чем реакции восстановления. Поэтому можно полагать, что разделение изотопов при совместном присутствии окисленных и восстановленных форм соединений серы при температурах около 200°С не во всех случаях будет соответствовать теоретически рассчитанному. Тем не менее, основываясь на экспериментах по диспропорционированию соединений серы, можно полагать, что при изменении восстановительных условий на окислительные в гидротермальном растворе при температуре 200°С и выше, распределение изотопов серы будет близко к теоретическому.

Гипогенные сульфаты - барит, ангидрит, гипс - нередко присутствуют в тех или иных количествах в рудных месторождениях различных типов. Барит часто встречается и в виде массивных жил. Выяснение источника серы и происхождения сульфатов очень важно. С одной стороны, появление сульфат-иона может свидетельствовать об изменении окислительно-восстановительного потенциала рудного раствора и частичном окислении восстановленной серы. Тогда сопоставление геологической обстановки отложения руд могло бы дать сведения о том, почему на одних месторождениях происходит переход восстановленной серы в окисленное состояние, а на других - нет, и почему этот процесс в разной степени проявлен на месторождениях. С другой стороны, возможен иной источник серы сульфатов, чем "рудные растворы". Как показали изотопные исследования, в некоторых месторождениях сера рудных минералов оказывается в той или иной степени заимствованной из осадочных сульфатов.

Некоторые исследователи считают, что присутствие на месторождении сульфатов с высоким содержанием изотопа  $S^{34}$  непременно указывает на образование сульфидов при восстановлении сульфатов, которые имеют первично-осадочное происхождение (Виноградов, 1964). Такая точка зрения основана на неправильном представлении, что только процесс редукции сульфата приводит к накоплению в нем изотопа  $S^{34}$ , а изотопный обмен между окисленными и восстановленными формами серы не имеет места. Не говоря об изотопных критериях, подобный взгляд на образование многих сульфид-сульфатных ассоциаций опровергается такими данными, как наличие в колчеданных месторождениях Урала, где нередко присутствуют и сульфатные минералы селена и теллура, которые не свойственны осадочным сульфатам и скорее свидетельствуют о глубинной природе рудного вещества.

В последние годы установлены различные по геохимическому характеру процессы, приводящие к образованию сульфатов с высоким содержанием изотопа  $S^{34}$ . Бактериальная редукция сульфатов, сопровождающаяся выделением сероводорода, обогащенного изотопом  $S^{32}$ , приводит к накоплению  $S^{34}$  в остаточном сульфате (Harrison, Thode, 1958). Именно этот процесс ответствен за накопление изотопа  $S^{34}$  в сульфатах эвапоритов, величины  $\delta S^{34}$  для которых варьируют от +10 до +30‰. Химическое восстановление сульфатов при повышенных температурах также приводит к обогащению невосстановленного остатка тяжелым изотопом (Гриненко и др., 1969).

Окисленные соединения серы и, в частности, сульфаты, возникают и при высокотемпературных окислительно-восстановительных процессах, причем они бывают существенно обогащены изотопом  $S^{34}$ . Так, при взаимодействии небольшого количества воды с элементарной серой при высоких температурах образуются сероводород и двуокись серы, причем последняя обогащается тяжелым изотопом (Cragg, 1961). Из "тяжелой" двуокиси серы могут образоваться сульфаты с высокими значениями  $\delta S^{34}$ . Экспериментально установлено, например, что диспропорционирование при температуре 300°C сернистой кислоты до серы и серной кислоты приводит к обогащению последней изотопом  $S^{34}$  до 20‰ по сравнению с серой (Oana, Ishikawa, 1966). Эти химические реакции объясняют обогащение сульфатов термальных вод в вулканических районах изотопом  $S^{34}$ . Интересно отметить, что независимо от изотопных данных, С.И. Набоко и В.Г. Сильниченко (1969) пришли к выводу о возможности появления сульфатов в глубинных гидротермальных растворах вулканических районов за счет реакции взаимодействия элементарной серы с водой.

Диапазоны вариаций изотопного состава сульфатной серы из осадочных пород и гидротермальных источников нередко перекрываются. Поскольку существуют разные мнения относительно источника серы высокотемпературных сульфатов, знание соотношений изотопов серы в отдельных образцах сульфатов является недостаточным. Чтобы объективно решить вопрос об источнике сульфатной серы, необходимо в каждом конкретном случае учитывать не только изотопный состав ее в сульфатах, но и фактор разделения изотопов между ассоциирующими минералами, температуру их образования, возраст оруденения и вмещающих пород.

К решению этого вопроса, по нашему мнению, следует подходить следующим образом. Вариации изотопного состава серы осадочных сульфатов различного возраста в настоящее время хорошо известны (см. рис. 33). Зная возраст оруденения и вмещающих его пород, можно сопоставить изотопный состав сульфатов данного месторождения с таковым для осадочных сульфатов соответствующего возраста и более древних. Если сульфаты на месторождении имеют меньшие величины значений  $\delta S^{34}$  по сравнению с осадочными сульфатами, которые могли бы быть вовлечены в рудный процесс, то это свидетельствует против заимствования серы последних.

В настоящее время найдена зависимость коэффициента разделения изотопов серы при химическом восстановлении сульфатов в диапазоне температур от 25 до 300°C (Harrison, Thode, 1957; Гриненко и др., 1969). Температуру образования сульфидов можно определить по декрепитации газовой-жидких включений или сопутствующим ассоциациям минералов. Сопоставимость экспериментально найденного коэффициента разделения при заданной температуре с фактором разделения природной сульфид-сульфатной пары указывает на возможность образования сульфидов при восстановлении сульфатов.

Однако для многих природных сульфид-сульфатных ассоциаций разница в изотопном составе серы значительно превышает ту, которую следовало бы ожидать за счет восстановления сульфатов при температурах 200°C и выше. Правда, для природных образцов определяется фактор разделения, который больше коэффициента разделения и зависит от доли прореагировавшей серы. Однако если при расчете его учитывать среднее значение  $\delta S^{34}$ , то и тогда величины получаются нереальными. Это свидетельствует об изотопном обмене между сульфидной и сульфатной серой, когда последняя образуется при частичном окислении восстановленной. Обмен приводит к установлению изотопного равновесия, в результате которого разделение изотопов (большой коэффициент разделения) значительно больше, чем при редукции сульфатов. Можно, правда, полагать, что при малой скорости восстановления сульфатов изотопное равновесие между сульфатной и сульфидной формами серы устанавливается, и при этом величина разделения изотопов отражает не кинетический эффект, а равновесный. В этом случае возникает некоторая неопределенность в интерпретации изотопных данных по наблюдаемому фактору разделения. Более определенным изотопным критерием природы сульфид-сульфатных ассоциаций является закономерное изменение изотопного состава серы сульфидов и сульфатов в процессе их последовательного отложения.

В процессе восстановления сульфатов происходит постепенное обогащение остаточного сульфата изотопом  $S^{34}$ . Поэтому если сульфиды образуются за счет редукции сульфатной серы, то поздние генерации их, а также остаточные сульфаты должны быть обогащены тяжелым изотопом  $S^{34}$ , по сравнению с минералами ранних стадий. С другой стороны, если окисленные соединения серы в рудном процессе образуются в результате частичного окисления сульфидного раствора при высоких температурах, то за счет изотопных обменных реакций произойдет перераспределение изотопов: в остаточных сульфидах будет больше изотопа  $S^{32}$  по сравнению с ранними их генерациями, а изотоп  $S^{34}$  обогатит сульфаты. Обогащение сульфидов изотопом  $S^{32}$  зависит от температуры процесса и доли серы, перешедшей в окисленную форму: чем ниже температура и чем больше окисленной серы, тем больше содержание легкого изотопа в остаточном сульфиде. (см. рис. 2). По мере перехода все большей части серы в окисленную форму изотопный состав последней должен приближаться к таковому для исходного сульфида, т.е. в сульфатах поздних генераций величина  $\delta S^{34}$  также должна понижаться.

Основываясь на этих положениях, проанализируем вариации изотопного состава серы природных сульфид-сульфатных ассоциаций из некоторых месторождений.

К настоящему времени опубликован ряд работ, в которых приведены данные по изотопному составу серы гипогенных сульфатов, ассоциирующих с сульфидами (Sakai, 1957; Jensen 1959; Гриненко и др., 1969; Бадалов, Виноградов, 1967; Buschendorf et al., 1963; Anger et al., 1966; Mitchel, Krouse 1971a; Виноградов и др., 1969). К сожалению, только немногие результаты можно проанализировать по предложенной выше схеме, поскольку в большинстве случаев анализировались единичные образцы, отобранные без определенной системы. В табл. 79 приведены

Таблица 79. Величины  $\delta S^{34}$ , (в ‰) сульфидов и сульфатов месторождений Мегген и Раммельсберг (Buschendorf et al., 1963; Anger et al., 1966)

Месторождение	Бариты		Сульфиды		FeS <sub>2</sub>	ZnS	FeCuS <sub>2</sub>	PbS
Мегген	21 -	26	12 -	24	19,8	16,4	-	18,0
Раммельсберг	18 -	34	7 -	22	-	14,4	15,3	14,4

данные изотопного состава серы в сульфидах месторождений Мегген и Раммельсберг. Как видно, сульфидная сера здесь сильно варьирует по изотопному составу при существенном обогащении изотопом  $S^{34}$ , приближаясь к значениям, характерным для осадочных сульфатов. Отмечается, что в ряду FeS<sub>2</sub>-ZnS-FeCuS<sub>2</sub>-PbS не наблюдается закономерной разницы в изотопном составе серы между сульфидами, которая должна была бы быть при условии их одновременного равновесного отложения (Sakai, 1968; Crockett Lusk, 1968). Иными словами, по изотопным данным видно, что такие сульфиды, как халькопирит и галенит, отложились в иную стадию, чем пирит и сфалерит. Обычно сульфиды полиметаллов являются более поздними минералами в такого рода месторождениях. А поскольку халькопирит и галенит обогащены изотопом  $S^{34}$  в большей степени, чем сфалерит и "рудный" пирит, можно полагать, что сульфидная сера на поздних стадиях рудного процесса здесь была несколько обогащена изотопом  $S^{34}$ .

Минимальные значения  $\delta S^{34}$  для баритов названных месторождений, залегающих в породах девона, аналогичны девонским эвапоритам. Минимальные факторы разделения изотопов для сульфид-сульфатных пар не превышают величины коэффициентов разделения при процессе восстановления сульфатов при температурах выше 200°C. Таким образом, такие факты, как высокие значения  $\delta S^{34}$  для всех сульфидов, обогащение поздних их генераций изотопом  $S^{34}$ , небольшие величины факторов разделения изотопов, аналогия состава серы барита и эвапоритов, одновозрастных с вмещающими породами - все это свидетельствует об образовании сульфидов данных месторождений в результате восстановления осадочных сульфатов. Значительные вариации изотопного состава сульфидной, а в ряде случаев и сульфатной серы на месторождении Раммельсберг указывают на неполное восстановление сульфатов в рудном процессе. Остаточный сульфат мог участвовать в образовании барита, приводя к большому и незаконномерному обогащению последнего изотопом  $S^{34}$ . При образовании залежей Мегген остаточного сульфата было, по-видимому, значительно меньше, на что указывают высокие значения  $\delta S^{34}$  для сульфидов, однако основная масса барита здесь имеет довольно однородный изотопный состав серы. Следует согласиться с исследователями, изучавшими эти месторождения (Buschendorf et al., 1963), что однородность изотопного состава серы барита объясняется участием в его образовании сульфата морской воды девонского периода.

Детальное изучение источника серы и природы сульфид-сульфатных ассоциаций согласно изложенной выше схемы было проведено на медноколчеданном (Левиха) и меднорудном (Алексеевское) месторождениях Урала (Гриненко и др., 1969; Виноградов и др., 1969).

Рудные тела Левихинских месторождений располагаются в западном крыле Тагильского синклиория, сложенного сильно метаморфизованными вулканическими и вулканогенно-осадочными породами среднего палеозоя (силур). Алексеевское месторождение пространственно связано с небольшими массивами диоритов и кварцевых диоритов, прорывающих известняки и вулканогенно-осадочные породы нижнего девона.

Руды этих месторождений сформировались в несколько стадий: серноколчеданную, медную и цинковую. Пострудная минерализация и изменения заключаются в широком развитии ангидрита, распространенного на глубоких горизонтах в виде метасоматических жил и выделений пустот. Тесная пространственная связь зон сульфатной минерализации с участками наиболее интенсивного гидротермального изменения и расположение их на продолжении месторождений по глубине позво-

ляет предполагать, что растворы, отложившие ангидрит, использовали ту же систему подводящих каналов, что и более ранние метаморфизирующие и рудоносные растворы.

В табл. 80 приведены диапазоны вариаций изотопного состава серы в различных сульфидах этих месторождений.

Отмечается однородный изотопный состав их серы, близкий к метеоритному уровню. Можно заметить также некоторое обогащение легким изотопом халькопирита и сфалерита — минералов, отложившихся в позднюю стадию. То, что такое распределение изотопов не связано с разделением их при одновременной кристаллизации сульфидов разного минерального вида, подтверждается следующими данными. В табл. 81 показана разница в величинах  $\delta S^{34}$  сосуществующих сульфидов Алексеевского месторождения. Из этих данных видно, что для пары пирит—сфалерит различие больше, чем для пары пирит—халькопирит, т.е. наблюдается иной характер распределения изотопов, чем при равновесной кристаллизации минералов. В одном из рудных тел Левихи наблюдалось "загрязнение" рудных сульфидов серой биогенного происхождения из рудовмещающих прослоев углистых пород. Величины  $\delta S^{34}$  пирита здесь понижались до  $-17\text{‰}$ . Ассоциирующие с такими пиритами халькопирит и сфалерит показали меньшее обогащение легким изотопом  $S^{32}$ . Это могло произойти в том случае, если они отложились не одновременно с пиритом, а в более позднюю стадию.

В табл. 82 представлены результаты изотопного анализа серы сульфатов и ассоциирующих с ними пиритов на Алексеевском и Левихинском месторождениях. Как видно, сера пиритов из таких ассоциаций несколько обогащена изотопом  $S^{32}$  по сравнению с основной массой этого минерала, отложившегося на ранней стадии рудного процесса. Ангидриты этих месторождений имеют средние значения  $\delta S^{34}$   $+14,3$  и  $+16,3\text{‰}$ , соответственно.

Руды Алексеевского месторождения залегают, как было отмечено выше, в породах нижнего девона. Осадочные сульфаты этого и более древнего возраста показывают вариации величин  $\delta S^{34}$ , от  $+15$  до  $+30\text{‰}$ . Сульфаты Алексеевского месторождения в большинстве случаев имеют меньшие значения этих величин. Аналогичное распределение изотопов серы наблюдается и для сульфидов и сульфатов Левихи, руды которой залегают в породах силурийского возраста. Заметим, что эвапориты силурийского возраста обогащены изотопом  $S^{34}$  более чем на  $20\text{‰}$ . Такое сопоставление свидетельствует против образования ангидритов названных месторождений за счет переотложения осадочных сульфатов.

Можно, конечно, предположить, что сульфатная сера была заимствована из морской воды во время формирования месторождений, например, в карбоновое время. Действительно, сульфаты морской воды этого возраста имеют значения  $\delta S^{34}$  около  $+12\text{‰}$ . Однако такому допущению противоречат следующие факты.

Во-первых, основываясь на предположении о морском источнике сульфатов, трудно объяснить различие в изотопном составе серы сульфатов двух месторождений, расположенных на небольшом расстоянии одно от другого и примерно одновозрастных. И, кроме того, невозможно представить образование идентичных по изотопному составу сульфидов двух месторождений за счет редукции разных сульфатов.

Во-вторых, наблюдаемые коэффициенты разделения изотопов в сульфат—сульфидных парах составляют не менее 1,0130 и 1,0160 для Алексеевского и Левихинского месторождений соответственно. Сопоставление этих коэффициентов с экспериментально найденным кинетическим изотопным эффектом дает температуру процесса восстановления сульфата около  $160\text{--}130^\circ\text{C}$ . По геологическим же данным и результатам определения температуры декрепитации газовой—жидких включений отложение руды происходило при более высоких температурах, порядка  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ .

В-третьих, на обоих месторождениях не наблюдается обогащения сульфидов поздних стадий изотопом  $S^{34}$ . Напротив, отмечается противоположная тенденция.

Выявленные закономерности в распределении изотопов серы хорошо согласуются с представлениями о едином гомогенном, глубинном источнике серы руд и сульфатов на данных месторождениях. Ранний этап отложения сульфидов протекал в восстановительных условиях, поэтому основная масса пирита — наиболее раннего минерала — имеет изотопный состав, наиболее близко отвечающий составу серы глубинного источника. На поздних стадиях процесса, когда отлагались пре-

Таблица 80. Вариации изотопного состава серы (величины  $\delta S^{34}$ , в ‰) в сульфидах Левихинского медноколчеданного и Алексеевского меднорудного месторождений

Месторождение	Пирит		Халькопирит		Сфалерит	
	от	до	от	до	от	до
Левиха	-2,8*	+1,6	-3,1	+0,2	-1,7	0,0
		+0,1		-1,2		-0,9
Алексеевское	-0,6	+0,8	-2,3	0,0	-3,2	-0,8
		+0,2		-0,7		-2,2

\* Ссылки на литературный источник см. в тексте.

Таблица 81. Разница в изотопном составе серы (величины  $\delta S^{34}$ , в ‰) ассоциирующих сульфидов Алексеевского месторождения

№ п./п.	Пирит-халькопирит	Пирит-сфалерит
1	1,2	-
2	1,6	-
3	0,8	-
4	1,1	-
5	0,9	2,7
6	2,0	-
7	-	3,0
8	-	1,5
9	-	3,2
Среднее	1,2	2,6

Таблица 82. Изотопный состав серы ( $\delta S^{34}$ , в ‰) сульфатов и ассоциирующих с ними сульфидов на Алексеевском и Левихинском месторождениях

Месторождение	Сульфат		Пирит		Фактор разделения	
	от	до	от	до	от	до
Левиха	-2,0	+0,4	+14,7	+17,7	1,0163	1,0178
		-0,8		+16,3		1,0171
Алексеевское	-0,6	+0,6	+12,3	+16,6	1,013	1,016
		+0,1		+14,3		1,0146

мущественно сульфиды меди и цинка и небольшая часть пирита, по-видимому, произошло изменение окислительно-восстановительных условий и образовались окисленные соединения серы. В результате изотопно-обменных реакций последние обогатились изотопом  $S^{32}$ . Благодаря этому сульфиды поздних стадий, ассоциирующие с ангидритами, оказались несколько обогащены этим изотопом по сравнению с пиритом ранней генерации.

Предполагая, что процесс образования окисленной серы из сульфидной ее формы происходил при равновесных условиях, можно сопоставить наблюдаемые коэффициенты разделения изотопов серы для сульфид-сульфатных пар с теоретически рассчитанными (Sakai, 1968) и оценить температуру этого процесса. Такое сопоставление для пары пирит-ангидрит на Левихинском месторождении дает температуру порядка  $400^{\circ}\text{C}$ , а на Алексеевском -  $450^{\circ}\text{C}$ . "Изотопные" температуры несколько завышены по сравнению с температурами, полученными другими мето-

дами. Это, вероятно, объясняется тем, что образование окисленного иона серы происходило при более высоких температурах, чем отложение минералов. Интересен тот факт, что и по геологическим данным руды Алексеевского месторождения более высокотемпературные, чем левихинские.

Присутствие сульфатов вместе с сульфидами наблюдается не только в месторождениях сульфидных руд. Такие ассоциации отмечаются и в более высокотемпературных образованиях, таких как карбонатиты. Как было показано Л. Н. Гриненко, В. А. Кононовой и В. А. Гриненко (1970), сульфиды карбонатитов Кольско-Карельской, Восточно-Саянской, Сетте-Дебанской и Уральской провинций близки по изотопному составу серы и незначительно отличаются от метеоритного уровня в сторону обогащения легким изотопом  $S^{32}$ , причем большее содержание этого изотопа характерно для сульфидов более поздних стадий минералообразования. Бариты, ассоциирующие с такими сульфидами, показывают значения  $\delta S^{34}$  около  $+8^{\circ}/\text{оо}$ . Авторы сделали вывод, что бариты возникли при частичном окислении сульфидной серы. К аналогичному выводу относительно происхождения сульфид-сульфатных ассоциаций в карбонатитах Маунтин-Пасс (Калифорния) пришли Митчелл и Кроуз (Mitchell, Krouse, 1971). Как показали их данные, галениты, присутствующие в карбонатитах в небольшом количестве, были обогащены изотопом  $S^{32}$  по  $18,6^{\circ}/\text{оо}$ , а в баритах, количество которых составляет от 5 до  $15^{\circ}/\text{оо}$ , значения  $\delta S^{34}$  варьировали от  $+1,3$  до  $+7,2^{\circ}/\text{оо}$ . Как видно из этих данных, средний изотопный состав серы в карбонатитах близок к метеоритному уровню. Но поскольку в окисленную форму перешла большая часть первоначальной сульфидной серы, то бариты по изотопному составу оказались близкими к метеоритному значению, тогда как сульфиды сильно обогатились легким изотопом. Большое фракционирование изотопов в сульфид-сульфатных ассоциациях Маунтин-Пасс обусловлено низкой температурой (меньше  $200^{\circ}\text{C}$ ) их образования.

Приведенные примеры показывают возможность образования сульфатов рудных месторождений из разных источников серы. Поэтому для выяснения природы сульфид-сульфатных ассоциаций в каждом конкретном случае необходимы детальные исследования.

#### Поведение изотопов серы в процессе метаморфизма

Вопрос об изотопных эффектах серы при метаморфизме следует рассматривать в двух аспектах: 1) характер и степень разделения изотопов при частичном разложении сульфидов и выносе серы метаморфизирующими растворами и 2) перераспределение изотопов между ассоциирующими сульфидами при их перекристаллизации и переотложении. К решению этого вопроса нужно подходить, сочетая изучение распределения изотопов в природных объектах с результатами экспериментальных лабораторных исследований.

Недостаточное внимание к экспериментальным данным, а сначала и полное их отсутствие привело к тому, что наблюдаемые изотопные отношения серы в метаморфизованных породах и рудах интерпретируются противоречиво. Основываясь на общем положении, что молекулы с легким изотопом более подвижны, некоторые исследователи считают естественным предположение о выносе при метаморфизме серы, несколько обогащенной изотопом  $S^{32}$ , по сравнению с серой сульфидов, подвергшихся преобразованиям (Wanless et al., 1960; Dechow, Jensen, 1965; Йенсен, 1970). Именно так объясняет Дженсен распределение изотопов в сульфидной жиле на контакте с пострудной риолитовой дайкой на руднике Леонард месторождения Бьют в штате Монтана (Йенсен, 1970). Предполагается, что разогрев, вызванный внедрением дайки, привел к перемещению небольших по размерам ионов меди и железа сквозь сульфидную матрицу, образованную ионами серы с большим радиусом, в результате чего первичные сульфиды — пирит и халькозин — превратились в халькопирит и борнит. Один из двух образцов халькопирита на контакте с дайкой показал обогащение изотопом  $S^{32}$  на  $1^{\circ}/\text{оо}$  по сравнению с пиритом и халькозином. Автор, однако, признает, что для обоснования положения о предпочтительном выносе легкого изотопа серы при метаморфизме анализов в данном случае явно недостаточно.

Ванлесс и др. (Wanless et al., 1960) широко привлекают процессы метаморфизма для объяснения соотношений изотопов серы в породах и рудах района Йеллоунайф в Канаде. Повышение содержания изотопа  $S^{32}$  по мере удаления от контакта с интрузивом в ряду: гранодиорит – порода амфиболитовой фации метаморфизма – порода эпидот–амфиболитовой фации, по их мнению, обусловлено предпочтительной диффузией легкого изотопа из высокотемпературных зон. Этот же процесс ответствен и за слабое обогащение изотопом  $S^{34}$  пирита на контакте с диабазовой дайкой по сравнению с сульфидами, удаленными от нее. В выводах названных авторов, однако, обнаруживается ряд противоречий. Так, неубедительно положение, что более высокое содержание изотопа  $S^{34}$  в сульфидах из золото–кварцевых жил по сравнению с сульфидами во вмещающих породах связано с тем, что тяжелый изотоп накапливался в зонах интенсивного химического изменения, а изотоп  $S^{32}$  диффундировал в боковые породы. Так как авторы полагают, что рудные тела образовались путем диффузии компонентов из вмещающих пород, следовало бы ожидать противоположного распределения изотопов серы в породах и рудах. Добавим также, что вывод о преимущественной миграции легкого изотопа здесь сделан на основании единичных анализов проб, которые представляли суммарную серу всех сульфидов. Предпочтительным выносом легкого изотопа объясняют также и факт прогрессивного обогащения им пиритизированных вулканических пород по мере удаления от зоны трещиноватости, где отложились однородные по составу серы руды в районе Тинтик, штат Юта. Разница в изотопных отношениях здесь достигала 14‰ (Ames, 1962). Предположено, что подобное распределение изотопов серы связано с диффузией сероводорода в плотных породах. Однако для данного случая не исключено и другое объяснение: в породах мог присутствовать биогенный пирит, который вблизи трещин “загрязнялся” серой рудоносных растворов.

Рассмотренные выше примеры, как видно, не позволяют сделать однозначных выводов о поведении изотопов серы при метаморфизме не только из-за ограниченности фактических данных, но в большей мере потому, что природные отношения изотопов серы не интерпретировались на основе реакций, которые могут протекать при перекристаллизации, переотложении и выносе рудного вещества и связанном с ними разделении изотопов серы. Для получения достоверных сведений о фракционировании изотопов серы при метаморфизме важно знать изотопный эффект при отделении серы в результате частичного разложения или растворения сульфидов.

В главе I приведены результаты экспериментов по фракционированию изотопов серы при частичном разложении сульфидов в присутствии паров воды и при неполном связывании сероводорода в высокотемпературной реакции взаимодействия с закисью железа. Полученные данные позволяют утверждать, что во всех этих реакциях, которые возможны при метаморфизме пород и руд, в газовую фазу переходит сера, несколько обогащенная изотопом  $S^{34}$ .

Недавно нами совместно с С. Козеренко была проведена экспериментальная работа по выяснению температурной зависимости разделения изотопов серы при образовании пирита и пирротина в кислом сероводородном растворе. При температурах выше 100°C, как оказалось, сероводород имеет несколько повышенное содержание изотопа  $S^{34}$  по сравнению с пиритом и пирротинном. Таким образом, проведенные эксперименты показали, что при частичном разложении сульфидов при высокой температуре, отделяемая от них сера всегда обогащена тяжелым изотопом  $S^{34}$  (даже до 4‰), независимо от того, происходит ли такое отделение в виде сероводорода в газовой фазе или в растворе.

Установленные эмпирические закономерности, по нашему мнению, применимы к природным системам. Если при метаморфизме пород и руд, например, происходит заметный вынос серы, остаточные сульфиды должны иметь меньшее содержание изотопа  $S^{34}$  по сравнению с аналогичными минералами, не подвергшимися метаморфическому преобразованию, а частично вынесенная сера должна быть обогащена тяжелым изотопом по сравнению с последними. Следует учитывать, что изотопный состав серы сульфидов, образующихся из метаморфизующих растворов, определяется не только изотопным составом суммарной серы его, но и окислительно–восстановительными параметрами раствора. Если в растворе присутствует преимущественно сероводород, изотопный состав серы сульфидов не будет замет-

но отличаться (более чем на 2–3‰) от состава суммарной серы. При значительной доли окисленных соединений серы в растворе, переотложенные сульфиды могут даже показывать меньшее содержание изотопа  $S^{34}$ , чем разлагаемые.

Выводы, сделанные на основании экспериментальных данных подтверждаются наблюдениями на геологических объектах. Согласно исследованиям Тода с соавторами (Thode et al., 1961), а также Смитрингейла и Дженсена (Smitheringale, Jensen, 1963), сульфиды, образующиеся на поздних стадиях магматической кристаллизации имеют большее содержание изотопа  $S^{34}$ . Это может свидетельствовать о преимущественном накоплении тяжелого изотопа в расплаве или флюиде по сравнению с консолидированным веществом.

Фракционирование изотопов серы в процессе регионального метаморфизма было рассмотрено на примере пород Северного Приладожья (Гриненко и др., 1973). В этом районе наблюдается хорошо выраженная зональность с постепенным переходом от фаций зеленых сланцев к гранулитовой фации и зоне ультраметаморфизма и гранитизации. Распределение содержаний и изотопного состава серы, а также летучих в породах, подвергшихся разной степени метаморфическим преобразованиям, показано на рис. 60. Как видно из приведенных данных, как в сланцах, так и в породе в целом количество общей серы уменьшается с увеличением степени метаморфизма пород. Параллельно происходит и изменение изотопного состава серы, выражающееся в уменьшении содержания тяжелого изотопа от низших стадий метаморфизма пород к высшим. Следует отметить также, что изменения содержания серы и ее изотопного состава хорошо коррелируют с содержанием летучих. Поскольку процесс регионального метаморфизма связывают с действием метаморфизирующих растворов (Судовиков, 1964), логично считать, что изменения содержаний и изотопного состава серы обусловлены реакциями, протекающими при взаимодействии соединений серы с летучими компонентами, в основном с  $H_2O$  и  $CO_2$ . Отсюда следует, что при таких взаимодействиях с летучими из пород удаляется сера, несколько обогащенная изотопом  $S^{34}$ .

Недавно была выявлена определенная зональность в распределении изотопов серы в сульфидах метаморфизованных месторождений Карелии (Гриненко и др., 1971). Здесь при переходе от центральным к краевым участкам сульфидных залежей увеличивается содержание пирротина в рудах и в том же направлении наблюдается уменьшение величин  $\delta S^{34}$  как в пирите, так и в пирротине. Сульфиды из прожилков в удалении от рудных тел, как правило, имели повышенное содержание изотопа  $S^{34}$  (рис. 61). Выявленная изотопная зональность хорошо согласуется с представлением о частичном выносе серы при воздействии на пиритовые руды водных флюидов на заключительных стадиях регионального метаморфизма.

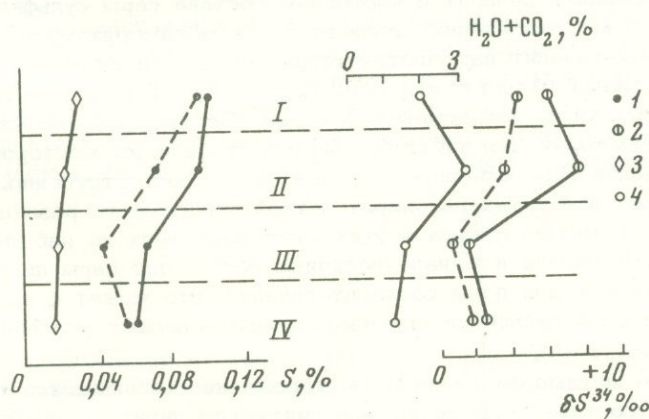


Рис. 60. Изменение содержаний и изотопного состава серы, а также количества летучих в зависимости от степени метаморфизма пород Северного Приладожья (Гриненко и др., 1973)

I — изограда граната; II — изограда силлиманита; III — граница появления мигматитов; IV — зона ультраметаморфизма; 1 — общая сера; 2 — пиритная сера; 3 — сульфатная сера; 4 —  $H_2O + CO_2$ . Сплошной линией обозначена совокупность всех пород, штриховой — сланцы

Как показали минералогические и изотопные исследования, не все руды в одинаковой степени подверглись метаморфическим преобразованиям. Процесс разложения сульфидов легче всего осуществлялся в краевых участках рудных тел, вследствие чего в висячем и лежащем боках их и в местах выклинивания пирит превратился в пирротин. При этом происходил вынос серы в виде сероводорода, обогащенного изотопом  $S^{34}$ , что привело к образованию в краевых участках залежей изотопно легких пирротинов и пиритов. Вынесенная сера фиксировалась в виде прожилков сульфидов на некотором удалении от рудных линз. Таким образом, как экспериментальные данные, так и природные наблюдения по распределению изотопов в породах и рудах, подвергшихся метаморфизму с частичным выносом серы, свидетельствуют о накоплении изотопа  $S^{34}$  в более подвижных соединениях, вследствие чего метаморфизованные руды и породы несколько обедняются этим изотопом.

Для более полного понимания поведения изотопов серы при метаморфизме важно знать также, происходит ли перераспределение изотопов серы между сульфидами разного минерального вида в метаморфизованных рудах.

Термодинамические расчеты Сакаи (Sakai, 1968) и Бачински (Bachinski, 1969) показали, что разные по составу сульфиды несколько отличаются по энергии связи. Следовательно, при равновесной кристаллизации из одного и того же раствора они должны различаться по изотопному составу серы. Изотопный эффект зависит не только от минерального вида сульфида, но и от температуры. Теоретические расчеты дают следующий ряд минералов по мере уменьшения величины  $\delta S^{34}$ : пирит, сфалерит, пирротин, халькопирит, галенит, ковеллин, халькозин. Температурная зависимость изотопного эффекта для ряда пар сульфидов показана на рис. 7.

Экспериментальные исследования, выполненные с синтезированными сульфидами, подтвердили наличие изотопных эффектов, предсказанных теорией. Наибольшая разница в изотопном составе серы наблюдается между галенитом и пиритом. Несмотря на то, что величины констант изотопного равновесия для сульфидов меньше, чем для минералов, содержащих кислород, они, однако, позволяют оценить температуру отложения сульфидов. Судя по результатам экспериментальных работ, изотопный обмен, приводящий к установлению изотопных равновесий между искусственно приготовленными сульфидами в присутствии самородной серы или в сероводородном растворе идет очень быстро даже при невысоких температурах, порядка 150–200°C. С другой стороны, природный пирит, как показали эксперименты, устойчив к изотопному обмену с сероводородом при температурах 200–300°C (Виноградов, Гриненко, 1964). Очевидно, что для того, чтобы оценить возможность установления изотопного равновесия между различными сульфидами в метаморфизованных рудах, следует сравнить разницу в изотопном составе серы сульфидов разного минерального вида в месторождениях, подвергшихся метаморфизму в разной степени. Для пары сфалерит–галенит намечается тенденция зависимости величины  $\delta S^{34}$  от степени метаморфизма (Anger et al., 1966; Rafter, 1962; Tatsumi, 1965). Так, в месторождении Брокен Хилл, находящемся в сильно метаморфизованных породах, величина  $\delta S^{34}$  равна +0,83 ‰, а в слабо метаморфизованных месторождениях Японии и месторождении Раммельсберг +2,4 и +1,5 ‰ соответственно. Однако для пар пирит–сфалерит и пирит–халькопирит четкой зависимости разницы изотопного состава от степени метаморфизма в этих месторождениях не наблюдалось. Только в месторождении Брунsvик в Канаде величина  $\delta S^{34}$  для пары пирит–сфалерит соответствует таковой для пары сфалерит–галенит, что может свидетельствовать о кристаллизации всех сульфидов при изотопно–равновесных условиях (Crocet, Lusk, 1968; Tatsumi, 1965).

В ряде сильно метаморфизованных месторождений наблюдаются большие вариации в изотопном составе серы тесно ассоциирующих пиритов, различающихся по морфологии выделения (Гриненко и др., 1971). Эти факты указывают, что пирит не претерпел преобразований, которые бы могли привести к усреднению изотопного состава серы смежных зерен этого минерала. Нам представляется, что термальный метаморфизм сам по себе не приводит к перераспределению изотопов серы между сульфидными минералами. Если бы это имело место, то месторождения, в разной степени метаморфизованные, имели бы одинаковую разницу в сос-

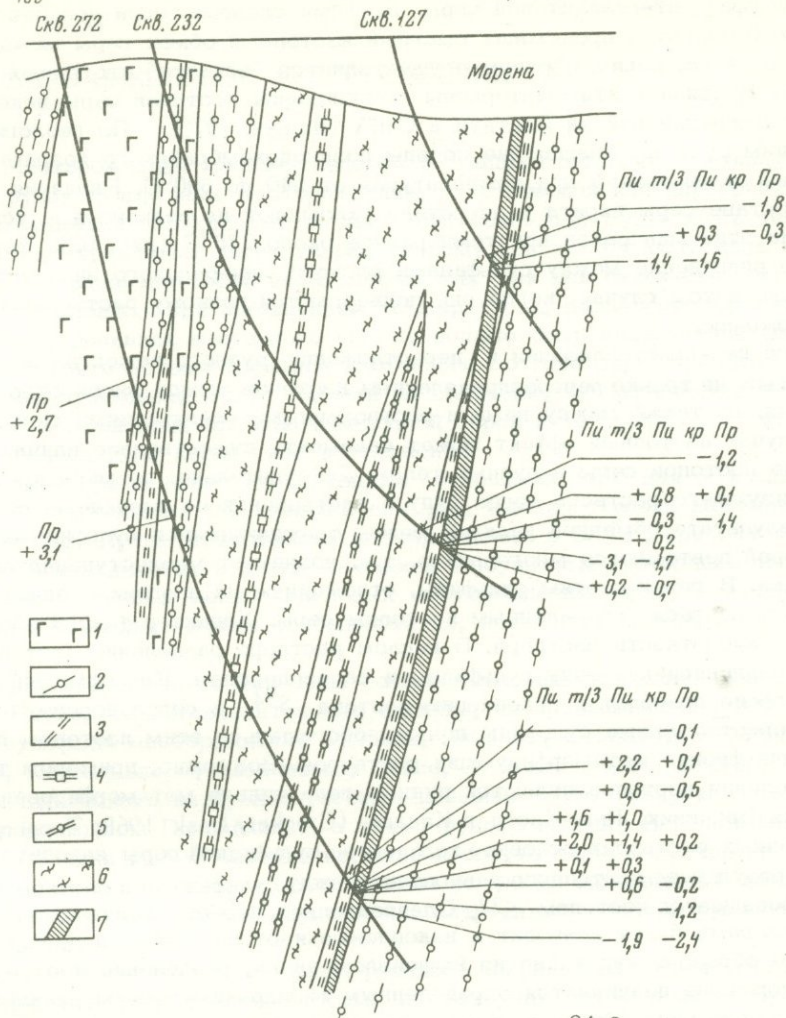
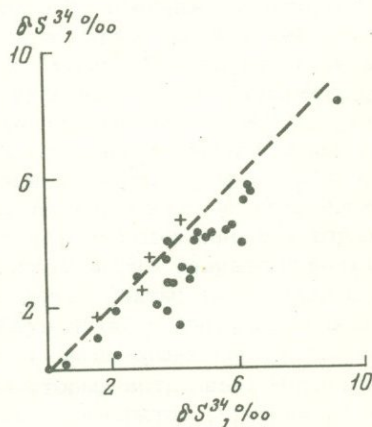


Рис. 61. Распределение изотопных отношений серы ( $\delta S^{34}, ‰$ ) по разрезу аномалии 6-7 Парандовского месторождения

1 - диабазы; 2 - кварц-плагиоклаз-хлоритовые сланцы с порфиробластами роговой обманки; 3 - кварц-плагиоклаз-биотитовые сланцы; 4 - кварц-плагиоклаз-биотитовые сланцы с порфиробластами карбоната; 5 - кварц-плагиоклаз-биотитовые сланцы с порфиробластами роговой обманки и граната; 6 - хлорит-талковые и карбонат-хлорит-талковые сланцы; 7 - пиритовые руды. Минералы: Пи т/з - пирит тонкозернистый, Пи кр - пирит кристаллический, Пр - пирротин

Рис. 62. Фракционирование изотопов серы в парах пирротин-пирит и пирротин-халькопирит (Mauger, 1972)

Пирит-пирротинные пары обозначены кружками, халькопирит-пирротинные - крестиками. По оси ординат отложены значения  $\delta S^{34}$  пирротина, по оси абсцисс - пирита и халькопирита



таве серы сфалерит-галенитовой пары. Другими словами, если под действием повышенных температур происходит быстрый изотопный обмен серы между сульфидами, то не ясно, каким образом осуществляется "закалка" изотопных отношений последних. В связи с этим интересны исследования изотопов серы некоторых медных месторождений района Дактаун в США (Mauger, 1972). По геологическим наблюдениям руды и вмещающие породы позднедокембрийского возраста испытали сильный метаморфизм при температурах от 540 до 690°C. Различия же в изотопном составе серы пирита и пирротина указывают на равновесные условия кристаллизации этих минералов при температуре около 275°C (рис. 62). Вероятно, изотопное равновесие между сульфидами разного минерального вида устанавливается только в том случае, когда они подвергаются полному растворению и повторному отложению.

Процесс перекристаллизации и переотложения рудного вещества должен сопровождаться не только перераспределением изотопов между вновь отложенными сульфидами, но также между ними и растворенными соединениями серы. В последнем случае изотопный эффект может оказывать существенное влияние на распределение изотопов серы в рудных телах. Действительно, по мере продвижения метаморфизующего раствора через руду и растворения ее разделение изотопов серы в результате обменной реакции между осаждающимися сульфидами и растворенной серой повторяются многократно, т.е. возникает многоступенчатая природная колонка. В связи с этим сульфиды, отложенные на поздних стадиях процесса, должны обогащаться определенным изотопом серы. Характер такого обогащения зависит от кислотности раствора. В кислом растворе разделение изотопов определяется равновесием между сульфидом и сероводородом. Как отмечалось выше, это равновесие приводит к накоплению изотопа  $S^{34}$  в сероводороде, поэтому поздние переотложенные сульфиды должны обогащаться этим изотопом по мере продвижения фронта метаморфизующих растворов. Возможно, примером такого перераспределения изотопов являются рудные тела сильно метаморфизованного месторождения Брунsvик, Нью-Кастл в Канаде (Crocket, Lusk 1968; Tupper, 1960).

В щелочных растворах основное количество сульфидной серы находится в виде ионов, и в результате изотопного равновесия между сульфидами и раствором сера последнего обогащается изотопом  $S^{32}$ . Следовательно, переотложение сульфидов щелочными растворами будет приводит к накоплению изотопа  $S^{32}$  в поздних сульфидах. Таким образом, как видно из вышеизложенного, разделение изотопов серы при метаморфизме подчиняется определенным физико-химическим реакциям и зависит от целого ряда факторов, таких как количество вынесенной серы при метаморфическом преобразовании рудного вещества, его интенсивности, состава метаморфизующих растворов, их кислотности и температуры. Поэтому достоверная интерпретация изотопных отношений серы в метаморфизованных породах и рудах возможна лишь при учете всех этих факторов на основе детальных изотопных и минералогических исследований.

## МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождения медно-никелевой формации составляют, пожалуй, единственную группу сульфидных месторождений, генетическая или парагенетическая связь с интрузивами для которых не вызывает сомнений. Руды здесь тесно ассоциируют с материнскими интрузивами, поэтому для них существовала меньшая вероятность загрязнения серой иных источников. Так как отложение сульфидов происходит в основном при повышенных температурах, разделение изотопов серы при возможных реакциях изотопного обмена должно быть незначительным. Благодаря этим обстоятельствам вариации изотопного состава серы сульфидов руды отдельных месторождений могут указать на специфику магматических источников, возможность ассимиляции магмой чужеродной серой и те преобразования, которым подвергалась руда после своего отложения.

В настоящее время известны изотопные отношения серы для большинства значительных месторождений медно-никелевых руд. Однако степень изученности их весьма различна. Лучше исследованы месторождения в СССР, где для отдельных объектов имеются десятки и сотни анализов. Результаты изотопного анализа серы сульфидов различных медно-никелевых месторождений наряду с данными, характеризующими геологические особенности их, приведены в табл. 83 и на рис. 63 и 64.

Как видно, изотопный состав серы большинства месторождений близок к составу серы метеоритов. Незначительные отличия, не превышающие  $\pm 3,0\%$ , показывают сульфиды месторождений Садбери, Инсизвы, Стиллоутера, Монче-Тундры, Каулы, Котсельваары, Каммикиви, Ловно, Аллареченского, Восток, рудопроявления Пелядкинского интрузива (северо-западная часть Сибирской платформы), Довырен в Восточном Прибайкалье, а также рудопроявлений Воронежского района. Эти месторождения имеют близкий изотопный состав серы, несмотря на то, что они различаются по возрасту, геологическим условиям залегания, морфологии и структуре рудных тел, химизму рудоносных интрузивов, степени рудоносности и ряду других особенностей.

Близость изотопного состава серы рудных минералов различных месторождений подтверждает предположение о том, что источник рудоносных интрузий был генетически единым и находился, вероятнее всего, в верхней мантии, а физико-химические условия отложения руд в различных месторождениях были настолько сходными, что это не приводило к значительному направленному разделению изотопов серы при отделении рудного вещества от магмы.

Наибольшие отличия изотопного состава серы от метеоритного значения наблюдаются в молодых месторождениях. К этой группе относятся мезозойские месторождения на северо-западе Сибирской платформы в СССР и месторождение Инсизва в Южной Африке. Медно-никелевые месторождения на северо-западе Сибирской платформы существенно отличаются от других представителей аналогичной рудной формации высоким содержанием изотопа  $S^{34}$ , обогащение которым достигает  $8-12\%$ . Было высказано предположение, что магма при подъеме к поверхности ассимилировала значительное количество "тяжелой" сульфатной серы, которая внесла пай тяжелого изотопа  $S^{34}$  в серу сульфидов руды (Годлевский, Гриненко, 1963; Виноградов, Гриненко, 1964). Геологическое положение рудоносных интрузивов, которые проходили мощную толщу осадочных пород, где прослойки гипсов и ангидритов являются существенной составной частью разреза и прослеживаются, начиная с кембрия до верхнего девона включительно, не исключает такое предположение. На рис. 65 показано схематическое положение некоторых рудоносных интрузий Норильского района в стратиграфическом разрезе. О контаминации осадочными сульфатами свидетельствуют и другие факты: 1) близкий к метеоритному состав серы интрузии Пелядкинской (Курейский район), залегающей на самом низком уровне стратиграфического разреза вмещающих пород, где осадочные сульфаты не отмечаются; 2) наличие в некоторых интрузивах Норильского района перекристаллизованных ксенолитов осадочных ангидритов (Гриненко, Гри-

Таблица 83. Изотопный состав серы медно-никелевых месторождений и краткие геологические особенности их

Месторождение, рудопроявление	Геотектонические условия формирования	Материнский интрузив и возраст оруденения	Пределы вариаций $\delta S^{34}, \text{‰}$	Число случаев	Среднее $\delta S^{34}, \text{‰}$
Садбери	Месторождение Канадского щита, платформенного типа, синхронное с верхнепротерозойской складчатостью геосинклинали Пенакен	Норит-микропегматитовый дололит. Верхний протерозой	+0,2 - +2,5	20	+1,4
Стиллуотер, Канада	Переходная зона от миогеосинклинали к платформе	Дифференцированный габброидный массив. Верхний протерозой	0 - +1,2	5	+0,7
Довырен, Северное Прибайкалье	Рудопроявления, связанные с габбро-норит-гипербазитовыми интрузиями байкалит, приурочены к внутренней деформации байкальской складчатости	Дифференцированная или многофазная интрузия базит-гипербазитового состава. Верхний протерозой	-0,6 - +3,4	10	+1,8
Рудопроявления Воронежского района	Габбро-норит-гипербазитовая формация завершающих этапов орогенеза	Тела сложного многофазного строения, состоящие из перидотитов, габбро-норитов, габбро, диоритов и гранодиоритов. Возраст 1900-1780 млн. лет	-0,6 - +2,9	19	+1,0
Ловно	Месторождение Кольского полуострова, находится в пределах Сальвотундровского синклинория, сложенного архейскими породами гранулитовой формации	Нориты и габбро-нориты, отличающиеся обратной дифференциацией. Среднепротерозойская металлогеническая эпоха	-3,9 - 2,4	17	-2,4
Монче-Тундра, Кольский полуостров	Месторождение Балтийского щита, стадии образования древней платформенной структуры	Дифференцированная интрузия габбро-норита-перидотита. Архейско-протерозойская металлогеническая эпоха. 2600 млн. лет	+0,2 - +1,6	13	+0,7
Аллареченское,* Восток	Месторождения Балтийского щита среди архейских антиклинальных зон, образованных в период саамской складчатости	Абиссальные интрузии, по составу отвечающие гарцбургитам, со слабым проявлением дифференциации и незначительным развитием дунитов и пироксенитов. Архейско-нижнепротерозойская металлогеническая эпоха. 2500 млн. лет	+1,3 - +3,8 +1,0 - +2,9	22 15	+2,2 +1,9
Каула, Печенгский район	Месторождения Балтийского щита, приуроченные к Печенгскому синклинорию, одновременные с поздней фазой карельской складчатости.	Дифференцированная интрузия габбро-перидотитов (верлитов) Средний протерозой	-0,6 - +3,5	39	+1,0

Таблица 83 (продолжение)

Месторождение, рудопроявление	Геотектонические условия формирования	Материнский интрузив и возраст оруденения	Пределы вариаций $\delta S^{34}, \text{‰}$	Число случаев	Среднее $\delta S^{34}, \text{‰}$
Котсельваара	То же	То же	-1,7 - +0,3	8	-0,7
Каммикви	"	"	-0,5 - +1,9	9	+0,3
Ждановское	"	"	+3,0 - +5,1	18	+4,2
Инсизва, Южная Африка	Месторождение юго-восточной части Африканской платформы, связанное с трапповой формацией мезозоя	Дифференцированная интрузия габбро-норита. Нижняя юра	-2,9 - -2,5	6	-2,6
Норильск-1	Месторождения северозападной части Сибирской платформы, связанные с трапповой формацией мезозоя	Трапповые дифференцированные интрузии габбро-долерита. Нижний триас	+4,9 - +10,6	48	+8,2
Талнах	То же	То же	+2,7 - +16,3	126	+8,7
Октябрьское	"	"	+7,1 - +19,0	190	+11,4
Гора Черная	"	"	+6,4 - +11,8	9	+9,1
Имангда	"	"	+5,2 - +13,4	9	+10,8
Нижний-1	Курейский район	"	+9,1 - +13,3	8	+11,3
Деген	"	"	+6,8 - +13,3	13	+11,0
Мундуйская	"	"	+8,1 - +10,1	5	+9,0
Пелядкнская	"	"	+0,4 - +1,7	4	+1,2

\* Для месторождений Кольского полуострова не учтены значения  $\delta S^{34}$  сульфидов из вмещающих пород.

ненко, 1967); 3) особенности химизма интрузий норильского типа, свидетельствующие о несколько гибридном характере магмы, имеющей, в частности, повышенные содержания магния, хрома, никеля, серы и анортитовой извести по сравнению с распространенными на Сибирской платформе траппами (Годлевский, 1959).

А.П. Виноградов и Л.Н. Гриненко (1966) полагают, что обогащение изотопом  $S^{34}$  серы такой большой массы руды в данном случае нельзя объяснить изотопными обменными реакциями между сульфидной магматической серой и контаминированными сульфатами при высоких температурах, поскольку в непосредственной ассоциации с основной массой сульфидов не наблюдается значительных количеств сульфатов. Более логично полагать, что ассимилированная сульфатная сера была восстановлена в магме до сульфидной формы. В качестве восстановителей могли быть газообразные соединения ( $H_2S$ , CO, углеводороды), присутствующие в магме основного состава, а также углерод, заимствованный из угленосных и битуминозных осадочных пород, которые отмечаются в разрезе пород Норильского района.

Ангидриты из осадочных пластов верхнего девона, в породах которого залегают крупнейшие месторождения Норильского района, обогащены изотопом  $S^{34}$  до 14-23 ‰ (Гриненко, 1967; Горбачев, Гриненко, 1973). Более низкое содержание этого изотопа в сульфидах руды, в среднем до 8-12 ‰, указывает, что ассимилированная сера после восстановления смешалась с серой глубинной, которая имеет значение  $\delta S^{34}$ , близкое нулю. Расчеты, основанные на средних значениях изотопного состава серы сульфидов и эвалоритов, для различных интрузивов Норильского района дают от 30 до 50% контаминированной серы. По-видимому, процесс ассимиляции пород коры базальтоидной магмой имеет более широкое

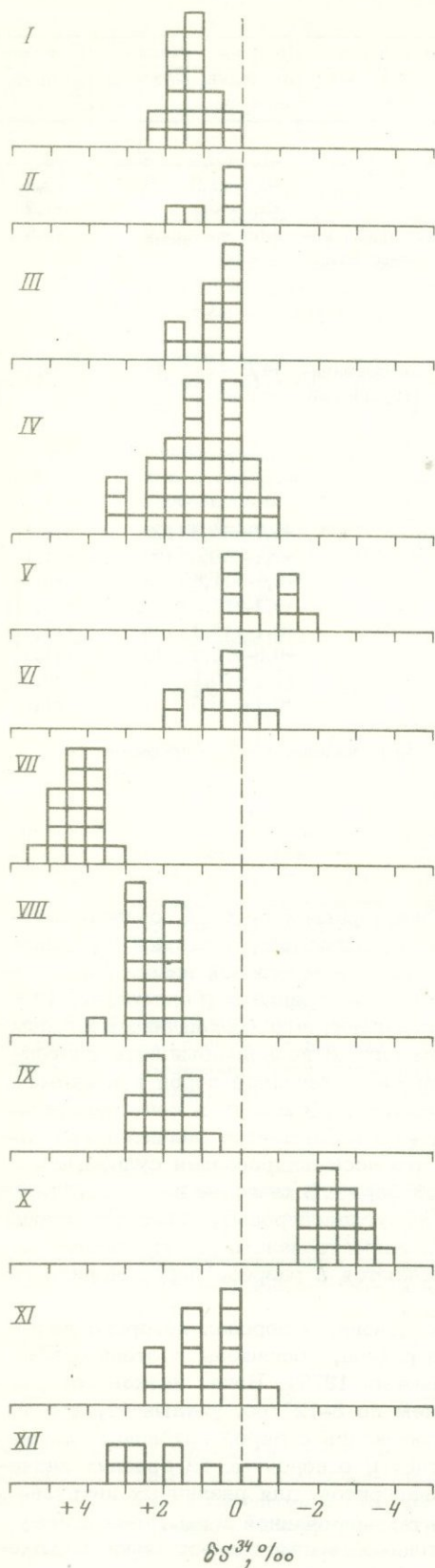


Рис. 63. Гистограммы распределения величин  $\delta S^{34}$  в сульфидах медно-никелевых месторождений

I – Садбери (Kulp et al., 1956; Jensen 1957; Thode et al., 1962); II – Стильюттер (Macnamara et al., 1952; Thode et al., 1962); III – Монче-Тундра (Гриненко и др., 1967); IV – Каула; V – Котсельвара; VI – Каммикиви; VII – Ждановское; VIII – Аллареченское; IX – Восток; X – Ловно (Гриненко и др., 1967 и данные Л.Н.Гриненко); XI – рудопроявления Воронежского района (данные Л.Н.Гриненко); XII – Довырен (Виноградов, Гриненко, 1964)

развитие, и норильские месторождения не являются единственным примером в этом отношении.

Ряд медно-никелевых месторождений, как видно из рис. 63, имеют сульфидную серу, отличающуюся по изотопному составу от метеоритной на 3–4‰. Однако только по средней величине  $\delta S^{34}$  нельзя однозначно ответить на вопрос, содержит ли руда контаминированную серу земной коры или же изменение изотопного состава произошло в результате эволюции магматического очага. Для древних месторождений нужно учитывать также возможность влияния на изотопный состав серы процессов метасорфизма. Для того, чтобы выяснить причину отличия состава сульфидной серы от метеоритного значения, необходимо проводить изучение не только сульфидов руды, но и вмещающих пород.

Для никелевого эруптива Садбери Тод и др. (Thode et al., 1962) отметили повышение содержания изотопа  $S^{34}$  от руды (+1,3) к нориту (+2,2), а затем через промежуточную зону (+2,3 и +3,1) к микропегматиту (+5,0 и 8,7‰). Авторы предположили, что изотопный эффект связан с кристаллизационной дифференциацией магмы, в результате чего изотоп  $S^{34}$  накапливался в более поздних дифференциатах.

Шима и др. (Shima et al., 1963), изучавшие медно-никелевое оруденение Инсизва, приуроченное к низам дифференцированной интрузии габбро-норита (нижнеюрский возраст), обнаружили повышение содержания изотопа  $\delta S^{34}$  от основания к вышележащим породам силла: значение  $\delta S^{34}$  для руды составляло в среднем 2,8‰,

пород основания  $2,0^{\circ}/\text{оо}$ , а в вышележащих породах до  $+3,2^{\circ}/\text{оо}$ . Такое распределение изотопов вызвано, по мнению авторов, оседанием сульфидов по мере кристаллизации на дно, тогда как летучие компоненты поднимались вверх.

На примере месторождений Кольского полуострова было рассмотрено влияние на изотопный состав серы сульфидов более поздних постмагматических процессов переотложения рудного вещества. Месторождения Печенгского рудного поля отличаются от месторождений подобного типа в других регионах мира интенсивным гидротермальным метаморфизмом пород и руд, особенно вблизи зон тектонических нарушений. Породы изменены при процессах серпентинизации, амфиболитизации, хлоритизации, оталькования, карбонатизации; руды испытали частичное переотложение с замещением силикатов сульфидами и сульфидов низкотемпературными гидротермальными минералами.

Сопоставление изотопного состава серы сульфидов отдельных рудных полей медно-никелевой минерализации, различающихся по степени и характеру гидротермального метаморфизма, показало, что не наблюдается четкой закономерной зависимости между величинами изотопных отношений серы и интенсивностью преобразования пород и руд. Так, сульфиды месторождения Монче-Тундра, где гидротермальные изменения пород и руд практически не проявлены, и сульфиды месторождений Каула, Котсельваара и Каммикиви, где последние широко развиты, близки по изотопному составу серы (рис. 63). В пределах Печенгского рудного поля сульфиды Ждановского месторождения, менее измененного гидротермальными процессами по сравнению с Каулой, Котсельваарой и Каммикиви, обогащены в среднем до  $4^{\circ}/\text{оо}$  изотопом  $S^{34}$  по сравнению с метеоритной серой, тогда как в последних обогащение не превышает  $1^{\circ}/\text{оо}$ . Месторождения Алареченского рудного поля, где гидротермальные преобразования проявлены в еще меньшей степени, чем на Ждановском, более близки по изотопному составу серы к рудам неметаморфизованного месторождения Монче-Тундра, чем последнее. Такой анализ подтверждает предположение, что изотопный состав серы Ждановского месторождения обусловлен контаминацией коровой серы, а не изменился под действием гидротермального метаморфизма (Гриненко и др., 1967).

Относительно узкий диапазон вариаций величин  $\delta S^{34}$  в месторождениях, где интенсивно проявились постмагматические изменения, свидетельствует об ограниченном фракционировании изотопов серы в них (не более  $2-3^{\circ}/\text{оо}$ ). Очевидно, переотложение сульфидов в этих месторождениях носило локальный характер; переотложенные сульфиды в основном отлагались на месте исходных, заимствуя их серу, существенного привноса и выноса которой в пределах никеленосных массивов не происходило.

Интересные результаты дало также изучение изотопного состава серы сульфидов Октябрьского месторождения на северо-западе Сибирской платформы, отдельные участки которого интенсивно изменены гидротермальными процессами (Горбачев, Гриненко, 1973). На этом месторождении, приуроченном к одной из ветвей Талнахского интрузива, процессы постмагматического метасоматоза и метаморфизма выражаются в образовании высокотемпературных магнезиальных, среднетемпературных известковых скарнов и низкотемпературных послескарновых метасоматитов, развитых как в экзоконтактных ореолах интрузива, так и в самом интрузиве, включая рудоносные горизонты и сульфидные жилы. Сульфиды в измененных породах как жильные, так и вкрапленные, в целом оставаясь по величине изотопного отношения близкими к сульфидам в неизменных участках интрузива, обнаружили тенденцию к более низкому, однако не более чем на  $2-3^{\circ}/\text{оо}$ , содержанию изотопа  $S^{34}$  по сравнению с последними. Распределение изотопных отношений серы в сульфидах и сульфатах Октябрьского месторождения показано на рис. 66

При постмагматических процессах преобразования сульфидов мог происходить некоторый вынос с газообразными продуктами изотопа  $S^{34}$ , поэтому остаточные сульфиды показывают меньшие значения  $\delta S^{34}$ . Преобразование рудного вещества в условиях высоких степеней регионального метаморфизма как будто бы более существенно влияет на величину соотношения изотопов серы руды.

Как видно из рис. 63, сульфиды месторождения Ловно в отличие от других медно-никелевых месторождений докембрийского возраста имеют повышенное содер-

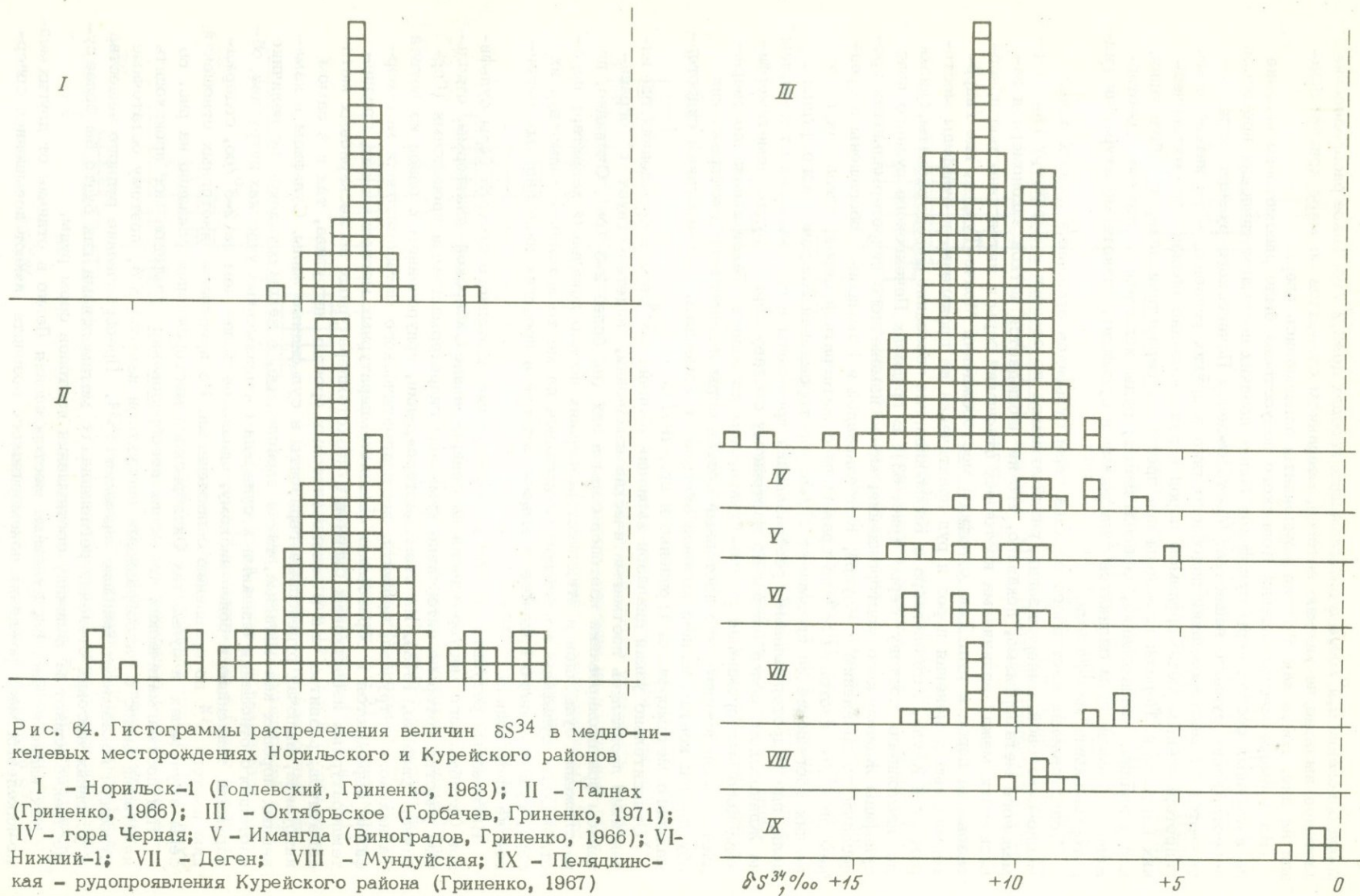


Рис. 64. Гистограммы распределения величин  $\delta S^{34}$  в медно-никелевых месторождениях Норильского и Курейского районов

I - Норильск-1 (Годлевский, Гриненко, 1963); II - Талнах (Гриненко, 1966); III - Октябрьское (Горбачев, Гриненко, 1971); IV - гора Черная; V - Имангда (Виноградов, Гриненко, 1966); VI - Нижний-1; VII - Деген; VIII - Мундуйская; IX - Пелядкинская - рудопоявления Курейского района (Гриненко, 1967)

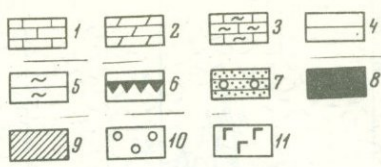
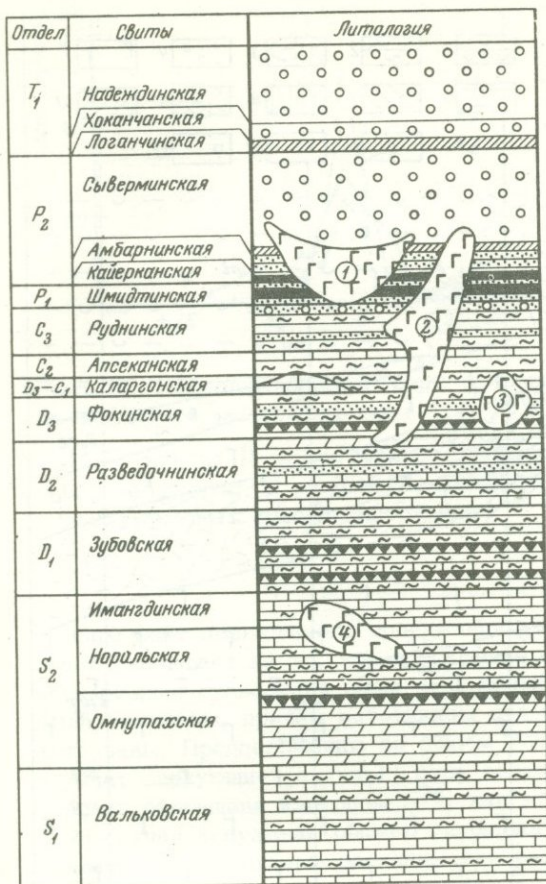


Рис. 65. Схематическое положение рудоносных интрузий Норильского района в стратиграфическом разрезе (Виноградов, Гриненко, 1964)

1 - известняки; 2 - доломитовые породы; 3 - мергели; 4 - глинистые сланцы; 5 - аргиллиты; 6 - гипс-ангидритовые породы; 7 - песчаники; 8 - угольные пласты; 9 - туфы и туффиты; 10 - порфириновые и витрофировые базальты; 11 - габбро-диабазовые интрузивы; цифры в кружках: 1 - Норильск-1, 2 - Талнах, 3 - гора Черная, 4 - Имангда

жание легкого изотопа  $S^{32}$  по сравнению с метеоритной серой. Никеленосный норитовый массив находится среди архейских пород гранулитовой фации регионального метаморфизма. (Козлов, 1960). Допускается даже, что руды месторождения Ловно при метаморфизме были полностью переотложены в пределах норитового массива. Изотопные отношения серы, наблюдаемые в рудах этого месторождения, не исключают такую возможность. Поскольку здесь не отмечается сульфидов, обогащенных изотопом  $S^{34}$ , можно предположить, что сульфиды руды обогатились изотопом  $S^{32}$  в процессе переотложения за счет того, что тяжелый изотоп был преимущественно вынесен с флюидами за пределы некиеленосного массива. Следует отметить, что это предположение нуждается в дальнейшем уточнении. Однако подтверждается не только экспериментальными данными по разделению изотопов серы при реакциях, возможных в условиях метаморфизма, но также наблюдениями по распределению изотопов серы в природных объектах, в частности, в древних метаморфизованных месторождениях Карелии (Гриненко и др., 1971).

Детальные исследования изотопных отношений серы отдельных медно-никелевых месторождений позволяют высказать некоторые соображения относительно природы рудообразующего вещества, времени и механизма его отделения. Как известно, генезис руд подобного типа трактуется с точки зрения различных гипотез: ликвационно-магматической, гидротермальной и автотермальной (Годлевский, 1968). Однако все гипотезы исходят из того, что источником медно-никелевой минерализации были или сами основные интрузивы, к которым приурочено оруденение, или существовал какой-то общий источник тех и других.

Рассмотрим вопросы формирования руд на примере молодых месторождений Сибирской платформы, которые не подверглись существенному гидротермальному и региональному метаморфизму. Какому же способу отложения руд наиболее соответствуют особенности изотопного состава серы рудоносных интрузивов Норильского района?

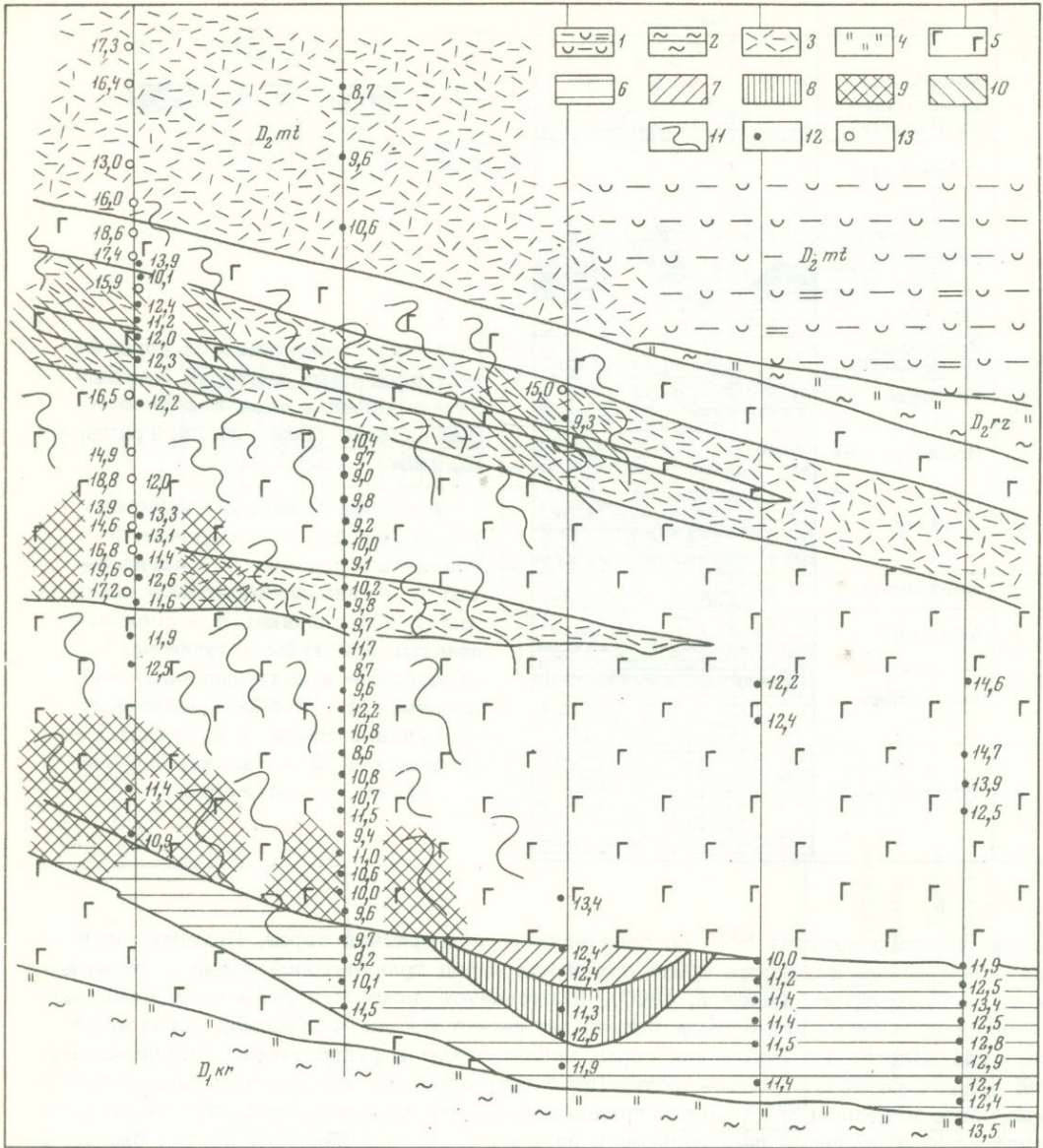


Рис. 66. Распределение изотопных отношений серы сульфидов и сульфатов по схематическому разрезу Октябрьского месторождения

1 - ангидриты, доломиты, мергели мантуровской свиты ( $D_2 mt$ ); 2 - пестроцветные аргиллиты разведоченской свиты и курейской ( $D_2 r z$ ,  $D_1 kr$ ); 3 - пироксеновые, ангидрит-пироксеновые роговики и метасоматиты; 4 - адинолы, спилзиты, кварц-хлоритовые породы; 5 - габбро-долериты рудоносного интрузива; сплошные руды: 6 - пирротиновые, 7 - халькопиритовые, 8 - кубанитовые, 9 - прожилковые руды; 10 - вкрапленные, прожилково-вкрапленные и брекчиевые руды верхнего экзо- и эндоконтактов интрузива; 11 - интенсивно измененный (западный) участок месторождения; изотопный состав серы: 12 - сульфидов, 13 - сульфатов

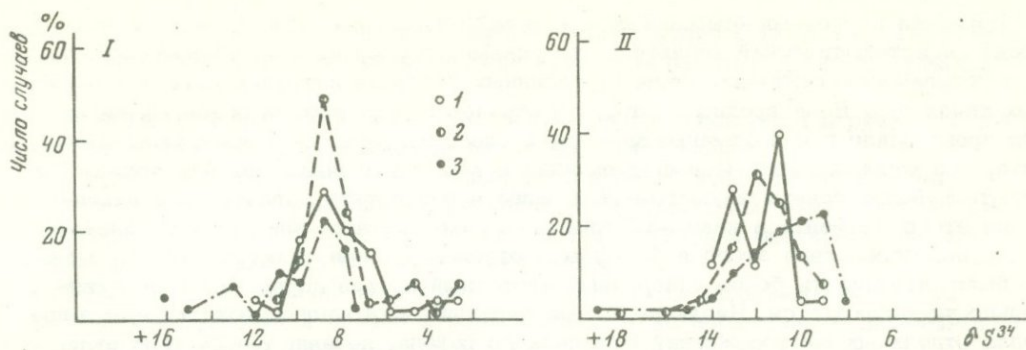


Рис. 67. Изотопный состав серы сульфидов различных типов руд Талнахского и Октябрьского месторождений

I - Талнах; II - Октябрьское месторождение. 1 - сульфиды из вкраплений в габбро-долерите; 2 - сульфиды жильных руд; 3 - сульфиды из вкрапленности в экзоконтактовых ореолах интрузива

Сам факт повышенного содержания изотопа  $S^{34}$  в сульфидах руды здесь несомненно указывает на то, что обогащение тяжелым изотопом произошло за счет ассимиляции сульфатной серы независимо от того, при каком процессе сульфиды были отложены, причем источником сульфидного оруденения были сами основные интрузивы. Предположению об общем глубинном источнике руд и интрузивов противоречат следующие факты: 1) сера подкорового источника не может быть в такой степени обогащена изотопом  $S^{34}$ , как это наблюдается в норильских сульфидах; 2) в случае допущения общего глубинного источника интрузивов и руд трудно предположить, чтобы рудные расплавы или растворы были бы в состоянии ассимилировать достаточное количество сульфатов, а главное, восстановить их до сульфидной формы.

Некоторые исследователи полагают, что добавочное обогащение серой никеленосной магмы происходит в основном за счет извлечения ее из вмещающих пород на месте современного залегания интрузивов при так называемой сульфуризации (Cheney, Lange, 1967). Отсутствие существенных различий в изотопном составе серы главных типов руд из различных участков интрузивов в Норильском районе, включая и основную массу сульфидов в экзоконтактовых ореолах, противоречит предположению о поступлении в интрузив серы из пород на месте современного залегания, а свидетельствует в пользу преимущественной ассимиляции ее на путях подъема или в какой-то промежуточной камере.

Сравнительно однородный изотопный состав серы в месторождениях северо-западной части Сибирской платформы указывает на достаточно высокую степень гомогенизации серы, которая могла осуществляться лишь в самой рудоносной магме, впоследствии отделившей рудное вещество.

Наибольшей степенью гомогенизации изотопов серы отличаются сульфиды жильных руд. Как видно из рис. 67, диапазон значений  $\delta S^{34}$  для сульфидных жил Талнахского и Октябрьского месторождений не превышает 4 ‰. Сульфиды из вкрапленности в породах интрузива по величине отношения  $S^{32}/S^{34}$  близки к сульфидам жил, но имеют несколько большие пределы вариаций, до 10 ‰. Наиболее однородный изотопный состав серы показали сульфиды из внутренних дифференциатов интрузивов: оливиновых, пикритовых и такситовых габбро-долеритов. В краевых участках и контактовых горизонтах интрузивов диапазон вариаций  $\delta S^{34}$  шире, что обусловлено, по-видимому, большей возможностью загрязнения серой боковых пород и худшими условиями ее гомогенизации. Сходство изотопного состава серы сульфидов главных типов руд, особенно четко проявленное в сульфидах из вкрапленников в породах интрузива и жильных руд, свидетельствует о едином источнике серы рудообразующего вещества и сходном физико-химическом процессе образования руд.

Вариации изотопных отношений серы в месторождениях Норильского района носят несистематический характер, что указывает скорее на несколько различные условия гомогенизации серы в различных участках интрузивов, чем в различных типах руд. Если предположить, что образование сульфидов основных типов руд происходило при постмагматических процессах, тогда следовало бы допустить, что коровая сера, ассимилированная и восстановленная магмой, должна бы испытать более совершенную гомогенизацию в результате извлечения и накопления этого элемента в каком-то флюидно-жидком остатке или гидротермальном растворе. Вследствие этого в сульфидах, отложенных при таких процессах, можно было бы ожидать более однородный изотопный состав серы, чем в действительности наблюдается. Незакономерные вариации изотопного состава серы в пределах отдельных месторождений Норильского района, независимо от типа руд, противоречат допущению об образовании основной массы сульфидов при постмагматических процессах. Распределение же изотопов серы в месторождениях этого региона наиболее соответствует гипотезе образования руд при ликвации магмы на силикатный и сульфидный расплавы и формировании жил и части сульфидной вкрапленности во вмещающих породах путем выжимания незастывших шлировых обособлений сульфидов в магме (Годлевский, 1959).

О качественно ином состоянии рудообразующего вещества в медно-никелевых месторождениях, по сравнению с гидротермальными, свидетельствуют и другие факты. Так, несмотря на то, что в первых формировании сингенетических и эпигенетических руд было существенно отделено во времени периодом брекчирования, а иногда внедрением даек, не наблюдается характерных различий в составе серы и тех и других — соотношение изотопов серы сингенетической вкрапленности в материнском интрузиве практически не отличается от такового для сульфидов жильных руд и основной массы сульфидной вкрапленности во вмещающих породах. Таким образом, в ходе длительного развития рудного процесса, сформировавшего основные типы медно-никелевых руд, не происходило направленного разделения изотопов серы. В гидротермальных месторождениях сульфидов длительный процесс рудоотложения сопровождается направленным фракционированием изотопов серы, выражающимся в том, что сульфиды поздних стадий минерализации обогащаются или изотопом  $S^{34}$ , или изотопом  $S^{32}$  (Петровская и др., 1958; Гриненко и др., 1969).

В медно-никелевых месторождениях сульфиды в экзоконтактных ореолах дают значительно большие вариации изотопов серы, чем сульфиды сингенетических и жильных руд, причем они нередко обогащены изотопом  $S^{34}$  по сравнению с последними. Так, например, значения  $\delta S^{34}$  для пиритов из скарнов пироксен-везувиянового состава по базальту на Талнахском месторождении на 3 и даже 6‰ выше средней величины  $\delta S^{34}$  для сульфидов основных типов руд (Гриненко, 1966). Более высокое содержание изотопа  $S^{34}$  по сравнению с жильными и вкрапленными в интрузиве рудами отмечено и в экзоконтактных халькопирит-миллеритовых рудах месторождения Норильск-1 (Годлевский, Гриненко, 1963). Аналогичное поведение изотопов серы отмечается и для сульфидов в измененных гидротермальными процессами вмещающих породах на месторождениях Колъского полуострова. Эти факты свидетельствуют о том, что при отложении сульфидов по существу из растворов возможность изотопных обменных реакций, приводящих к разделению изотопов серы, была не исключена. В связи с этим интересная информация получается при сопоставлении изотопного состава серы сосуществующих сульфидов разного минерального вида из медно-никелевых месторождений. Во всех месторождениях этого типа не наблюдается характерных различий в изотопном составе серы ассоциирующих совместно пирротин и халькопиритов из сингенетических и жильных руд. С другой стороны, в гидротермальных месторождениях обычно отмечаются различия в изотопном составе серы сульфидов разного минерального вида, ассоциирующих вместе. Это объясняется тем, что при равновесной кристаллизации пирротина и халькопирита последний несколько обогащается изотопом  $S^{32}$  по сравнению с пирротин (Kajiwara et al., 1969).

Однородный изотопный состав серы сульфидов медно-никелевых месторождений свидетельствует о достаточно высокой степени гомогенизации рудного вещества, а отсутствие ощутимых различий в составе серы сосуществующих сульфидов разного минерального вида и фракционирования изотопов в ходе длительного рудо-

образующего процесса - о специфическом состоянии рудного вещества. Такое состояние, очевидно, отвечает высокотемпературному концентрированному сульфидному расплаву.

Суммируя основные особенности распределения изотопов серы в рудах медно-никелевых месторождений, можно сделать следующие выводы.

1. Близкий к метеоритному изотопный состав серы большинства медно-никелевых месторождений из различных регионов мира свидетельствует о глубинном подкоровом источнике рудообразующего вещества и сходном физико-химическом процессе формирования руд отдельных месторождений.

2. Существенные отличия изотопных отношений серы медно-никелевой руды от метеоритного значения (более  $4\text{‰}$ ) указывают на ассимиляцию никеленосной магмой серы корового происхождения.

3. Гидротермальные преобразования пород и руд медно-никелевых месторождений изменяют величины  $\delta S^{34}$  не более чем на  $2-3\text{‰}$  в сторону обогащения изотопом  $S^{32}$  разлагаемых сульфидов, причем в месторождениях отмечаются как небольшие отрицательные, так и положительные величины значений  $\delta S^{34}$ .

4. Переотложение руд в условиях высоких степеней регионального метаморфизма приводит к обогащению изотопом  $S^{32}$  сульфидов, подвергшихся метаморфизму, что может существенно изменить первоначальное распределение изотопов серы руды.

5. Особенности распределения изотопов серы в медно-никелевых месторождениях - сходство состава серы сингенетических и жильных руд, отсутствие направленного разделения изотопов серы в ходе длительного рудообразующего процесса и различий в сосуществующих сульфидах разного минерального вида - свидетельствует, по-видимому, об отложении основной массы руд из высокотемпературного концентрированного сульфидного расплава.

## КОЛЧЕДАННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

## Представления о генезисе

Эта группа эндогенных сульфидных руд довольно полно охарактеризована данными по изотопному составу серы. Прежде чем переходить к обсуждению изотопных соотношений серы, остановимся на геологических особенностях месторождений, поскольку дискуссия об их генезисе не прекращается до сих пор. До настоящего времени еще не выработано четкого определения формации колчеданных руд. В эту группу обычно объединяются эндогенные сульфидные образования, отличающиеся по условиям локализации и свойствам рудных тел от других сульфидных залежей по следующим особенностям. Характерной чертой месторождений подобного типа является приуроченность оруденения к эффузивно-осадочным толщам типа спилит-кератофировых или диабаз-альбитофировых формаций, формирующихся на ранней стадии развития эвгеосинклиналей. Минеральный состав руд отличается резким преобладанием сульфидов железа. Примесями в пиритной руде являются халькопирит, сфалерит, иногда галенит, борнит, блеклые руды, наблюдающиеся в различных количественных соотношениях. Морфология рудных тел в различных колчеданных провинциях мира весьма постоянна. Это согласные пластовые ленто- или линзовидные залежи, изометричные или вытянутые штоки, реже секущие жилы. Околорудные изменения, сопровождающие залежи, обычно выражаются в серицитизации, окварцевании и пиритизации. Некоторые исследователи (Бородаевская, Шмидт, 1967), помимо перечисленных особенностей, предлагают такие характерные признаки колчеданных тел, как постоянство смены разновозрастных минеральных ассоциаций, выдержанность текстур и структур руд из различных провинций мира, наличие обломковидных обособлений сульфидных и кварцевых агрегатов, сопровождающих многие рудные залежи. В.И. Смирнов, (1968) полагает, что одним из признаков колчеданных руд является также состав элементов примесей, среди которых преобладают титан, никель, кобальт, а в медно-колчеданных и цинковоколчеданных месторождениях к ним добавляются мышьяк, молибден, индий, кадмий, серебро, золото.

Несмотря на хорошую геологическую изученность многих медноколчеданных месторождений, существуют различные представления об их генезисе, которые можно подразделить на две группы: гипотезы сингенетического образования месторождений с вмещающими вулканогенно-осадочными толщами и гипотезы гидротермально-метасоматического отложения руд в послескладчатый или поздних этапов складчатости периоды. Первая группа гипотез, исходящая из признания генетической взаимосвязи руды и вмещающих пород, включает различные представления о формировании сульфидных залежей, а именно, гидротермально-метасоматическое и вулканогенно-осадочное образование их, причем все месторождения, за исключением, возможно, юнокайнозойских, подверглись складчатости и региональному метаморфизму совместно с вмещающими их породами (Смирнов, 1968). Сингенетическая гидротермально-метасоматическая гипотеза нашла классическое развитие и обоснование в трудах А.Н. Заварицкого (1936, 1943). А.Н. Заварицкий выдвинул представление об образовании колчеданных руд метасоматическим путем из минерализованных гидротермальных растворов, поступавших из магматических очагов, питавших рудовмещающие вулканогенные комплексы вслед за их образованием. Сторонники этой гипотезы считают, что залежи массивных серноколчеданных, медистых, цинково-медистых и прожилково-вкрапленных руд, различные по вещественному составу, структурам и текстурам, образовались примерно в одной и той же физико-химической обстановке.

Согласно вулканогенно-осадочной гипотезе, колчеданные месторождения являются вулканогенными эксгальационно-осадочными продуктами, возникшими в осадках дна моря, куда просачивались горячие газо-гидротермальные потоки, сопровождавшие субмаринную вулканическую деятельность (Kinkel, 1962; Смирнов, 1964; Скрипченко, 1966). Сульфиды выделялись при осаждении из растворов или

реже при замещении ими пористых слабо сцементированных вулканокластических осадков. На путях движения газо-гидротермальных потоков могли формироваться субвулканические гидротермально-метасоматические месторождения небольших глубин.

В.И. Смирнов (1968), рассматривая все колчеданные месторождения как продукты восходящих минерализованных газо-гидротермальных потоков, генерированных глубинными вулканическими очагами, выделяет среди них три класса: 1) субвулканические гидротермальные, 2) эксгаляционно-осадочные в пирокластах и 3) осадочные среди терригенных пород. Месторождения первых двух классов локализируются вблизи центров вулканической активности среди вулканогенно-осадочных пород на разных уровнях их колонны. Месторождения третьего класса находятся среди чисто осадочных толщ. При их формировании, согласно В.И. Смирнову, рудное вещество, выносящееся на дно моря, могло сноситься в сторону от центров вулканической активности и создавать месторождения отдаленной терригенной формации.

Гидротермально-метасоматическая гипотеза послескладчатого или складчатого образования медноколчеданных месторождений основана на том, что последние представляют собой послемагматические гидротермальные образования, возникшие после полного завершения вулканической деятельности, смятия пород в складки и их метаморфизма. Наиболее полное обоснование эта гипотеза получила в работах М.Б. Бородаевской с сотрудниками (Бородаевская, Шмидт, 1967; Бородаевская, 1964). М.Б. Бородаевская пришла к выводу, что рудные растворы, сформировавшие колчеданные залежи, являются производными длительно эволюционирующих магматических очагов глубокого заложения, на более ранних этапах деятельности которых были созданы рудовмещающие толщи вулканогенных пород.

Наряду с гипотезами, связывающими генетически или парагенетически колчеданное оруденение с вмещающими эффузивными породами, существуют представления об образовании его в связи с различными гранитоидами, присутствующими в вулканогенно-осадочной толще (Амирасланов, 1937; Кузнецов, 1939; Вартапетян, 1965). Эти гипотезы, однако, не имеют широкого развития. Высказывались также предположения, что колчеданные залежи являются продуктами комбинированной деятельности ряда геологических процессов. Так, согласно Е.К. Лазаренко (1953), месторождения могли образоваться при воздействии гидротермальных растворов, несущих медь и цинк, на ранее накопившиеся осадочные массы серного колчедана.

Изложенные представления о генезисе колчеданного оруденения и непрерывающаяся дискуссия по этому поводу, по-видимому, является отражением не только многообразия условий формирования, но также, как считает В.И. Смирнов (1960), и генетической неоднородности месторождений, объединенных в группу колчеданной рудной формации.

Месторождения колчеданных руд, расположенные в различных геологических провинциях, формировались в разное время. В.И. Смирнов (1968) выделяет семь эпох колчеданного рудообразования: архейскую, протерозойскую, байкальскую, каледонскую, герцинскую, киммерийскую и альпийскую.

Перейдем к характеристике изотопных вариаций серы в колчеданных месторождениях различного возраста.

#### Сульфидные залежи колчеданного типа в породах докембрийского возраста

Целесообразно начать рассмотрение с этой группы месторождений, поскольку на их примере можно проследить поведение изотопов серы при метаморфизме рудного вещества. Это важно, так как большинство колчеданных месторождений является в той или иной степени метаморфизованными. Знание же особенностей фракционирования изотопов серы в сильно метаморфизованных рудах поможет интерпретировать вариации соотношений изотопов серы в разнообразного типа сульфидных образованиях.

Сульфидные месторождения колчеданного и колчеданно-полиметаллического состава докембрийского возраста распространены на территории Балтийского и Ка-

надского шитов. Эти месторождения отличаются от большинства постпротерозойских образований большой степенью метаморфизма руд и вмещающих вулканогенно-осадочных пород. В последних отмечаются парагенезисы, свойственные эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фациям метаморфизма. Поскольку метаморфические преобразования нередко существенно изменяют облик руды и взаимоотношения ее с вмещающими породами, выяснение генезиса руд весьма сложно. Наряду с разнообразными гипотезами, существующими для объяснения происхождения колчеданных руд вообще и применимыми к древним сульфидным образованиям, высказываются также мнения об образовании последних за счет мобилизации вещества при региональном метаморфизме и, в частности, при гранитизации осадочно-вулканогенных пород (Глебовицкий, Турченко, 1970) или извлечении рудных компонентов из сульфидно-графитовых сланцев (Marino, 1960).

В настоящее время известны результаты изотопного состава серы сульфидов из ряда серноколчеданных залежей Карелии, медноколчеданного месторождения Оутокумпу в Финляндии, месторождений Фалун и Болиден в Швеции, пиритовых залежей Адирондак в Америке и Шахбад в Индии и пирит-пирротинового рудного тела Квемонт в Канаде. Изотопные данные серы для этих объектов приведены на рис. 68. Из рисунка видно, что большинство месторождений, за исключением трех, характеризуются довольно небольшим диапазоном вариаций изотопных отношений серы сульфидов, не превышающим 6-7‰, и близостью средних значений  $\delta S^{34}$  к метеоритному уровню.

Некоторые исследователи полагают, что при метаморфизме руд происходит гомогенизация изотопного состава серы сульфидов. (Dechow, Jensen, 1965; Иенсен, 1970). Поэтому важно знать, не обусловлена ли однородность изотопного состава серы древних колчеданных месторождений метаморфической перекристаллизацией и переотложением сульфидов. Вариации изотопов серы в метаморфизованных рудах были детально изучены на примере месторождений Карелии (Гриненко и др., 1971). Сульфидные залежи здесь в виде согласных линзовидных и жилкообразных тел залегают в метаморфизованной толще, сложенной преимущественно осадочно-туфогенными и эффузивными породами основного состава. Вещественный состав всех месторождений сравнительно прост. Главные минералы - пирит и пирротин, слагающие пиритовые, пирротиновые и смешанные по составу тела. В виде примеси присутствуют халькопирит, сфалерит, галенит. На некоторых рудопроявлениях наблюдаются горизонты своеобразных пиритовых руд оолитовой текстуры в кварц-графитистых сланцах. Оолиты представляют собой изометричные и эллипсоидальные стяжения пирита концентрически зонального строения.

Вмещающие породы и руды интенсивно метаморфизованы в условиях амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фации регионального метаморфизма. Наблюдается перекристаллизация пирита, укрупнение его зерен, среди структур преобладают grano- и гетерообластические, среди текстур массивные, гнейсовидно-полосчатые, линзовидно-полосчатые, прожилково-полосчатые. В пирротиновых рудах следы метаморфизма отсутствуют. Некоторые исследователи полагают, что формирование пиритового и пирротинового оруденения было разобщено периодом прогрессивной стадии регионального метаморфизма.

Сравнение изотопного состава серы проб тонкозернистого пирита с реликтами метаколлоидного строения из участков руд с незначительной перекристаллизацией и крупнозернистого пирита из сильно метаморфизованных руд Парандовского и Хаутаваарского месторождений не показало существенных различий между ними (рис. 69). Это предполагает, что при метаморфической перекристаллизации пирита изотопный состав серы его существенно не менялся. Были прослежены также вариации изотопного состава серы по разрезам от всячего к лежащему боку залежей и, в частности, при смене пиритовых руд пирротиновыми, а также распределение величин  $\delta S^{34}$  в центральных и фланговых участках рудных тел и во вмещающих породах на разном расстоянии от последних. Распределение изотопных отношений серы сульфидов по разрезам некоторых рудных тел Парандовского месторождения показано на рис. 61. Как видно, выявляется определенная тенденция в поведении изотопов серы, заключающаяся в понижении содержания изотопа  $S^{34}$  в пиритах по направлению от центра к периферии рудных тел. Наименьшее содержание этого изотопа в пиритах из пирротиновых руд в самых краевых

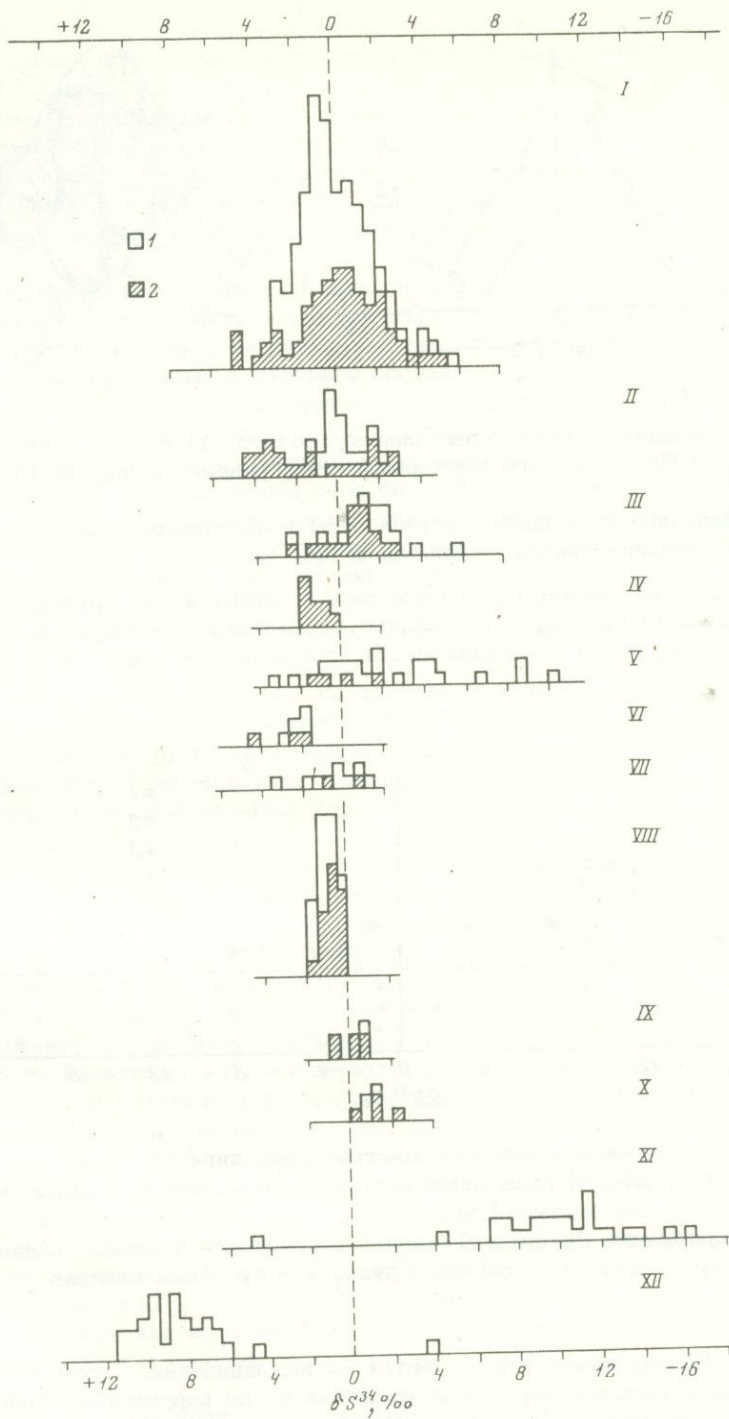


Рис. 68. Изотопный состав серы сульфидных залежей колчеданного типа в вулканогенно-осадочных породах докембрийского возраста

I - Парандовское месторождение; II - Хаугтаваарское; III - Нялмозерское; IV - Ведлозерское; V - Мулдусельгское; VI - Северный рудник (Гриненко и др., 1971); VII - Оутокумпу (Kouvo, 1958); VIII - Квемонт (Ryznar et al., 1967); IX - Болиден (Gaveli et al., 1960); X - Фалун; XI - Адирондак (Buddington, 1969); XII - Шахбад (Jayanta, 1971). 1 - пирит; 2 - халькопирит, сфалерит, галенит, пирротин, арсенопирит

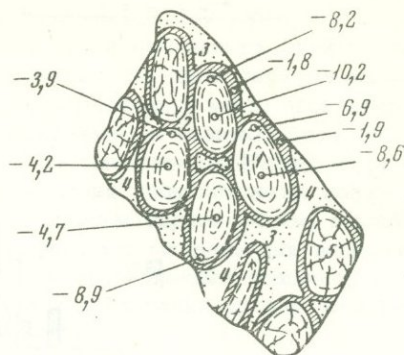
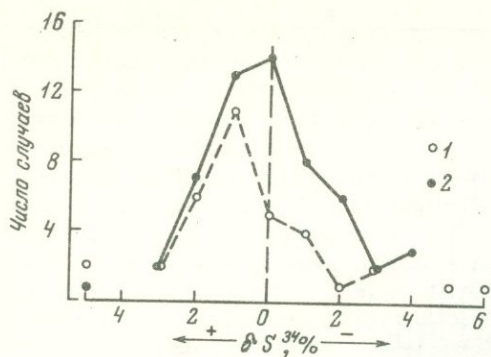


Рис. 69. Изотопный состав серы тонкозернистого (1) и крупнозернистого (2) пирита из руд Парандовского месторождения (Гриненко и др., 1971)

Рис. 70. Вариации изотопного состава серы в оолитовых пиритовых рудах Мулдусельгского рудопроявления (Гриненко и др., 1971)

1 - оолиты, сложенные тонкозернистым пиритом; 2 - крупнозернистый пирит, окаймляющий оолиты; 3 - графитистые сланцы; 4 - кварц; 5 - трещиноватые оолиты. Кружками отмечены места отбора проб и значения  $\delta S^{34}$  в этих точках

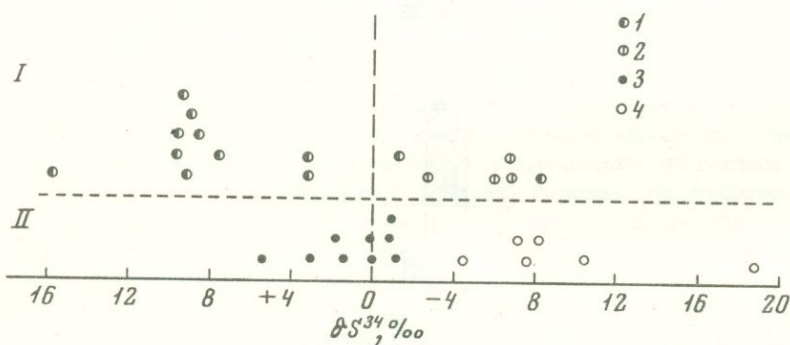


Рис. 71. Сопоставление изотопного состава серы пиритов из черных графитистых сланцев и сульфидов руды некоторых месторождений Финляндии, по данным Kouvo (1958) и Rouhunkosky (1968)

I - месторождение Виханти: 1 - сульфиды руды, 2 - сульфиды сланцев; II - месторождение Оутокуппу: 3 - сульфиды руды, 4 - сульфиды сланцев

участках сульфидных залежей и в местах их выклинивания. Сходная тенденция в распределении изотопов серы была отмечена и для пирротинов. Пирит и пирротин из вкрапленности и прожилков во вмещающих породах вблизи массивной руды соответствуют по изотопному составу серы сульфидам из краевых участков залежей. Сульфиды из прожилков в удалении от рудных тел, как правило, имели повышенное содержание изотопа  $S^{34}$  даже по сравнению с пиритами из центральных участков пиритовых тел.

Изотопная зональность серы в рудах колчеданных месторождений Карелии находит объяснение в экспериментальных данных по разделению изотопов серы при процессах, возможных в условиях метаморфизма. Более детально этот вопрос был рассмотрен в разделе о влиянии метаморфизма на изотопный состав серы.

Здесь важно подчеркнуть то обстоятельство, что как экспериментальные, так и природные данные свидетельствуют о том, что при метаморфизме руд происходит лишь перераспределение изотопов серы в пределах рудных тел или вблизи их, причем вариации значений  $\delta S^{34}$  в связи с этим процессом не превышают 2–3‰. Следовательно, можно считать, что изотопные отношения серы, наблюдаемые в метаморфизованных колчеданных месторождениях Карелии, по существу соответствует таковым в источнике серы рудных растворов или флюидов. По-видимому, это положение справедливо и для других метаморфизованных сульфидных залежей.

Небольшое перераспределение изотопов серы в связи с метаморфизмом сульфидов не затушевывает, однако, более значительную неоднородность изотопного состава серы, обусловленную, например, ее биогенной природой. Несомненный интерес представляют данные изотопного состава серы для Мулдусельгского рудопоявления в Карелии, свидетельствующие о том, что здесь совмещены две сульфидные минерализации, различные по источникам серы (рис. 68). Широкие вариации значений  $\delta S^{34}$  при существенном обогащении легким изотопом в оолитовых пиритовых рудах свойственны сере биогенного происхождения. Хотя эти руды, как и другие сульфидные залежи Карелии, подверглись метаморфизму, при этом не произошло усреднения изотопного состава серы даже в пределах отдельных оолитов (рис. 70). Пирит-пирротиновые руды, развитые здесь же в кварцсерицитовых сланцах, по изотопному составу серы не отличаются от таковых из других месторождений Карелии и имеют, несомненно, другой источник серы, чем оолитовые руды.

Резко отличаются по изотопному составу серы сульфиды рудного тела и черных графитистых сланцев на месторождении Оутокумпу в Финляндии (рис. 71). Девять проб сульфидов руды здесь показали довольно однородные соотношения изотопов серы, от +5,4 до -0,9‰. Значения  $\delta S^{34}$  в шести пробах пирита из сланцев варьируют от -4,9 до -10,9‰, что типично для серы биогенного происхождения (Kouvo, 1958).

Существенное отличие изотопного состава серы сульфидов из черных сланцев и сульфидов руды отмечается и на полиметаллическом месторождении Виханти в Финляндии (Rouchonkousky, 1968). Сульфидная сера черных сланцев здесь обогащена легким изотопом  $S^{32}$  в среднем до 5,4‰, тогда как среднее значение  $\delta S^{34}$  для сульфидов цинковых руд +7,5‰ (рис. 71).

Приведенные примеры показывают, что в древних метаморфизованных породах и рудах сохраняется первичная неоднородность изотопного состава серы, отражающая природу ее источника, которая не затушевывается метаморфическими процессами. Что касается генетической природы источника серы докембрийских сульфидных залежей, то она, как видно из рис. 68, различна. Широкий диапазон вариаций изотопного состава серы в пиритовых залежах Адирондак ( $S^{34}$  от +4,9 до -16‰, при обогащении большинства проб изотопом  $S^{32}$ ) свидетельствует о бактериогенной природе серы (Buddington et al., 1969). Биогенную серу имеют в своем составе и сульфиды пластовой пиритовой залежи Шахбад в Индии, показавшие колебания значений  $\delta S^{34}$  от +10 до -4‰ (Jayanto, 1971). Сравнительно однородный состав серы в большинстве проб пиритов этого месторождения, по-видимому, указывает или на специфические условия редукции сульфатов, или на гомогенизацию тяжелой коровой серы в каком-то высокотемпературном источнике или процессе.

Большинство древних колчеданных месторождений, как видно из рис. 68, характеризуется довольно однородным и близким к метеоритному изотопным составом серы. Это сульфидные залежи Карелии (за исключением Мулдусельгского рудопоявления), месторождения Оутокумпу, Фалун, Болиден, Квемонт. Если предположить, что сера руд этих месторождений имела метаморфогенное происхождение и поступала из пород при их метаморфизме, трудно представить, чтобы такое извлечение было избирательным, только из пород, где она имеет близкое к метеоритному соотношению изотопов. Это, в частности, опровергает предположение о сульфидно-графитовых сланцах, как возможном источнике серы этих колчеданных залежей. Логично предположить, что близкий к метеоритному и гомогенный изотопный состав серы докембрийских колчеданных сульфидных руд, свидетельствует о высокотемпературном глубинном источнике их серы.

Сульфидные залежи колчеданного типа  
в вулканогенно-осадочных породах палеозойского,  
мезозойского и кайнозойского возраста

Известно довольно много данных по вариациям изотопов серы для таких месторождений из различных районов мира — Урала, Кавказа, Алтая, Центральной Европы, Японии. Рассмотрим изотопные соотношения серы в месторождениях отдельных регионов.

#### *Месторождения Урала*

Колчеданное оруденение на Урале установлено во всем стратиграфическом разрезе вулканогенно-осадочных пород среднего палеозоя, от верхнего силура до девона включительно. Имеются данные по изотопному составу серы ряда колчеданных месторождений Среднего (Левиха, III Интернационал, Дегтярка) и Южного Урала (Учалы, Сибай, Молодежное, Бурибай, Гайское, Приорское). Результаты приведены на рис. 72.

Колчеданные месторождения Среднего и Южного Урала несколько различны по степени метаморфизма вмещающих пород и руд, а также возрасту. На Среднем Урале колчеданные руды генетически связаны со спилито-кератофировой формацией вулканогенных пород верхнесилурийского возраста. Они локализируются в сильно метаморфизованной толще, представленной рассланцованными и гидротермально измененными альбитофирами, диабазовыми порфиритами, их туфами с прослоями метаморфизованных нормально-осадочных пород и пронизанной многочисленными телами жильных и субвулканических образований. Предполагается, что руды среднеуральских колчеданных месторождений испытали существенную метаморфическую перегрупуировку и переотложение.

На Южном Урале одни из залежей приурочены к вулканогенно-осадочным породам спилит-кератофировой формации силурийского возраста (Бурибай), другие залегают среди вулканогенных пород среднего девона (Учалы, Сибай, Гайское, Молодежное, Приорское). Вулканические породы, являющиеся вмещающими для ряда колчеданных месторождений Южного Урала, отражают непрерывную эволюцию лав и пирокластических образований — от базальтоидных через андезитовые, к дацитовым и липарито-дацитовым породам (Бородаевская и др., 1965). Вмещающие породы и руды южноуральских месторождений относительно мало метаморфизованы и рассланцованы по сравнению со среднеуральскими. В рудах многих залежей широкое развитие имеют коллоидные текстуры сульфидов.

Как видно из рис. 72, колчеданные месторождения Урала характеризуются довольно узким диапазоном вариаций изотопного состава серы,  $5-8^{\circ}/\text{оо}$ . Средние значения  $\delta S^{34}$  для отдельных объектов в большинстве случаев показывают обогащение изотопом  $S^{34}$ , на  $2-3^{\circ}/\text{оо}$  по сравнению с серой метеоритов. В некоторых месторождениях они близки к последней или имеют слабо повышенное содержание легкого изотопа  $S^{32}$ , до  $0,5^{\circ}/\text{оо}$ . На месторождениях Урала при детальном исследовании были выявлены две основные тенденции фракционирования изотопов серы в ходе рудного процесса.

В ряде месторождений наблюдалось прогрессивное обогащение изотопом  $S^{34}$  поздних генераций сульфидов по сравнению с ранними. Так, в месторождениях Сибай, Учалы, им. III Интернационала, Приорское поздние сульфиды меди, цинка и пирита содержали на  $2-5^{\circ}/\text{оо}$  больше изотопа  $S^{34}$  по сравнению с ранее отложенными минералами и особенно ранним пиритом (Гриненко, 1963; Петровская и др., 1958; Воинок и др., 1972 и наши данные).

В других колчеданных месторождениях Урала (Левиха, Гайское) была выявлена противоположная тенденция фракционирования изотопов серы в процессе рудоотложения, а именно, поздние генерации сульфидов были обогащены легким изотопом  $S^{32}$  по сравнению с ранними (Гриненко и др., 1969). На месторождениях Левихинского рудного поля не только сфалериты и халькопириты, но и поздние пириты были обогащены легким изотопом  $S^{32}$  на  $2-3^{\circ}/\text{оо}$  по сравнению с ранними сульфидами, преимущественно пиритом.

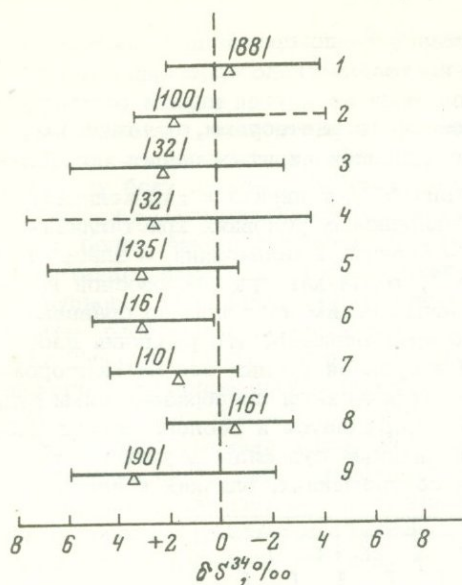


Рис. 72. Изотопный состав серы сульфидов колчеданных месторождений Урала

1 - Лехива (Гриненко и др., 1969); 2 - им. III Интернационала (Воинков и др., 1972); 3 - Дегтярка (данные Л.Гриненко); 4 - Учалы (Петровская и др., 1958); 5 - Сибай (Гриненко, 1963); 6 - Молодежное; 7 - Бурибай; 8 - Гайское; 9 - Приорское (данные Л.Гриненко). Треугольником обозначено среднее значение  $\delta S^{34}$  для сульфидов месторождения, над ним (в скобках) - число анализов

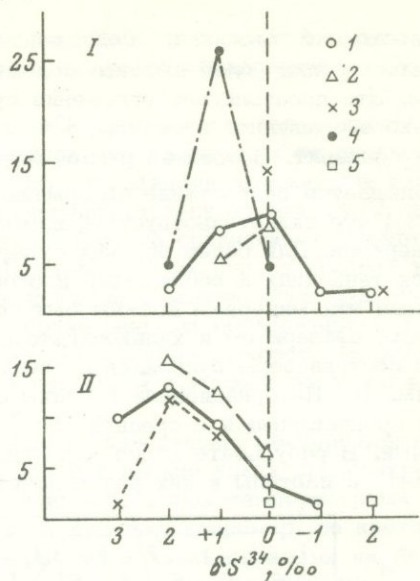


Рис. 73. Распределение изотопных отношений серы в сульфидных минералах средней и восточной рудоносных зон месторождения им. III Интернационала (Воинков и др., 1972)

I - восточная зона; II - средняя зона; 1 - пирит; 2 - сфалерит; 3 - халькопирит; 4 - борнит; 5 - халькозин

Особенностью месторождений, где в ходе развития рудного процесса происходит обогащение сульфидов изотопом  $S^{32}$ , является широкое развитие гипогенных сульфатных минералов. Изотопные вариации серы сульфидов и сульфатов в таких месторождениях хорошо согласуются с предположением об образовании сульфатов при частичном окислении сульфидной серы рудоносных растворов. Этот процесс сопровождался разделением изотопов серы с накоплением изотопа  $S^{34}$  в сульфат-ионе, восстановленные же формы серы обогащались легким изотопом  $S^{32}$ . Это привело к повышению содержания этого изотопа в поздних генерациях сульфидов. Более детально фракционирование изотопов серы в гипогенных сульфид-сульфатных ассоциациях рассмотрено в одном из разделов этой книги и в отдельных работах (Гриненко и др., 1969; Виноградов и др., 1969).

На некоторых колчеданных месторождениях Урала, по-видимому, происходит небольшое перераспределение изотопов серы в связи с метаморфизмом руд. Интересные результаты были получены для месторождения им. III Интернационала (Воинков и др., 1972). Здесь в средней рудоносной зоне, где развита ассоциация борнит-содержащих руд, сульфиды в целом имеют более низкие (примерно на 1 ‰) значения  $\delta S^{34}$  по сравнению с восточной рудной зоной, где распространены минералы сфалерит-халькопирит-пиритовой ассоциации. Различен также и характер распределения изотопных отношений серы в сульфидах разного минерального вида в этих двух зонах. В восточной зоне различия в изотопном составе серы в парах пирит-сфалерит свидетельствуют, согласно данным Кадживары и Кроуза (Kadjiwara, Krouse, 1971), о кристаллизации этих минералов в условиях, близких к изотопно равновесным при температуре около 330 °C. Халькопирит здесь

имеет несколько повышенное содержание изотопа  $S^{32}$  по сравнению с пиритом, но одинаковое или более высокое содержание изотопа  $S^{34}$  по сравнению со сфалеритом. Это предполагает отложение сульфида меди из другой порции растворов, несколько обогащенной изотопом  $S^{34}$  по сравнению с растворами, отложившими пирит и сфалерит. В средней рудной зоне в ассоциациях пирит-сфалерит-халькопирит наблюдается возрастание содержания изотопа  $S^{32}$  от пирита к халькопириту (рис. 73), что свидетельствует об изотопно равновесных условиях кристаллизации минералов. Для более поздних сульфидов - борнита и халькозина - здесь отмечается тенденция к обогащению изотопом  $S^{34}$ , тогда как при равновесной кристаллизации эти минералы должны быть обогащены легким изотопом по сравнению с пиритом, сфалеритом и халькопиритом. Было предположено, что различия изотопного состава серы сульфидов из восточной и средней рудных зон на месторождении им. П. Интернационала связаны с метаморфическими преобразованиями руд, сильнее проявившимися в средней зоне, что подтверждается и геологическими наблюдениями. В результате этого перекристаллизованные сульфиды, обеднились изотопом  $S^{34}$ , и изотопы в них распределялись в соотношениях, близких к изотоп-

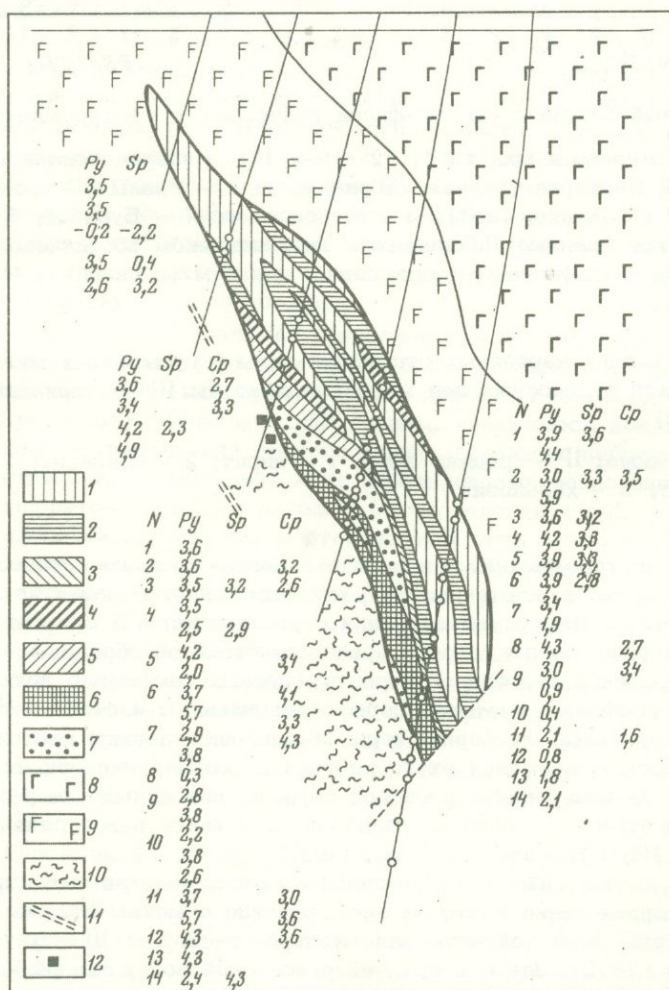


Рис. 74. Распределение величин  $\delta S^{34}$  в рудном теле Приорского месторождения

1 - сфалерит-пиритовая руда; 2 - халькопирит-сфалерит-пиритовая руда; 3 - халькопирит-пиритовая; 4 - пиритовая; 5 - халькопирит-пирротин-пиритовая; 6 - халькопирит-магнетит-пиритовая; 7 - пирит-магнетитовая руда; 8 - диабазы; 9 - спилиты; 10 - хлориты-кварцевые и кварц-альбитовые породы; 11 - зона сланцеватости и трещиноватости; 12 - вкрапленность и прожилки пирита; Py - пирит; Sp - халькопирит; Sp - сфалерит. Кружками обозначены точки отбора проб по скважинам

но равновесным. Повышенное содержание изотопа  $S^{34}$  в борните и халькозине, по-видимому, обусловлено их метаморфогенной природой образования за счет халькопиритсодержащих руд.

На одном из месторождений Южного Урала — Приорском — наблюдалась вертикальная зональность в распределении изотопов серы в пиритах от висячего к лежащему боку залежей. Здесь в лежащем боку сульфидной залежи, где развиты халькопирит-магнетит-пиритовые и халькопирит-пирротин-пиритовые руды, пириты имели более низкие значения  $\delta S^{34}$  (от 0 до  $+2^{\circ}/\text{‰}$ ) по сравнению с пиритами из существенно пиритовых и сфалерит-халькопирит-пиритовых руд из верхних участков рудного тела (рис. 74). Исследователи, изучавшие минералогию руд, считают пириты, развитые в лежащем боку залежи, более ранними образованиями (Данг Чунг Туан, 1971). По нашему мнению, не исключается возможность метаморфического перераспределения изотопов серы в сульфидах лежащего бока под влиянием, возможно, более молодой гранитной интрузии.

Как было отмечено выше, на всех изученных колчеданных месторождениях Урала значения  $\delta S^{34}$  серы сульфидов изменяются в довольно узких пределах, менее  $10^{\circ}/\text{‰}$ , что указывает на гомогенный, по-видимому, высокотемпературный характер рудоносных растворов. Температуры, определенные, например, по изотопным различиям серы между сосуществующими пиритами и халькопиритами на Левихинском месторождении, в среднем близким к  $1,1^{\circ}/\text{‰}$ , составляют  $380-400^{\circ}\text{C}$ .

На некоторых месторождениях на фоне сравнительно однородного распределения величин  $\delta S^{34}$  в подавляющей массе сульфидов отмечаются локальные их вариации. На месторождении Учалы, например, сфалерит и халькопирит, встречающиеся совместно с баритом в виде мелких гнездобразных обособлений в массивной пирит-халькопиритовой руде, были обогащены легким изотопом  $S^{32}$  до  $2-4^{\circ}/\text{‰}$  по сравнению с метеоритной серой, в то время как основная масса сульфидов показала обогащение изотопом  $S^{34}$  до  $0-5^{\circ}/\text{‰}$  по сравнению с последней (Петровская и др., 1958).

Существенные локальные вариации изотопного состава серы были выявлены в некоторых рудных телах Левихинского рудного поля (Гриненко и др., 1969). Сульфиды рудных тел Левихи XIV обнаружили вариации изотопных отношений серы в пределах  $20^{\circ}/\text{‰}$  (рис. 75). Интересно, что в линзах с аномальными значениями  $\delta S^{34}$  присутствуют сульфиды, существенно не отличающиеся по соотношению изотопов серы от сульфидов других рудных тел этого же рудного поля. Было предположено, что сера пиритов Левихи XIV, аномально обогащенная изотопом  $S^{32}$ , имеет биогенную природу. Источником биогенной серы здесь могли быть присутствующие среди рудовмещающих толщ прослой осадочных пород с линзами биогенного пирита. Углистые сланцы с мелкими линзовидными обособлениями пирита, содержащего типично биогенную серу ( $\delta S^{34} -20,6$  и  $-22,9^{\circ}/\text{‰}$ ), были встречены вблизи этого месторождения. Интересно, что халькопирит и сфалерит, наложенные в рудах на пирит с аномальной серой, также оказались сильно обогащены легким изотопом, но в меньшей степени, чем пирит.

Для колчеданных месторождений Урала большой интерес представляет сопоставление изотопных характеристик серы сульфидов руды и сульфидов из ореолов вокруг рудных тел, поскольку такие данные могут дать ценные сведения относительно генезиса оруденения и взаимоотношений его с породами вулканогенно-осадочной толщи.

На месторождении Учалы пириты из вкраплений в кварц-серицитовых сланцах по изотопному составу серы аналогичны раннему пириту из массивных пиритовых руд (Петровская и др., 1958). На Сибайском месторождении сульфиды из измененных пород альбитофирового комплекса и спилитов вмещающей толщи, а также развитые в горизонтах обломочных пород — туфобрекчиях альбитофиров и туфобрекчиях смешанного состава, по величинам  $\delta S^{34}$  и характеру их вариаций сходны с сульфидами массивной руды (Гриненко, 1963). Сходство изотопного состава серы сульфидов массивных и вкрапленных руд во вмещающих кварц-серицитовых сланцах отмечается и для месторождений Левихи и им. III Интернационала. Все эти данные, по всей вероятности, свидетельствуют о синхронности отложения сульфидов во вмещающих породах и телах массивной руды и едином источнике их серы.

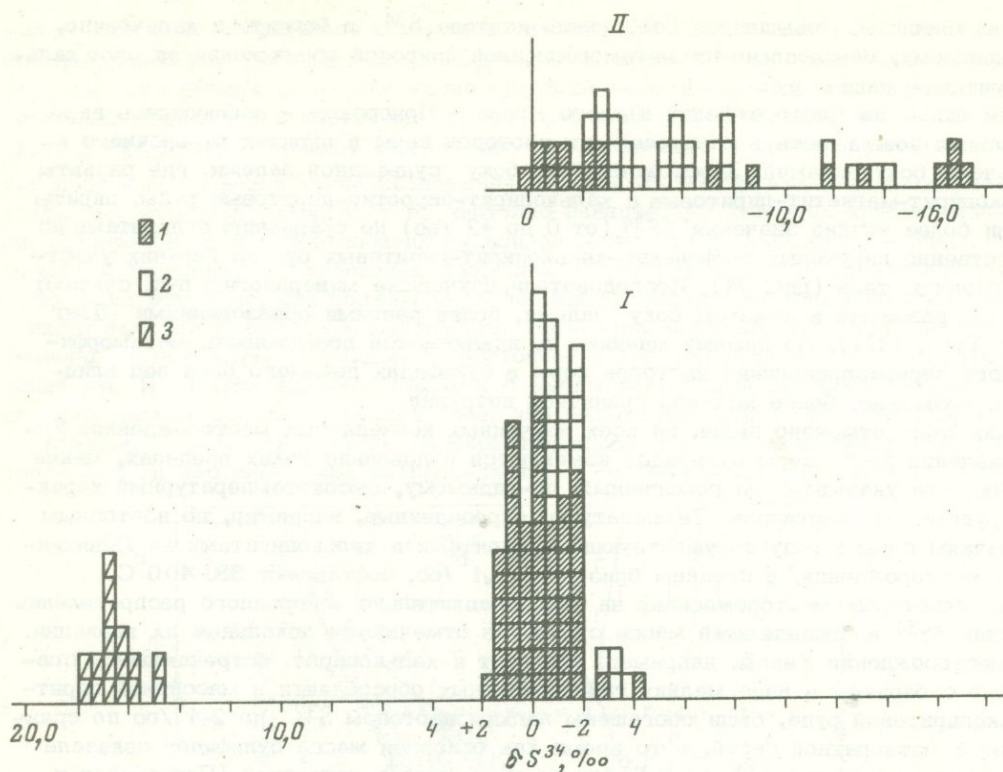


Рис. 75. Вариации изотопного состава серы в сульфидах рудного тела Левихи XIV и в целом по месторождению (Гриненко и др., 1969)

I - все сульфиды, исключая Левиху XIV; II - Левиха XIV; 1 - пирит; 2 - сфалерит, халькопирит, галенит; 3 - ангидрит

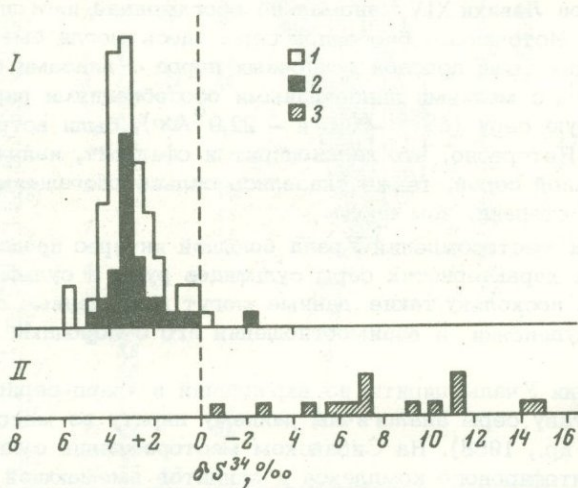


Рис. 76. Распределение изотопных отношений серы в рудах и спилитах всячего бока на Приорском месторождении

I - сульфиды руды; II - сульфиды в спилитах;

1 - пирит; 2 - сфалерит, халькопирит, пирротин; 3 - пирит в спилитах

В ряде колчеданных месторождений Урала было выявлено существенное различие изотопного состава серы пиритов из надрудных толщ и сульфидов рудных тел и развитых непосредственно в породах рудовмещающей толщи. На Левихинском рудном поле пирит из обломковидных обособлений в туфоконгломератах и туфах надрудной шуралинской свиты обнаружил значительное обогащение легким изотопом  $S^{32}$  до 21,0–26,3‰. Эти результаты близки к анализам пирита из прослоя черных углистых сланцев у контакта пород рудовмещающей Кировоградской и шуралинской свит, которые мы приводили выше. Подобные изотопные отношения характерны для серы биогенного происхождения.

На Приорском медноколчеданном месторождении на Южном Урале пириты из редкой вкрапленности в диабазах и спилитах висячего бока рудного тела существенно отличаются по изотопному составу серы от сульфидов массивной руды и развитых в лежачем боку залежи (рис. 76). Широкий диапазон вариаций изотопного состава серы при обогащении легким изотопом пиритов из спилитов скорее всего свидетельствует о биогенной природе серы этого минерала. По-видимому, при излиянии лав основного состава в подводных условиях они захватывали в небольшом количестве сульфат морской воды, который впоследствии восстанавливался бактериями до сероводорода, образовавшего пирит.

Резкое отличие изотопного состава серы сульфидов массивной руды и пиритов из надрудных толщ на Левихинском и Приорском месторождениях указывает на генетически различные источники серы тех и других. Эти данные важны для установления верхней возрастной границы формирования колчеданного оруденения в районах развития данных месторождений.

*Колчеданно-полиметаллические и колчеданные  
месторождения Рудного Алтая*

Известны результаты изотопного состава серы ряда месторождений Лениногорского (Габриэлевское, Тишинское, Риддер-Сокольное, Старковское) и Зырянского районов на Рудном Алтае (Зырянское, Снегиревское, Александровское, Греховское-2, Богатыревское). Они представлены на рис. 77.

Залежи колчеданных и колчеданно-полиметаллических руд в Лениногорском и Зырянском районах локализуются в вулканогенно-осадочных породах среднего девона, располагаясь или в различных частях разреза этих образований (месторождения Лениногорского района), или в пределах одной и той же вулканогенно-осадочной свиты (месторождения Зырянского района). Отдельные месторождения отличаются друг от друга типом рудоносных структур, условиями локализации, составом и морфологическими особенностями руд, характером и степенью метаморфизма. Месторождения Лениногорского района, возможно, имеют различный возраст (Яковлев, 1971). Имеются данные о том, что процесс рудообразования был многостадийным, причем на разных месторождениях стадии проявлены неодинаково.

Как видно из рис. 77, диапазоны вариаций значений  $\delta S^{34}$  в колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая изменяются от 3 до 12‰. Средние величины изотопных отношений серы несколько различны в отдельных объектах, от 0 до +4,1‰. Наиболее детально к настоящему времени изучено распределение изотопов серы в месторождениях Лениногорского района, на рассмотрении которых мы и остановимся.

Большинство проб сульфидов на каждом месторождении этого района, как видно из рис. 77, показывают довольно узкую область вариаций изотопных отношений серы, в пределах 4–5‰, с отчетливо выраженным максимумом, что предполагает гомогенный высокотемпературный источник серы рудных минералов (Авдонин и др., 1972).

О высокой температуре отложения руд свидетельствуют изотопные различия серы между сульфидами разного минерального вида, находящимися в непосредственной ассоциации. На рис. 78 приведены данные, характеризующие фракционирование изотопов серы между сульфидами разного состава, непосредственно ассоциирующими, для руд Тишинского и Риддер-Сокольного месторождений. Как

Рис. 77. Изотопный состав серы колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений рудного Алтая (Авдонин и др., 1972 и наши данные)

I - Габриэлевское; II - Тишинское; III - Риддер-Сокольное; IV - Старковское; V - Зырянское; VI - Греховское-2; VII - Снегиревское; VIII - Александровское; IX - Богатыревское

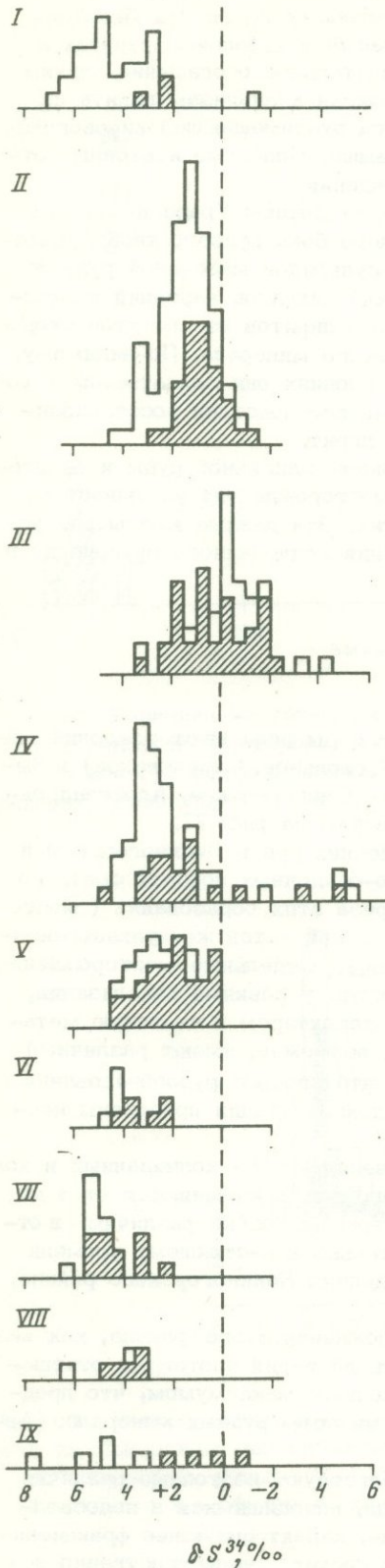


Рис. 78. Фракционирование изотопов серы между сульфидами разного минерального вида на Тишинском (А) и Риддер-Сокольском месторождении (Б)

Py - пирит; Sp - халькопирит; Sf - сфалерит; Gn - галенит; 1 - сфалерит; 2 - халькопирит

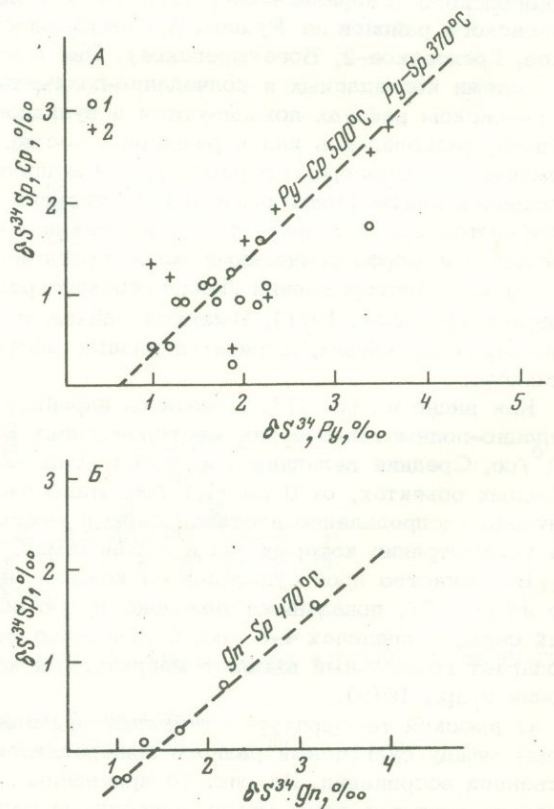
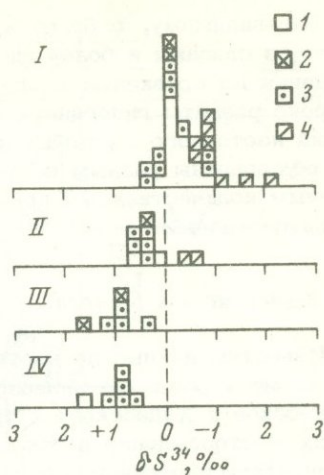


Рис. 79. Изотопный состав серы в различных типах руд Риддер-Сокольного месторождения (Авдонин и др., 1972)

I - сульфидная минерализация в породах баритового купола и над телом массивной полиметаллической руды; II - прожилково-вкрапленные руды в лежащем боку массивной руды; III - массивная полиметаллическая руда; IV - сульфиды из 2-й Риддерской залежи; 1 - пирит; 2 - сфалерит; 3 - халькопирит; 4 - галенит



видно из этих данных, "изотопные" температуры формирования руд полиметаллического состава здесь были довольно высоки, 460–370°C. Температуры, определенные по факторам фракционирования между ассоциирующими сульфидами и баритом на Риддер-Сокольном месторождении, также высоки, порядка 450°C (Авдонин и др., 1972).

На месторождениях, где согласно геологическим данным развиты гидротермально-метасоматические и эксгальционно-осадочные руды, последние по изотопному составу серы не отличались от метасоматических залежей (рис. 79), что, по-видимому, указывает на общий источник серы тех и других. Следует, однако, отметить, что в полосчатых и ритмичнослоистых вулканогенно-осадочных рудах 2-й Риддерской залежи был встречен пирит с аномально высоким значением  $\delta S^{34}$  (до +12,0 ‰), такие значения не отмечались для массивных руд Риддер-Сокольного месторождения.

Для изученных месторождений Рудного Алтая не было выявлено закономерной зависимости изотопного состава серы от геологического положения, возраста, характера и степени метаморфизма отдельных месторождений. На всех месторождениях Лениногорского района проявлена одна и та же тенденция фракционирования изотопов серы в ходе рудоотложения - обогащение поздних генераций сульфидов легким изотопом  $S^{32}$ . Аналогичная тенденция выявляется и на месторождениях Зырянковского района. Эволюция изотопного состава серы в рудном процессе для месторождений Лениногорского района была прослежена на примере пиритов, относящихся к различным по времени образованиям этого минерала. Пириты, ассоциирующие с сульфидами меди, цинка и свинца, были обеднены изотопом  $S^{34}$  по сравнению с пиритами серноколчеданной стадии. Так, наиболее часто с полиметаллическими рудами ассоциирует пирит, значения  $\delta S^{34}$  которого изменяются в диапазоне от -0,2 до +2,0 ‰, тогда как пириты "допродуктивной" стадии имели значения  $\delta S^{34}$  более +3,0 ‰. Авторы, изучавшие эти месторождения, полагают, что для рудного Алтая можно использовать изотопные отношения серы пирита в качестве поискового признака на полиметаллическое оруденение. Следует отметить, что, согласно нашим данным и В.С. Аксенова, аналогичное поведение изотопов серы в пиритах устанавливается и для месторождений Зырянковского района.

Увеличение содержания изотопа  $S^{32}$  в поздних генерациях сульфидов на месторождениях Алтая, по-видимому, связано с повышением окислительного потенциала рудоносных растворов на поздних стадиях рудоотложения. На Риддер-Сокольном месторождении, сульфиды которого наиболее легкие по изотопному составу серы (см. рис. 77), это подтверждается присутствием барита, отложенного на заключительных стадиях рудного процесса. Характерно, что пириты из баритового купола на этом месторождении имеют наиболее высокие отрицательные величины  $\delta S^{34}$  по сравнению с пиритами из других более ранних сульфидных ас-

социаций. По-видимому, с более высоким окислительным потенциалом рудоносных растворов связаны и более низкие значения  $\delta S^{34}$  в сульфидах Зыряновского месторождения по сравнению с другими месторождениями того же района. Здесь также широко развиты гипогенные сульфатные минералы. Можно предполагать, что отличия изотопного состава серы сульфидов отдельных месторождений Рудного Алтая обусловлены разным состоянием окисленности рудоносных растворов, а также разным количественным проявлением различных стадий (или этапов) сульфидной минерализации.

### *Месторождения Кавказа*

Известны данные по изотопным отношениям серы руд для трех медно-колчеданных месторождений палеозойского возраста на Северном Кавказе (Урупское, Бескесское и Худесское) и трех медноколчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений в Закавказье (Алавердское, Шамлугское и Ахталское). Результаты изотопного состава серы этих объектов показаны на рис. 80.

Геологические особенности колчеданных месторождений Северного Кавказа описаны в работе Н.С. Скрипченко (1966). Они локализуются в среднепалеозойских вулканогенно-осадочных породах в пределах области Передового хребта. Одни из месторождений приурочены к вулканогенным породам базальто-риолитовой формации (Урупское), другие - спилито-андезито-дацитов (Худесское). Рудные тела на месторождениях представлены линзовидными и пластовыми залежами массивных руд и кварц-серицит-хлоритовых пиритизированных метасоматитов. Месторождения несколько различаются по условиям локализации, вещественному составу руд и степени метаморфизма. Урупское и Бескесское месторождения - представители медно-цинкового типа колчеданных месторождений - залегают в толще с широким развитием лав кислого состава. На Худесском месторождении цинковое оруденение развито в гораздо меньшей степени, и руды здесь залегают в толще пород существенно спилитового состава.

По мнению Н.С. Скрипченко (1966), руды Урупского месторождения претерпели более глубокие метаморфические изменения по сравнению с худесскими. На Худесском месторождении широко развиты гелевидные мельниковит-пиритовые руды. Характерной чертой этого месторождения является также присутствие пластовых тел слоистых сульфидно-гематитовых руд на восточном фланге линзы Главной колчеданной залежи. На Урупском и Бескесском месторождениях скрытокристаллические дисульфиды железа весьма редки, а значительно распространены катакlastические и сланцеватые структуры руд. Н.С. Скрипченко (1966) полагает, что массивные колчеданные руды и сопровождающие их кварц-серицитовые пиритизированные метасоматиты по времени образования тесно связаны с вмещающими вулканогенными комплексами, являясь сингенетичными с ними.

Как видно из рис. 80, месторождения Северного Кавказа имеют довольно однородный изотопный состав серы сульфидов. Значения  $\delta S^{34}$  для 32 проб сульфидов Худесского месторождения изменяются от +4,1 до -4,4‰, для 14 проб Урупского от +7,1 до +2,9‰. Два образца пирита из медно-цинковой и серноколчеданной руды Бескесского месторождения показали значения  $\delta S^{34}$  +3,2 и +2,8‰, соответственно (Скрипченко, 1966; Скрипченко и др., 1971).

Худесское и Урупское месторождения оказались несколько различны и по средней величине изотопного отношения серы сульфидов. Для первого она составляет около +1‰, для второго - около +5‰. Более детально было изучено распределение изотопов серы в рудах Худесского месторождения. Здесь, по данным Н.С. Скрипченко (1966), наблюдалось повышение (на 1,5-2‰) содержания изотопа  $S^{32}$  в сульфидах к фланговым частям залежи, при фациальной смене существенно пиритовых руд обогащенными медью сульфидно-гематитовыми рудами (рис. 81). Автор объясняет такое распределение изотопов серы более высоким окислительно-восстановительным потенциалом среды на флангах рудной линзы. Вследствие изотопно-обменных реакций между сульфидной серой рудоносных растворов и серой сульфат-иона, первая обогащалась изотопом  $S^{32}$ , а вторая - изотопом  $S^{34}$ .

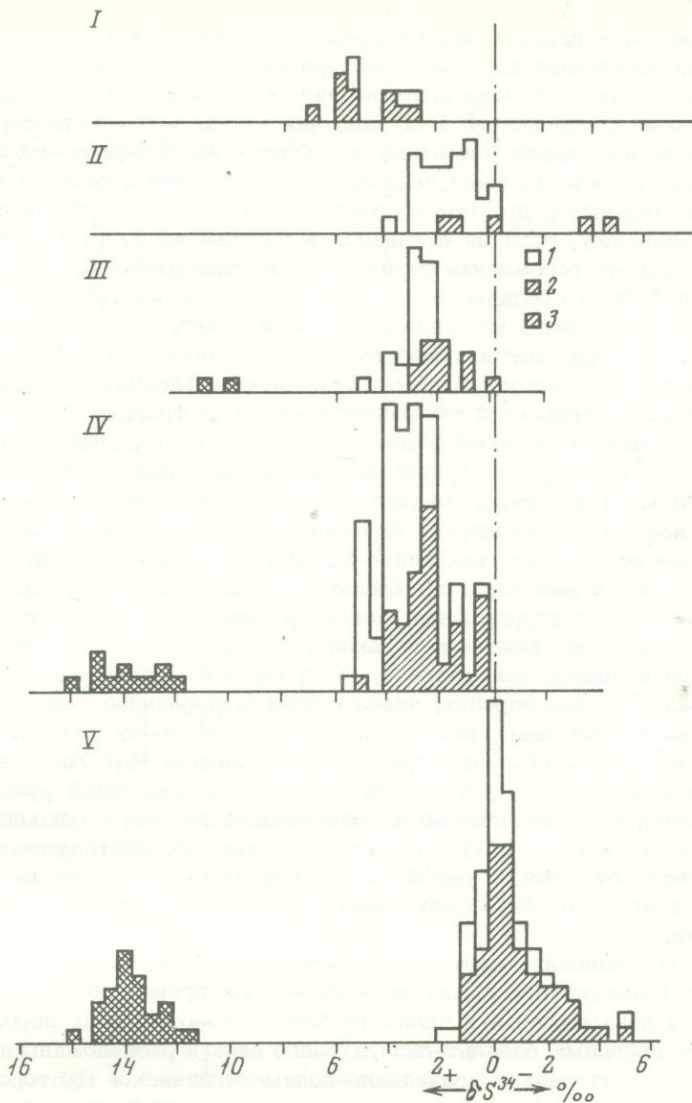


Рис. 80. Гистограммы изотопного состава серы сульфидов и сульфатов медноколчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений Кавказа

I - Урупское месторождение; II - Худесское (Скрипченко, 1966; Скрипченко и др., 1971); III - Алавердское; IV - Шемлугское; V - Ахталское месторождение (Севунц, 1972); 1 - пирит; 2 - сульфиды меди, цинка, свинца; 3 - сульфаты

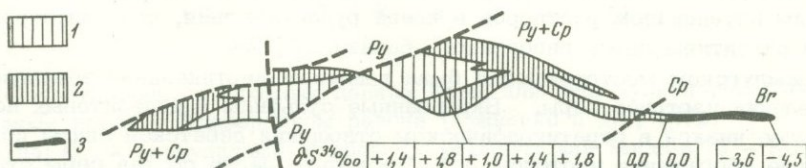


Рис. 81. Распределение изотопных отношений серы по рудному телу Худеского месторождения (Скрипченко, 1966)

1 - серноколчеданная руда; 2 - медисто-колчеданная; 3 - медистая сульфидно-гематитовая. Py - пирит; Cp - халькопирит; Br - борнит

Такое объяснение представляется вполне вероятным. К сожалению, исследователи нередко анализировали смеси минералов, тогда как известно, что сульфиды разного состава и близко одновременные по отложению, показывают различный изотопный состав серы. Эти различия могли затушевать серную изотопную зональность по залежи. Заметим, что борнит из сульфидно-гематитовых руд Худесского месторождения имел наибольшее содержание изотопа  $S^{32}$  (до  $3,5 - 4^0/00$ ) по сравнению с другими сульфидами. Эта особенность вообще свойственна этому минералу, если он отлагался в равновесии с другими сульфидами.

На Худесском месторождении пириты из пиритизированных кварц-серицит-хлоритовых пород были в среднем на  $1,3^0/00$  обогащены изотопом  $S^{34}$  по сравнению с сульфидами залежей массивных руд. Этот факт, по мнению Н.С. Скрипченко с соавторами, объясняется существованием вертикального температурного градиента при отложении сульфидов в метасоматитах и массивных рудах. Температура при этом рассматривается как фактор изотопного фракционирования, влияющий на изменение химического равновесия (Скрипченко и др., 1971). Один образец пирита из пиритной конкреции в кремнистых сланцах надрудной туфосланцевой толще Худесского месторождения показал аномально высокое содержание изотопа  $S^{32}$ , характерное для сероводорода биогенного происхождения ( $-24,8^0/00$ ).

Урупское месторождение, как видно из рис. 80, отличается от Худесского более однородным составом серы сульфидов и повышенным содержанием в ней изотопа  $S^{34}$ . На этом месторождении, согласно данным Н.С. Скрипченко с соавторами, не было выявлено каких-либо закономерных изменений изотопного состава серы сульфидов в поперечном разрезе, от прожилково-вкрапленных руд в гидротермально-измененных породах, через дифференцированное тело сплошных руд, к сульфидам из туфосланцев кровли залежи. Во всех зонах разреза значения  $\delta S^{34}$  варьировали от  $+3,3$  до  $+7,2^0/00$ , при средней величине  $+5,7^0/00$ . Аномальное значение  $\delta S^{34}$ , равное  $5,9^0/00$ , установлено в гальке колчеданной руды из базального слоя нижней юры, несогласно перекрывающей залежь Урупского месторождения (Скрипченко и др., 1971). Различие изотопного состава серы сульфидов Худесского месторождения, с одной стороны, и Урупского и Бескесского, с другой, — Н.С. Скрипченко (1966) объясняет различным источником серы этих групп месторождений.

Детальное исследование изотопного состава серы месторождений Закавказья — Алавердского, Шамлугского и Ахталского — было проведено А.Г. Севунцем (1972). Месторождения локализуются в толще вулканогенно-осадочных пород средней коры, сложенной породами базальт-диоритового ряда, и расположены на различных уровнях разреза. Ахталское колчеданно-полиметаллическое месторождение (или барит-полиметаллическое) залегает среди кварцевых порфиритов байоса. Алавердское медноколчеданное месторождение находится в пирокластических породах багского возраста. Шамлугское медноколчеданное месторождение приурочено к толще порфиритов, их брекчий и туфов, а также к подстилающим их вулканическим брекчиям и порфиритам байоса. Как видно из рис. 80, для всех месторождений Алавердского района характерен узкий диапазон вариаций изотопного состава серы сульфидов, в большинстве случаев не превышающий  $6^0/00$ . Средние величины изотопных отношений серы сульфидов в отдельных месторождениях близки и для Алавердского и Шамлугского составляют около  $+3^0/00$ , а для Ахталского  $-0,3^0/00$ . Некоторое повышение содержания легкого изотопа в сульфиде Ахталского месторождения, по мнению А.Г. Севунца (1972), обусловлено более высоким окислительным потенциалом растворов в конце рудоотложения, что подтверждается широким развитием здесь гилогенного барита.

На Шамлугском месторождении была выявлена вертикальная зональность в распределении изотопов серы. Вкрапленные сульфиды в андезитовых порфиритах из наиболее низкой в стратиграфическом отношении дебетской свиты показали наибольшее обогащение изотопом  $S^{34}$ . Несколько легче состав серы сульфидов из туфовых и вулканических брекчий андезитовых и дацитовых порфиритов вышележащей кошабердской свиты. В кератофирах рудоносной алавердишамлугской свиты значения  $\delta S^{34}$  для вкрапленных сульфидов наиболее близки к изотопному составу серы руд месторождения (рис. 82). Подобную закономерность в изменении соотношений изотопов серы А.Г. Севунц объясняет изменением режима кислорода по мере приближения гидротермальных растворов к земной поверхности.

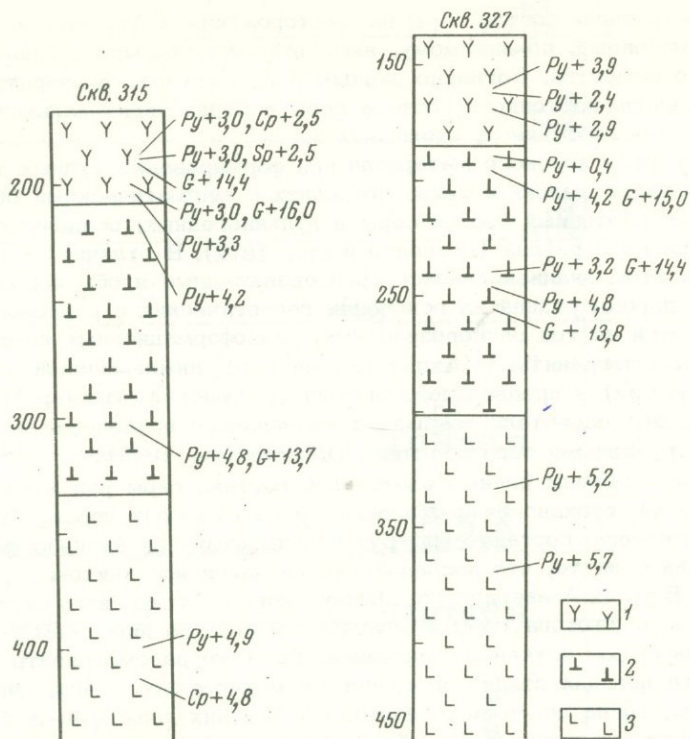


Рис. 82. Изотопный состав серы сульфидов рудовмещающих толщ Шамлугского месторождения (Севунц, 1972)

1 - андезитовые порфириты дебедской свиты; 2 - туфовые и вулканические брекчи андезитовых и дацитовых порфиритов кошабердской свиты; 3 - кератофиры алаверди-шамлугской свиты; Py - пирит; Sr - халькопирит; Sp - сфалерит; G - гипс.

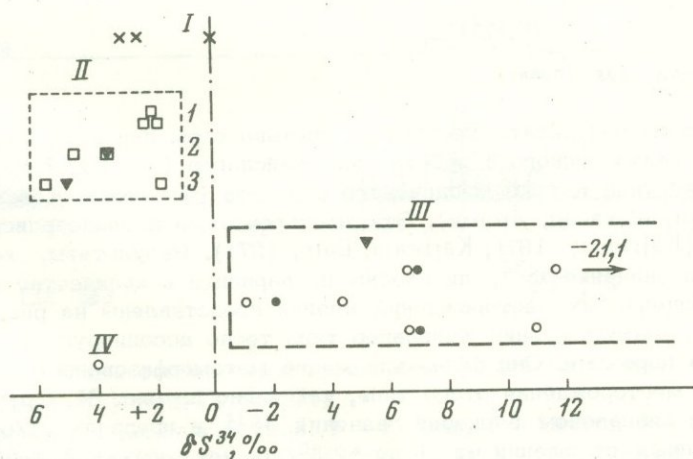


Рис. 83. Сопоставление изотопных данных серы для руд, вулканогенно-осадочных и интрузивных пород в Алавердском районе (Гриненко и др., 1972)

I - руда; II - интрузивные породы (1 - Банушский массив, 2 - Кохбский, 3 - Ахпатский); III - вулканогенно-осадочные породы юрского возраста; IV - метаморфизованные породы докембрия-кембрия. Заштрихованный треугольник - средневзвешенный изотопный состав серы для вулканогенно-осадочных пород нижней юры, байоса и бата (снизу вверх). Незаштрихованные квадраты и кружки - отдельные результаты изотопного анализа серы

Однородный изотопный состав серы на месторождениях Алавердского района предполагает гомогенный, по-видимому, высокотемпературный глубинный источник серы рудного вещества. Согласно данным А.А. Севунца, температура, определенная по различиям изотопного состава серы в парах пирит-халькопирит, для руд Шамлугского месторождения, около 350°С.

Чтобы оценить роль корового материала при формировании рудных тел месторождений Алавердского района и связь последних с магматическими образованиями, был определен изотопный состав серы в вулканогенных, осадочных и интрузивных породах данного района (Гриненко и др., 1972). В отличие от предыдущих исследований при этом анализировались средневзвешенные пробы пород. Отметим, что интрузивные породы района на основании геологических и радиологических данных расчленяются на три разновозрастных, разноформационных комплекса: среднеюрский – плагиогранитный (Ахлатский массив), нижнемеловой – тоналитовый (Кохбский массив) и предверхнеэоценовый (Банушский массив; Мелконян, 1971). Некоторые исследователи связывают колчеданное оруденение в Алавердском районе с интрузивными образованиями (Вартапетян, 1965).

На рис. 83 сопоставлены данные изотопного состава серы руд месторождений Алавердского района, вулканогенно-осадочных и интрузивных пород. Существенное различие изотопного состава серы руд и вмещающих их вулканогенно-осадочных пород указывает на то, что последние не являлись источником серы для сульфидных залежей. В рудах Алавердского, Шамлугского и Ахтальского месторождений содержание тяжелого изотопа серы в среднем на 2–3‰ ниже, чем в породах поздних интрузивных фаз изученных массивов. Если же рассматривать руды как продукты наиболее поздних стадий эволюции магматического очага, давшего интрузивные массивы, тогда содержание изотопа  $S^{34}$  в них должно быть более высоким, чем в интрузивных породах. Подобная тенденция была отмечена ранее для других интрузивных массивов (Smitheringale, Jensen, 1963). На основании этого факта было предположено, что отсутствует генетическая связь серы руды и интрузивных массивов в Алавердском районе (Гриненко и др., 1972). К этому же выводу пришел и Р.Л. Мелконян на основании изучения петрохимических особенностей интрузивов; он показал отсутствие металлогенетической специализации их и кислых субвулканических образований на медь, свинец и цинк (Мелконян, 1971). По-видимому, медноколчеданное оруденение Алавердского района имело глубинный, верхнемантийный источник серы.

### *Месторождения Японии*

Известны результаты изотопного состава серы для ряда колчеданных месторождений палеозойского возраста типа Кайслагер (Хитачи, Бесши, Янахара) и месторождений типа Куроко миоценового возраста (Фурутобе, Козака, Айнай, Ханава, Ханаока, Шаканай, Имами). Эти месторождения исследовались Кадживарой и Дэйтом (Kajiwara, 1971; Kajiwara, Date, 1971). Результаты, характеризующие средние значения  $\delta S^{34}$ , диапазоны их вариаций и количество изотопных анализов из колчеданных месторождений Японии представлены на рис. 84.

Колчеданные месторождения Кайслагер типа тесно ассоциируют с основными вулканическими породами. Они более или менее метаморфизованы и деформированы. Отдельные месторождения этого типа, как видно из рис. 84, характеризуются довольно узким диапазоном вариаций значений  $\delta S^{34}$  в пределах 2‰, средние значения изотопных отношений от +1 до +2,3‰. Для залежей Хитачи и Янахара было выявлено слабое обогащение изотопом  $S^{32}$  (на 0,3–0,6‰) сульфидов по направлению к висячему боку. Температуры, определенные по изотопному фракционированию серы между сосуществующими пиритом и халькопиритом на всех месторождениях Кайслагер типа близки и равны 300°С (рис. 85).

Месторождения Куроко типа представляют собой стратиформные залежи массивных сульфидов, образованные в тесной генетической связи с субмаринной кислой вулканической деятельностью миоценового возраста. Месторождения обнаруживают минералогическую зональность (снизу вверх): кремнистые или рассеянные руды

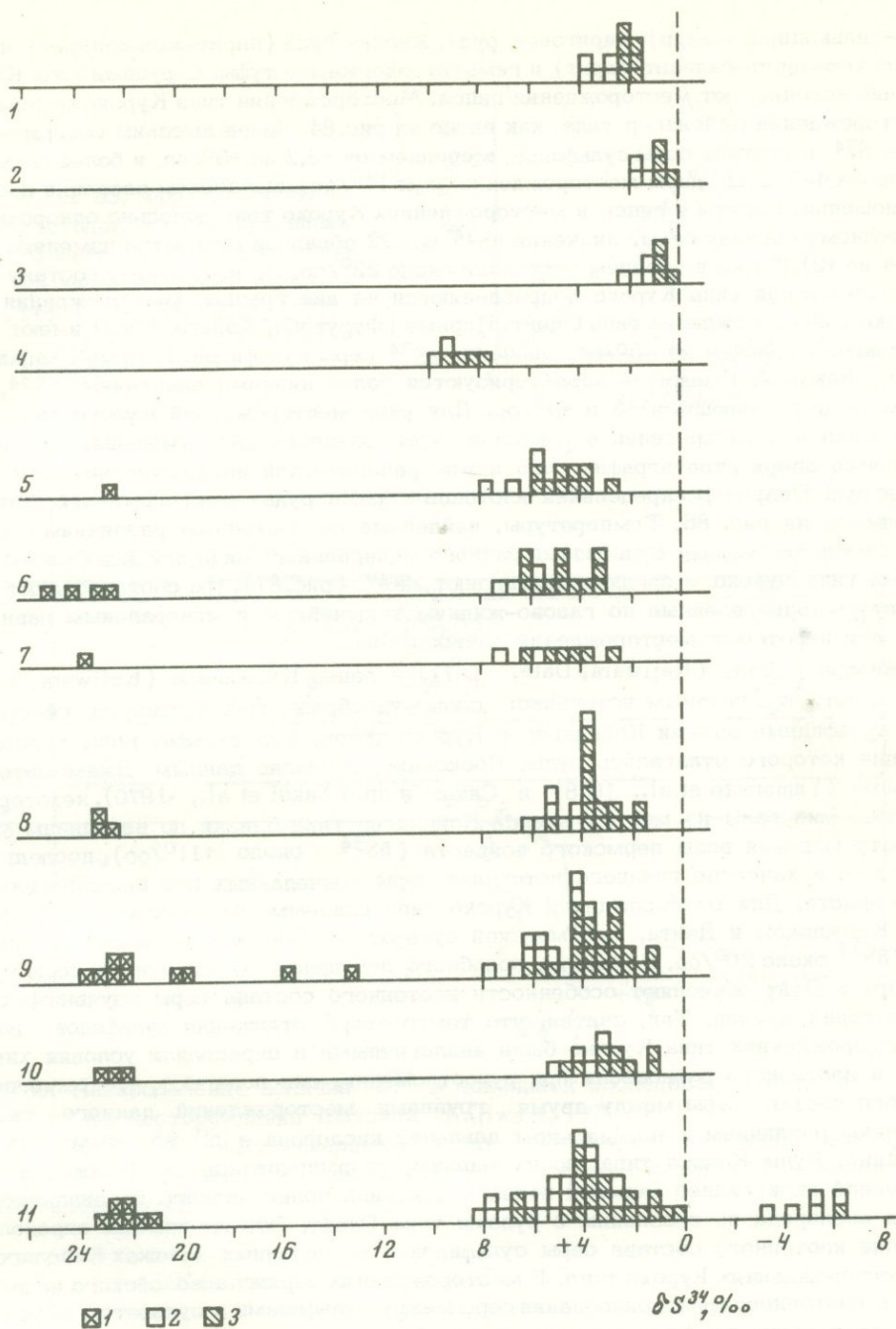


Рис. 84. Изотопный состав серы колчеданных месторождений Японии (Kajiwara, 1971; Kajiwara, Date, 1971)

Месторождения Кайслагер типа: 1 - Хитачи, 2 - Бесши, 3 - Янаха-  
ра, 4 - Шимокава; месторождения Куроко типа: 5 - Фурутобе, 6 - Ко-  
зака, 7 - Айнай, 8 - Ханава, 9 - Ханаока, 10 - Имами, 11 - Шаканай:  
1 - сульфиды; 2 - пирит; 3 - сульфиды меди, цинка и свинца

(пирит-халькопирит-кварц), пиритовая руда, желтая руда (пирит-халькопирит) черная руда (сфалерит-галенит-барит) и гематитсодержащие туфы. С рудами типа Куроко обычно ассоциируют месторождения гипса. Месторождения типа Куроко отличаются от месторождений Кайслагер типа, как видно из рис. 84, более высоким содержанием изотопа  $S^{34}$  в составе серы сульфидов, в среднем от +3,2 до +5°/оо, и более широким (в пределах 4-5, а на одном месторождении даже 14°/оо) диапазоном вариаций изотопных отношений. Бариты и гипсы в месторождениях Куроко типа довольно однородны по изотопному составу серы. Значения  $\delta S^{34}$  для 22 образцов сульфатов изменяются от +25,4 до +21,9°/оо, в среднем составляя около 22°/оо. По изотопному составу серы месторождения типа Куроко подразделяются на две группы: месторождения типа Козака и месторождения типа Одейт. Первые (Фурутобе, Козака, Айна) имеют более высокие, в среднем до +5°/оо, значения  $\delta S^{34}$  серы сульфидов. Вторые (Ханава, Ханаока, Шаканай, Имами) - характеризуются более низкими значениями  $\delta S^{34}$ , в среднем не превышающими +3 и +4°/оо. Для ряда месторождений Куроко типа выявлено зональное распределение изотопов серы: значения  $\delta S^{34}$  уменьшаются по направлению вверх стратиграфической и минералогической последовательности отложения руд. Разрез распределения изотопов серы в рудах месторождений Шаканай приведен на рис. 86. Температуры, найденные по изотопным различиям серы между сосуществующими сульфидами разного минерального вида для всех месторождений типа Куроко, в среднем составляют 250°С (рис. 87). Им соответствуют температуры, определенные по газово-жидким включениям и минеральным равновесиям для некоторых месторождений данного типа.

Кадживара и Дэйт (Kajiwara, Date, 1971) и ранее Кадживара (Kajiwara, 1971) предполагают, что главным источником серы рудообразующих растворов, сформировавших сульфидные залежи Кайслагер и Куроко типов, был сульфат воды того моря, на дне которого отлагались руды. Поскольку, согласно данным Джамомото с соавторами (Yamamoto et al., 1968) и Сакаи и др. (Sakai et al., 1970), некоторые сульфатные минералы из месторождений Кайслагер типа близки по величинам  $\delta S^{34}$  к сульфату морской воды пермского возраста ( $\delta S^{34}$  около +11°/оо), последний принимается в качестве главного источника серы колчеданных руд верхнепалеозойского возраста. Для месторождений Куроко типа главным источником серы, по мнению Кадживары и Дэйта, был морской сульфат миоценового возраста со значением  $\delta S^{34}$  около 20°/оо. Исходя из подобного допущения об источнике серы руд, Кадживара и Дэйт объясняют особенности изотопного состава серы изученных ими месторождений Японии. Так, считая, что температуры отложения сульфидов на всех месторождениях типа Куроко были аналогичными и определяли условия химического и изотопного равновесия при рудоотложении, они полагают, что различия изотопного состава серы между двумя группами месторождений данного типа обусловлены различием в парциальном давлении кислорода и pH во время их образования. Руды Козака типа, по их мнению, формировались в бассейнах с ограниченной циркулирующей морской воды, в условиях более низкого парциального давления кислорода по сравнению с рудами типа Одейт. Эта же причина определяет и различие изотопного состава серы сульфидов в колчеданных залежах Кайслагер типа и месторождениях Куроко типа. В месторождениях верхнепалеозойского возраста величины изотопного фракционирования серы между сульфидами и сульфатом морской воды соответствующего времени меньше таковых для месторождений миоценового возраста. Это свидетельствует о том, что сульфиды в месторождениях Кайслагер типа были отложены при более низком парциальном давлении кислорода, чем в месторождениях типа Куроко, при допущении, что температуры рудоотложения на всех месторождениях были сходны. Вариации и зональное распределение изотопных отношений серы в рудных телах изученных месторождений Кадживара и Дэйт (Kajiwara, Date, 1971) объясняют изменениями в парциальном давлении кислорода и (или) pH в течение рудоотложения. Возрастание значений  $\delta S^{34}$  снизу вверх стратиграфической и минералогической зональности руд Куроко типа они связывают с увеличением вклада сульфата морской воды, смешивающейся с восходящей гидротермальной системой, имеющей низкое парциальное давление кислорода и низкую величину pH по сравнению с морской водой.

Здесь следует более детально остановиться на точке зрения Кадживары и Дэйта относительно морского сульфата как главного источника серы руд Куроко типа.

Рис. 85. Фракционирование изотопов серы в сульфидах разного минерального вида из месторождений Кайслагер (Kajiwara, Date, 1971)  
 Py - пирит; CP - халькопирит

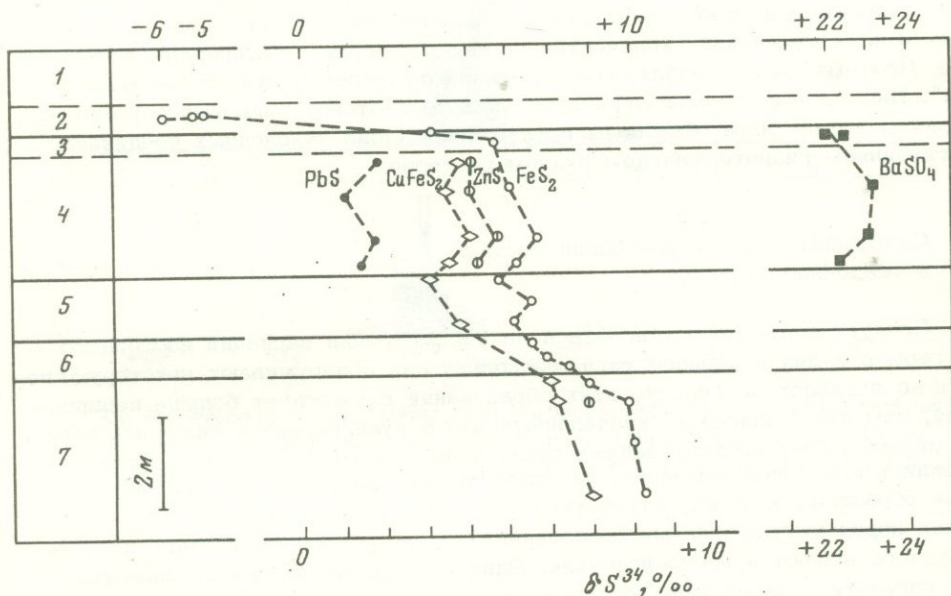
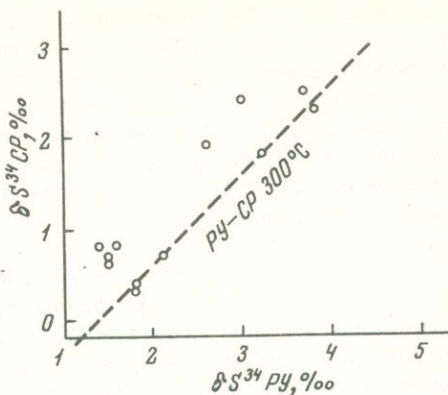
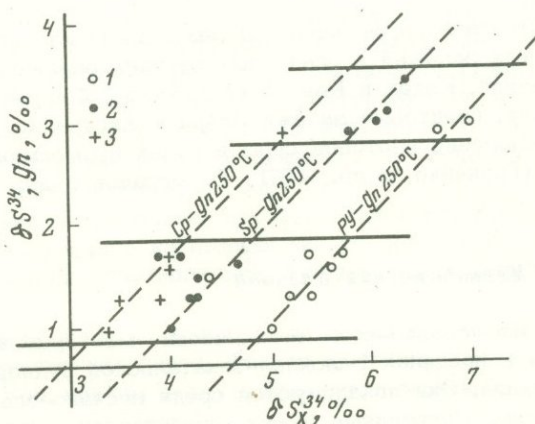


Рис. 86. Распределение величин  $\delta S^{34}$  в зональной последовательности отложения руд на месторождении Шаканай (Kajiwara, 1971)

1 - туфы; 2 - гематит-кварцевая зона; 3 - зона, обогащенная баритом; 4 - черные руды; 5 - желтые руды; 6 - пиритовые руды; 7 - жильные и рассеянные руды

Рис. 87. Фракционирование изотопов серы в сульфидах разного минерального вида из месторождений типа Куроко (Kajiwara, Date, 1971)  
 1 - пирит (Py); 2 - сфалерит (Sp); 3 - халькопирит (Cp); Gn - галенит



Вероятно, часть залежей может образоваться таким путем. Примером этому является колчеданное месторождение Шимакова юрского возраста, сульфиды которого показали существенное обогащение тяжелым изотопом  $S^{34}$ , до 8–9‰ (рис. 84). Однако предположение названных исследователей о преимущественно сульфатном источнике серы для многих колчеданных месторождений Японии нуждается в дальнейшем уточнении. Кадживара и Дэйт не обсуждают механизма вовлечения и восстановления морского сульфата в рудном процессе. Объясняя вариации изотопов серы в разных месторождениях и в различных типах руд одного и того же месторождения, они исходят из допущения о постоянстве температуры рудоотложения (около 250°C во всех случаях). Однако месторождения Кайслагер и Куроко типов, по их же собственным данным, различны по температуре образования. Известно также, что "черные" руды отлагались при температурах около 100°C (Смирнов и др., 1968), а при таких низких температурах невозможно химическое восстановление сульфата и установление изотопного равновесия между сероводородом и сульфатом. Последовательное изменение изотопного состава серы в разного типа рудах Куроко месторождений может происходить, согласно схеме Кадживары и Дэйта, лишь при резком изменении: количества восстановленных соединений серы в растворе. Поэтому должно наблюдаться уменьшение запасов руд от "желтых" к "черным". Наблюдаемые закономерности вариаций изотопов серы в месторождениях Японии могут также быть объяснены возрастанием доли окисленных соединений серы в глубинном гидротермальном рудном растворе.

Сульфидные залежи колчеданного типа  
в осадочных толщах

Следует отдельно остановиться на рассмотрении вариаций изотопного состава серы в рудах подобного типа, поскольку они обнаруживают некоторую специфику, и во взглядах на генезис этих образований существует больше неопределенностей, чем для "типичных" колчеданных руд в вулканогенно-осадочных породах. По минеральному составу залежи существенно не отличаются от других месторождений колчеданной формации, по условиям же залегания они напоминают осадочные образования. Ввиду отсутствия или слабого проявления в разрезах вмещающих пород магматогенных образований трудно объяснить условия концентрации рудного вещества и его источник. Одни исследователи придерживаются мнения о сингенетично-осадочном образовании руд при взаимодействии бактериального сероводорода с металлами, привнесенными в море при выветривании или с подводными эксгаляциями (Шнейдерхен, 1958; Страхов, 1963). Другие считают источником серы и металлов подводные эксгаляции (Крауше, 1955), третьи предполагают для них магматическое гидротермальное происхождение (Anger et al., 1966; Бородаевская и др., 1966). В.И. Смирнов (1968) рассматривает подобные месторождения в качестве производных газо-гидротермальных потоков, отделившихся от глубинных вулканических очагов, причем вещество этих потоков сносилось в сторону от центров вулканической активности, создавая месторождения отдаленной терригенной формации.

В настоящее время известны результаты изотопного состава серы для ряда колчеданных залежей в осадочных породах различного возраста. Это месторождения Филизчай, Катех и Кацдаг на Кавказе, Мегген и Раммельсберг в Центральной Европе, пиритовые залежи Найрн в Австралии. Наиболее детально исследовано распределение изотопов серы в рудах и вмещающих породах месторождений Кавказа (Гриненко, и др., 1971; Виноградов и др., 1971), на которых мы и остановимся.

### *Месторождения Кавказа*

Колчеданно-полиметаллические месторождения Филизчай, Катех и Кацдаг находятся в пределах Белокано-Закатальской рудной зоны на южном склоне Большого Кавказа. Они локализируются среди песчано-сланцевой толщи ааленского яруса средней юры. Сульфидные залежи представлены согласными линзовидно-пластовыми телами, мощности которых изменяются от единиц до нескольких десятков метров.

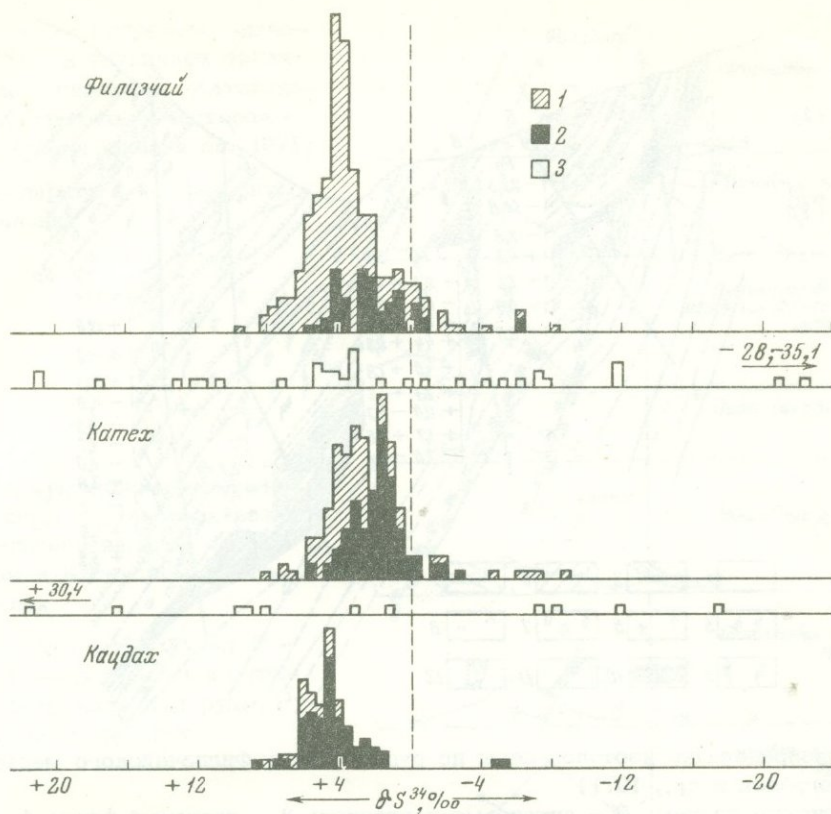


Рис. 88. Изотопный состав серы сульфидов рудных тел и пиритов вмещающих пород месторождений Фелизчай, Катех и Кацдаг (Виноградов и др., 1971)

1 - пирит рудных тел; 2 - сфалерит; галенит, халькопирит, пирротин; 3 - пирит вмещающих пород

Вещественный состав руд всех месторождений близок. Это существенно пиритовые залежи с переменным содержанием сульфидов цинка, свинца и меди, иногда присутствует также пирротин. Отдельные месторождения несколько отличаются по количественному соотношению различных сульфидов. Так, на Фелизчайском месторождении, наиболее крупном по запасам руд, преобладают руды колчеданно-полиметаллического состава, а пирротиновые составляют около 5% рудной массы в целом. Катехское месторождение характеризуется повышенной ролью сульфидов цинка и свинца, медная и пирротиновая минерализация здесь практически не проявлены. На Кацдагском месторождении развиты преимущественно медно-пирротиновые руды, при подчиненном значении колчеданно-полиметаллических. Минеральный состав, текстуры и последовательность минералообразования наиболее полно изучены на Фелизчайском месторождении. Согласно А.Г.Злотнику-Хоткевичу (1969), рудные тела здесь формировались в два этапа. Первый характеризуется отложением основной массы пирита, сфалерита, галенита и халькопирита. Второй этап отделен от первого тектоническими деформациями и метаморфизмом, в течение его образовались руды существенно пирротинового состава.

Результаты изотопного состава серы рудных тел Фелизчайского, Катехского и Кацдагского месторождений и сульфидов из вмещающих их пород представлены на рис. 88. Основные черты поведения изотопов серы в названных месторождениях заключаются в следующем.

1. Выявлено резкое различие величин и характера вариаций изотопных отношений серы в сульфидах руды и вмещающих пород. Спектр значений  $\delta S^{34}$  сульфидов из песчано-сланцевых толщ  $50 \text{ ‰}$ , причем здесь наблюдаются пириты, существенно

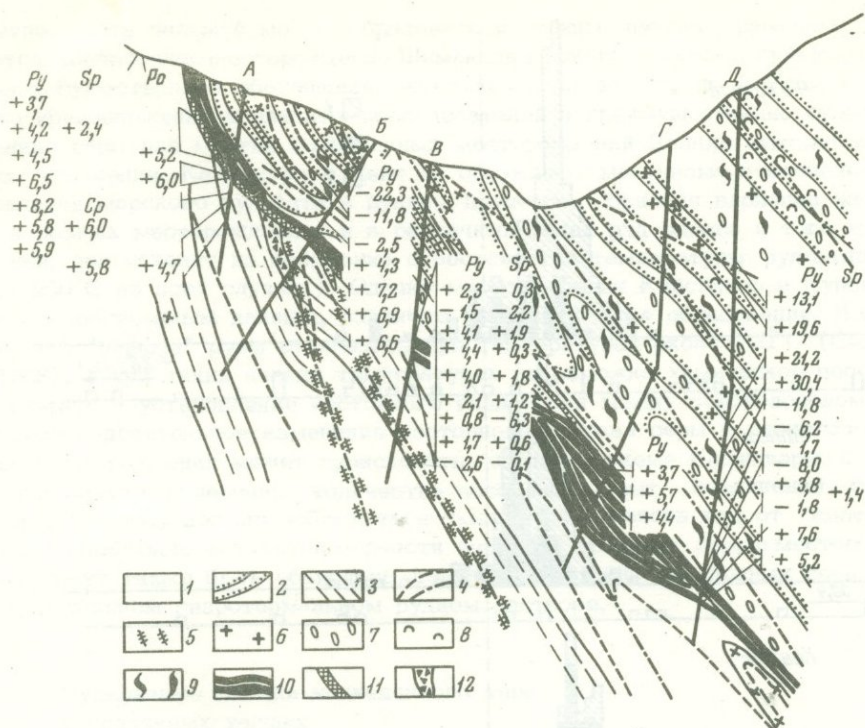


Рис. 89. Распределение изотопов серы по рудному телу Филизчайского месторождения (Виноградов и др., 1971)

1 - глинистые сланцы; 2 - аркозовые песчаники; 3 - песчаный флиш; 4 - полосчатая колчеданно-полиметаллическая руда; 5 - пятнисто-вкрапленная руда; 6 - массивная пиритовая руда; 7 - прожилковая пиритовая минерализация; 8 - конкреции и псевдоморфозы пирита по органическим остаткам; 9 - линзовидные скопления пылевидного пирита; 10 - линзовидные скопления мелкозернистого пирита; 11 - скопления кристаллического пирита в ядерных частях микроскладок скальвания; 12 - разрывные нарушения; Py - пирит; Sp - сфалерит; Sp - халькопирит; Po - пирротин

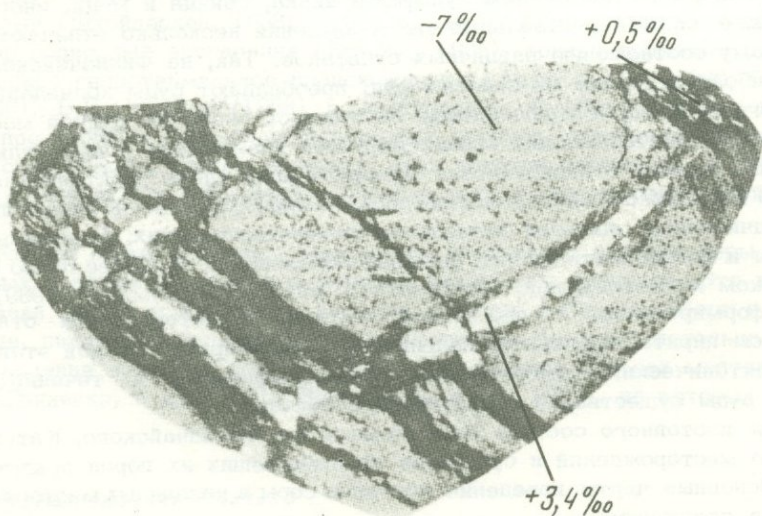


Рис. 90. Замещение биогенного пирита "рудным" пиритом на Филизчайском месторождении (Виноградов и др., 1971)

Рис. 91. Гистограммы значений  $\delta S^{34}$  в различных типах руд Фелизчайского, Катехского и Кацдагского месторождений (Виноградов и др., 1971)

1 - пирит; 2 - сфалерит;  
3 - галенит

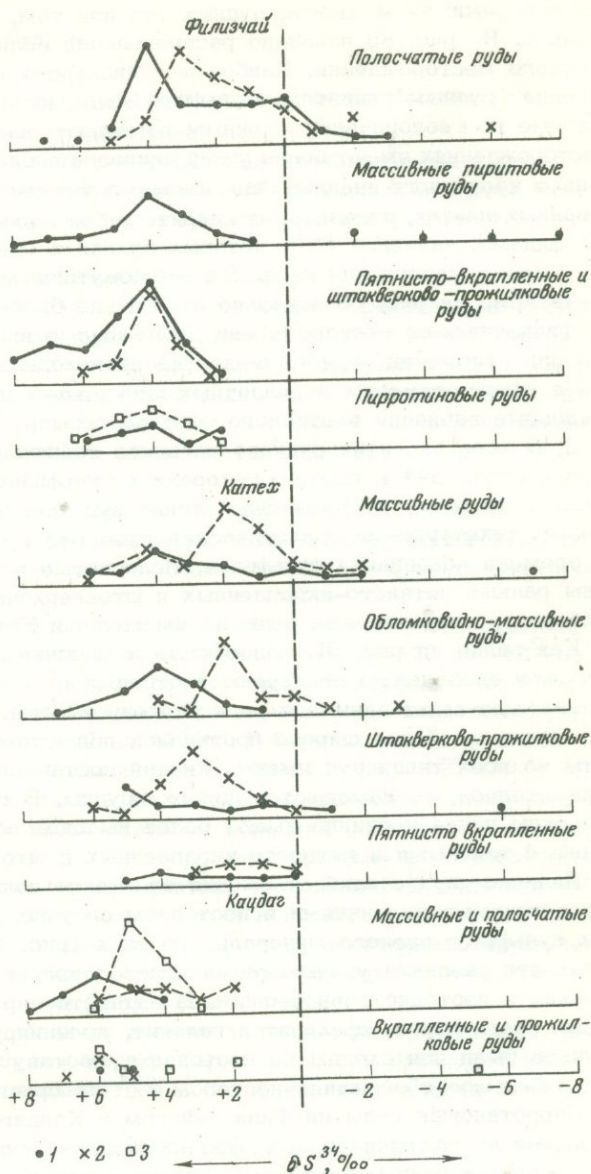
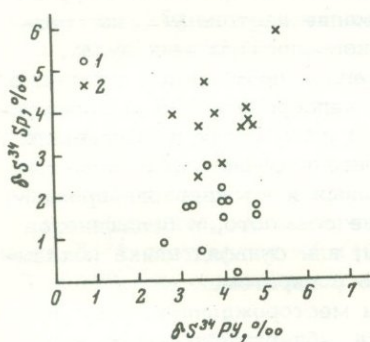


Рис. 92. Фракционирование изотопов серы в сульфидах разного минерального вида на Фелизчайском и Катехском месторождениях

1 - полосчатые руды; 2 - пятнисто-вкрапленные и штатверково-прожилковые руды; Ру - пирит; Sp - сфалерит



обогащенные как изотопом  $S^{32}$ , так и  $S^{34}$ . Подобные вариации изотопов серы свойственны сульфидам, образованным из бактериального сероводорода в несколько меняющихся условиях осадконакопления.

Руды всех трех месторождений оказались более однородны по составу серы, чем сульфиды в породах. Хотя значения  $\delta S^{34}$  в сульфидах рудных тел изменяются в целом в пределах  $16\text{‰}$ , большинство проб, как видно из рис. 88, группируются в диапазоне значений  $\delta S^{34}$  от  $+2$  до  $+6\text{‰}$ . Средние величины изотопных отношений серы на Фелизчайском и Кацдагском месторождениях близки к  $+4\text{‰}$ , на Катехском - к  $+2\text{‰}$ .

2. В рудах месторождений на фоне относительно однородного распределения изотопных отношений серы отмечаются существенные локальные вариации. Сульфиды с аномальным составом серы чаще всего локализируются в краевых участках залежей, в местах их выклинивания, на контактах со сланцами как со стороны висячего, так и лежачего бока. Реже наблюдаются они среди массивной руды, обы-

чно в пережимах мощности рудных тел или там, где в них присутствуют прослойки сланцев. На рис. 89 показано распределение величин  $\delta S^{34}$  в рудном теле Филизчайского месторождения. Наибольшая дисперсия изотопных отношений серы свойственна "рудным" пиритам, Сульфиды меди, цинка и свинца, а также пирротин, которые по геологическим данным замещают основную массу пирита, на всех месторождениях имеют более узкий диапазон вариаций значений  $\delta S^{34}$ . Сопоставление данных изотопного анализа серы и взаимоотношений сульфидов, наблюдаемых в полированных шлифах, показало, что пириты с "аномальным" составом серы замещаются сульфидами, значения  $\delta S^{34}$  которых близки к среднему значению этой величины для месторождения или являются промежуточными между последней и аномальным значением. На рис. 90 показано замещение биогенного пирита "рудным" пиритом на Филизчайском месторождении. Изложенные выше факты дали основание полагать, что при отложении рудного вещества происходило замещение им биогенных пиритов, ранее присутствующих в осадочных глинисто-сланцевых породах, что обусловило локальные вариации изотопного состава серы руды.

3. В ходе развития рудного процесса наблюдается повышение содержания тяжелого изотопа  $S^{34}$  в поздних генерациях сульфидов. На рис. 91 представлены гistogramмы значений  $\delta S^{34}$  в разных типах руд трех месторождений. По геологическим данным текстурно-минералогические типы руд грубо отражают проявления разных по времени ассоциаций сульфидов. Полосчатые и массивные руды были сформированы раньше пятнисто-вкрапленных и штокверково-прожилковых. Еще позднее образовались пирротиновые руды на Филизчае и Катехе.

Как видно из рис. 91, полосчатые и массивные руды на всех месторождениях показали наибольшую дисперсию изотопных отношений серы. Принимая во внимание изложенные выше данные о роли биогенной серы, можно полагать, что процессы метасоматоза более широко проявились при отложении руд на ранних стадиях. Пириты во всех типах руд имеют близкий состав серы. Что касается сульфидов полиметаллов, то намечаются две их группы. В полосчатых и массивных рудах сульфиды цинка и свинца имеют более высокое содержание изотопа  $S^{32}$  по сравнению с таковыми в пятнисто-вкрапленных и штокверково-прожилковых рудах.

Наличие двух стадий отложения сульфидов полиметаллов подтверждается также определенными различиями в изотопном составе серы непосредственно ассоциирующих сульфидов разного минерального вида (рис. 92). В полосчатых и массивных рудах эти различия указывают на кристаллизацию пирита и сфалерита в условиях, близких к изотопно равновесным. В пятнисто-вкрапленных и штокверково-прожилковых рудах пирит, сфалерит и галенит, ассоциирующие совместно, в большинстве случаев были или сходны по изотопному составу серы, или сульфид цинка показывал небольшое обогащение изотопом  $S^{34}$  по сравнению с пиритом.

Пирротиновые руды на Филизчайском и Кацдагском месторождениях, сформировавшиеся на заключительных стадиях рудного процесса, обнаружили еще большее обогащение тяжелым изотопом серы по сравнению с поздними сфалеритом и галенитом. Пирит и халькопирит, секущие пирротиновые руды, имели еще более высокое содержание изотопа  $S^{34}$ , до 6-7‰.

Характер вариаций изотопных отношений серы в рудах колчеданных месторождений Южного склона Большого Кавказа показывает, что минералы собственно рудных стадий были образованы довольно гомогенными по составу серы растворами, причем способ отложения руд был преимущественно метасоматическим. Рудные растворы были в среднем обогащены изотопом  $S^{34}$  до 2-4‰ по сравнению с серой метеоритов. Поскольку месторождения Филизчай, Катех и Кацдаг по величинам изотопных отношений серы и по характеру эволюции их в ходе рудного процесса сходны с некоторыми колчеданными месторождениями Урала (Сибай, Учалы), это предполагает их генетическую близость и преимущественно глубинный источник серы руд (Виноградов и др., 1971).

Результаты изотопного состава серы колчеданно-полиметаллических месторождений Раммельсберг и Мегген представлены на рис. 93.

Наиболее систематически исследовано распределение изотопов серы в рудах Раммельсберга. Для этого месторождения известно 278 изотопных анализов серы сульфидов и 90 анализов серы баритов, которые охватывают все рудные тела и типы руд (Anger et al., 1966).

Геологические особенности этого месторождения суммированы в недавней работе В.И.Смирнова и В.И.Казанского (1972). Месторождение представлено согласными пластовыми залежами сульфидных руд с баритом (Старая и Новая залежь), находящимися среди песчано-сланцевых отложений верхов среднего девона, содержащих тонкие прослои туфов. Руды обычно стратифицированы. В основании разреза развиты богатые медные и свинцово-цинковые руды, в верхней части и на флангах — баритовые и полосчатые сульфидные руды, постепенно переходящие в безрудные глинистые сланцы.

В настоящее время большинство исследователей придерживаются гипотезы, что сульфидные руды отложились на дне среднедевонского моря из магматогенных гидротермальных растворов, т.е. месторождение имеет вулканогенно-осадочное происхождение.

Как видно из рис. 93, сера сульфидов месторождения существенно обогащена тяжелым изотопом, значения  $\delta S^{34}$  в них в целом изменяются от +23 до  $-15^{\circ}/\text{‰}$ . Наиболее значительные вариации изотопного состава серы свойственны пиритам. Сульфиды меди, цинка и свинца более однородны по соотношению изотопов серы, значения  $\delta S^{34}$  для них колеблются от +22 до  $+4^{\circ}/\text{‰}$ . В баритах эти величины изменяются от +13,2 до  $+36,7^{\circ}/\text{‰}$ , но в большинстве случаев близки к  $+23^{\circ}/\text{‰}$ .

Пириты из конкреционных обособлений в виссенбахских шиферах, подстилающих рудные тела, имеют чрезвычайно большой диапазон вариаций изотопного состава серы от +55 до  $-32,7^{\circ}/\text{‰}$ , что свойственно пиритам, образованным из сероводорода биогенного происхождения. На основании тех фактов, что диапазоны вариаций  $\delta S^{34}$  для пиритов из пород и пиритов рудных тел сходны и в последних наблюдаются образцы, существенно обогащенные легким изотопом серы, исследователи, изучавшие это месторождение, пришли к выводу, что в составе рудных залежей также присутствуют пириты с биогенной серой (Anger et al., 1966).

Для сфалерита, халькопирита и галенита в рудных линзах, где нет барита, значения  $\delta S^{34}$  составляют +7 и  $+8^{\circ}/\text{‰}$ , там же, где барит есть, они повышаются от +15 до  $+20^{\circ}/\text{‰}$ , однако здесь могут наблюдаться и более низкие значения этих величин.

В мощных рудных телах по направлению от лежащего бока к кровле значения  $\delta S^{34}$  для сульфидов меди, цинка и свинца закономерно увеличиваются от +7 до  $+20^{\circ}/\text{‰}$ , что авторы объясняют предпочтительным осаждением легкого изотопа серы в начальные стадии рудного процесса вследствие кинетического изотопного эффекта. На основании более однородного изотопного состава серы сфалерита, халькопирита и галенита предполагается отложение их из гомогенных высокотемпературных растворов, что согласуется с гипотезой о магматогенном источнике их серы. Высокое содержание изотопа  $S^{34}$  в сульфидах месторождения Раммельсберг предполагает добавку в них тяжелой сульфатной серы девонского моря (Anger et al., 1966).

Существенное обогащение изотопом  $S^{34}$  обнаружили и сульфиды месторождения Мегген, сходного с Раммельсбергом по условиям залегания и составу руд (рис. 93).

Гистограммы распределения изотопного состава серы в различных сульфидах и баритах этого месторождения показаны на рис. 94. Всего было проанализировано на изотопный состав серы 65 образцов сульфидов и 72 образца барита (Buschendorf et al., 1963).

Как видно из рис. 94, значения  $\delta S^{34}$  в сульфидах руды этого месторождения изменяются от +23 до  $+12^{\circ}/\text{‰}$ , в баритах от +27 до  $+21^{\circ}/\text{‰}$ . Изотопный состав серы пирита, сфалерита и галенита из рудной залежи практически одинаков, будучи в среднем на  $5^{\circ}/\text{‰}$  легче серы барита. Сульфиды, рассеянные в боковых породах, показали широкий спектр вариаций соотношений изотопов, свойственный сере биогенного происхождения.

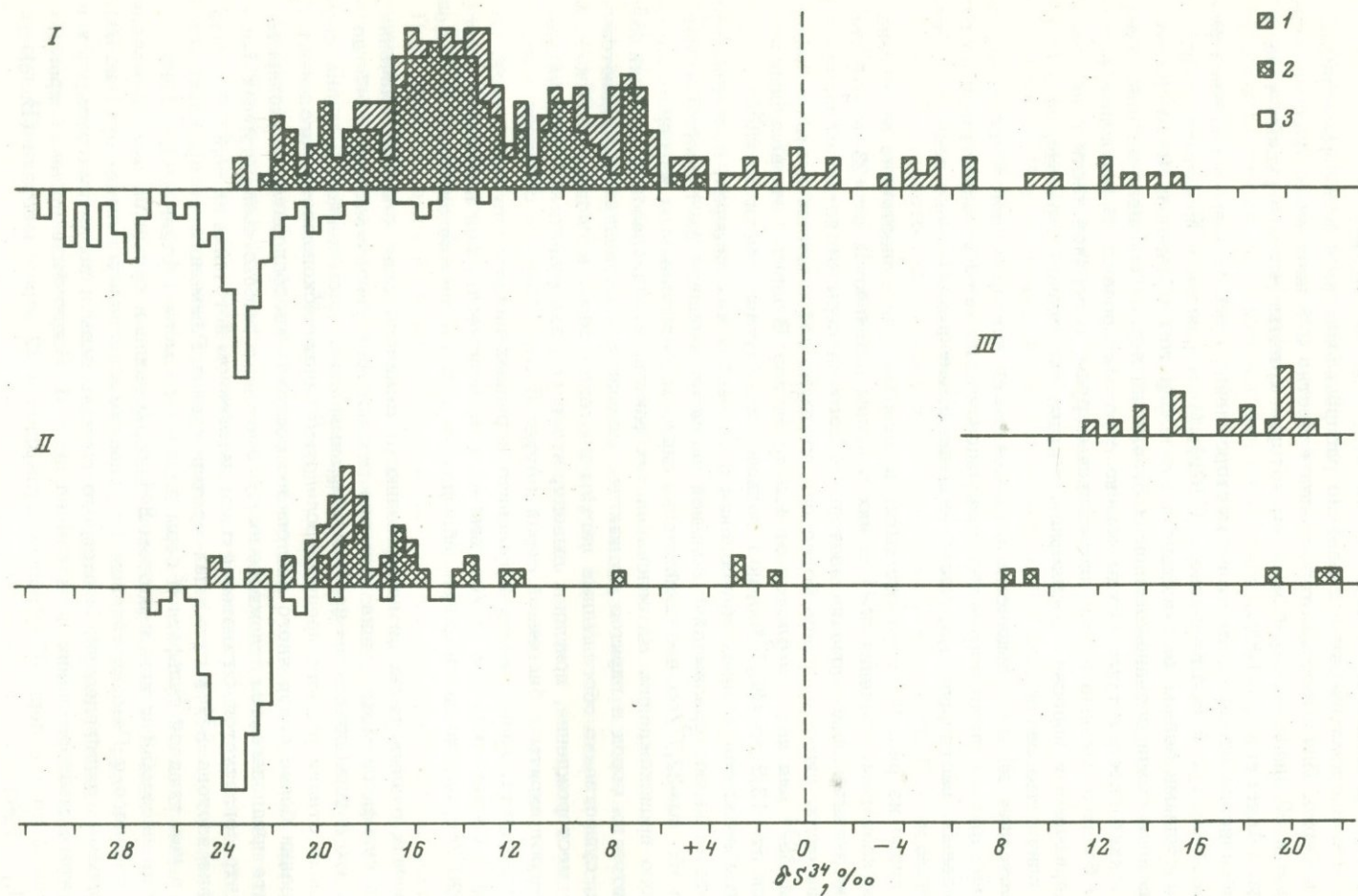


Рис. 93. Изотопный состав серы некоторых месторождений колчеданного типа в терригенно-осадочных породах  
 I - месторождение Раммельсберг; II - Мерген (Anger et al., 1966; Buschendorf et al., 1963); III - Найрн (Jensen, Whittles, 1969); 1- пирит; 2 - сульфиды, меди, цинка, свинца; 3 - барит

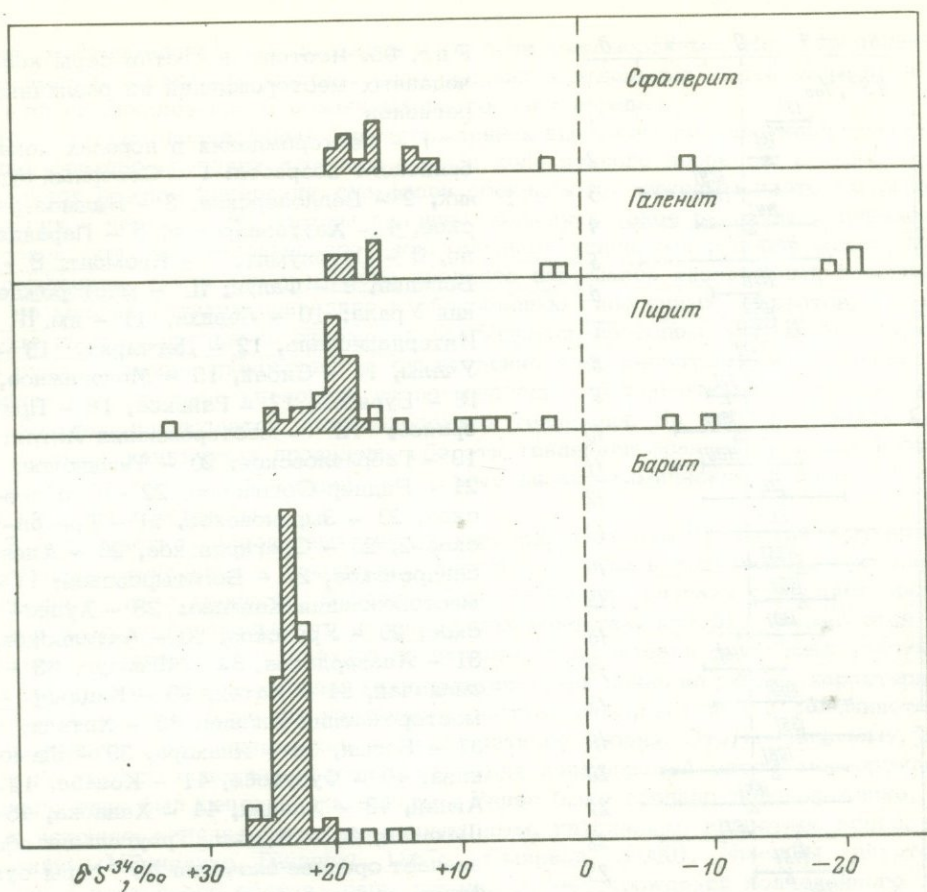


Рис. 94. Гистограммы распределения изотопов серы в различных сульфидных породах и барите месторождения Мегген (Buschendorf et al., 1963)  
 Незаштрихованные квадраты – минералы во вмещающих породах

На основании факта высокого содержания изотопа  $S^{34}$  в составе серы сульфидов рудной залежи, исследователи, изучавшие месторождение Мегген, предполагают вовлечение в рудный процесс сульфатной серы осадочного происхождения, которая была восстановлена в глубинном источнике, впоследствии отделившем рудные растворы. Для барита, сопровождающего сульфидные залежи, источником серы являлся сульфат морской воды на месте отложения (Buschendorf et al., 1963).

#### *Пиритовые залежи Найри в Австралии*

Месторождение Найри представлено рядом пластовых залежей пирита с пирротинном в породах кембрийского возраста, сложенных граувакками, кварцитами, алевритами. Значения  $\delta S^{34}$  в 19 образцах сульфидов этого месторождения изменяются от -11,7 до -20,6 ‰ (рис. 93). Высокое содержание легкого изотопа  $S^{32}$  в сульфидах предполагает бактериогенный источник их серы, что согласуется с геологическими данными о сингенетическом образовании руд (Jensen, Whittles, 1969).

Основные особенности изотопного состава серы колчеданных месторождений

Выше были рассмотрены фактические данные по вариациям изотопов серы в сульфидных залежах колчеданного типа из различных районов мира, которые различаются по возрасту, геологическим условиям локализации, составу руд, степени метаморфизма. Обобщенные данные изотопного состава серы сульфидов этих

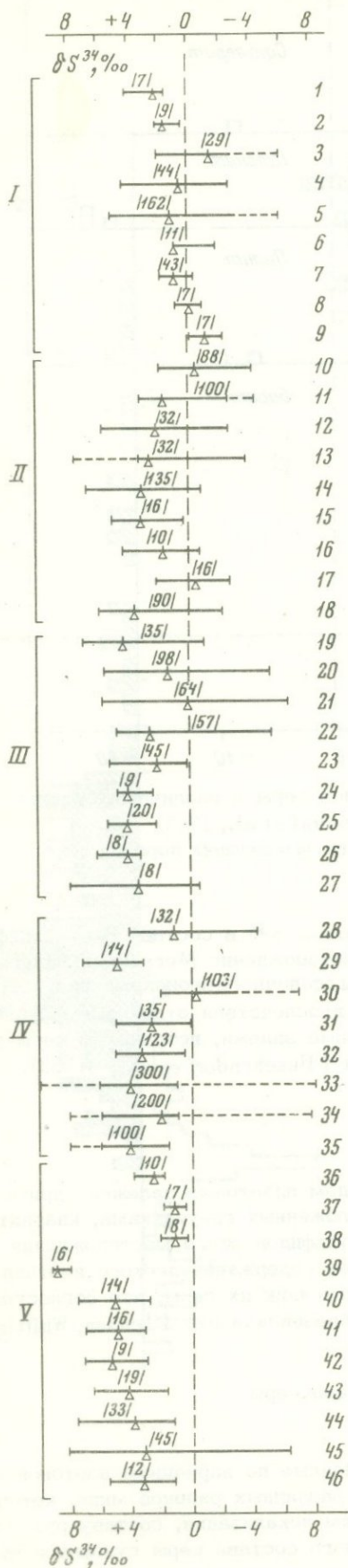


Рис. 95. Изотопный состав серы колчеданных месторождений из различных регионов

I - месторождения в породах докембрийского возраста: 1 - Северный рудник, 2 - Ведлозерское, 3 - Нялмозерское, 4 - Хаутаваарское, 5 - Парандово, 6 - Оутокумпу, 7 - Квемонт, 8 - Болиден, 9 - Фалун; II - месторождения Урала: 10 - Левиха, 11 - им. III Интернационала, 12 - Дегтярка, 13 - Учаль, 14 - Сибай, 15 - Молодежное, 16 - Бурибай, 17 - Гайское, 18 - Приорское; III - месторождения Алтая: 19 - Габриэловское, 20 - Тишинское, 21 - Риддер-Сокольное, 22 - Старковское, 23 - Зырянское, 24 - Греховское, 25 - Снегиревское, 26 - Александровское, 27 - Богатыревское; IV - месторождения Кавказа: 28 - Худесское, 29 - Урупское, 30 - Ахтальское, 31 - Алавердское, 32 - Шамлуг, 33 - Филизчай, 34 - Катех, 35 - Кацдаг; месторождения Японии: 36 - Хитачи, 37 - Бесши, 38 - Янахара, 39 - Шимокава, 40 - Фурутобе, 41 - Козаба, 42 - Айнай, 43 - Ханава, 44 - Ханаока, 45 - Шаканай, 46 - Имами. Треугольник обозначает среднее значение  $\delta S^{34}$  серы сульфидов, цифра в скобках над ним - число анализов

объектов, за исключением месторождений Центральной Европы и биогенных пиритовых руд, приведены на рис. 95.

Как видно из рисунка, для месторождений отдельных регионов не обнаруживается четких различий в величинах соотношений изотопов серы, ни в характере их вариаций. Намечаются лишь отдельные слабо выраженные тенденции. Так, в сильно метаморфизованных сульфидных залежах докембрийского возраста содержание изотопа  $S^{32}$  немного выше, чем в подавляющей массе месторождений другого возраста. Для некоторых миоценовых месторождений типа Куроки в Японии как будто обнаруживается тенденция к обогащению изотопом  $S^{34}$  по сравнению с месторождениями других регионов.

Для большинства же месторождений Урала, Алтая, Кавказа палеозойского и мезозойского возраста и ряда миоценовых месторождений Японии средние значения  $\delta S^{34}$  отклоняются от метеоритной серы на 0,5-4‰ в сторону обогащения изотопом  $S^{34}$ , пределы вариаций изменяются от 2 до 14‰ независимо от местонахож-

дения месторождений, их возраста и степени метаморфизма. Нет определенной зависимости изотопного состава серы сульфидов отдельных месторождений и от условий их локализации в различных по составу породах.

В некоторых колчеданных месторождениях выявлены две противоположные тенденции фракционирования изотопов серы в ходе рудного процесса. В одних месторождениях поздние генерации сульфидов обогащаются тяжелым изотопом серы  $S^{34}$ , в других — легким  $S^{32}$ . Авторы склонны объяснять такое различие в поведении изотопов серы окислительно-восстановительными условиями рудоотложения. На месторождениях, где к концу рудного процесса повышался кислородный потенциал, что во многих случаях приводило к образованию гипогенных сульфатов, сульфиды в ходе последовательного отложения обогащались изотопом  $S^{32}$ . В месторождениях, где рудоотложение происходило в существенно восстановительной обстановке или парциальное давление кислорода не повышалось к заключительным стадиям рудообразования, наблюдается противоположная тенденция. На месторождениях Урала и некоторых кавказских проявлены обе эти тенденции фракционирования изотопов серы, что, возможно, указывает на разные физико-химические условия отложения руд на разных объектах.

В большинстве колчеданных месторождений, изученных к настоящему времени, преобладает тенденция к накоплению легкого изотопа в ходе последовательного развития рудного процесса. Вероятно, это во многих случаях объясняет проявление серной изотопной зональности на некоторых объектах, которая сказывается в обогащении изотопом  $S^{32}$  сульфидов из верхних горизонтов и фланговых участков рудных тел. Почти все колчеданные месторождения, как видно из рис. 95, характеризуются узким диапазоном вариаций изотопного состава серы, который в большинстве случаев незначительно отличается от метеоритного уровня. Это, по-видимому, указывает на то, что основной источник серы для подавляющей массы месторождений данного типа был генетически единым. Ранее было сделано предположение, что этот источник являлся высокотемпературным, глубинным, вероятнее всего, верхнемантийным (Гриненко, Гриненко, 1967; Смирнов, 1969). Причины некоторого различия изотопного состава серы отдельных месторождений колчеданного типа в настоящее время не совсем ясны. Можно лишь высказать на этот счет отдельные предположения.

Несколько повышенное в среднем содержание легкого изотопа  $S^{32}$  в рудах докембрийских месторождений, возможно, обусловлено потерей части серы, обогащенной изотопом  $S^{34}$ , в газовой фазе при метаморфизме сульфидных руд. Главной же причиной отличия изотопного состава серы отдельных колчеданных месторождений, соотношения изотопов серы которых не сильно отклоняются от метеоритного, является, как нам представляется, степень окисленности рудоотлагающих растворов. Она преимущественно влияет на среднюю величину  $\delta S^{34}$  сульфидов в целом, сдвигая ее или в сторону обогащения легким изотопом (более высокий потенциал кислорода), или в сторону обогащения изотопом  $S^{34}$  (низкий или существенно не меняющийся потенциал кислорода в ходе рудоотложения).

В ряде колчеданных залежей возможно смешение серы разного происхождения. Ярким примером этому являются месторождения Мегген и Раммельсберг, а также месторождение Шимокава в Японии, показавшие высокое содержание изотопа  $S^{34}$  в составе серы сульфидов, что указывает на заимствование осадочных сульфатов. Мы полагаем, что названные месторождения более правильно относить к типу стратиформных свинцово-цинковых, а не колчеданных по крайней мере по их изотопным характеристикам. Добавка коровой серы имела место в таких месторождениях, как Филизчай, Катех и Кацдаг на Кавказе и, возможно, других. Некоторое обогащение изотопом  $S^{34}$  сульфидов многих колчеданных месторождений можно объяснить фракционированием изотопов серы при отделении рудных флюидов или растворов от магматического источника. На этом вопросе мы уже останавливались раньше.

## МЕСТОРОЖДЕНИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

Среди эндогенных месторождений молибдена лучше изучен изотопный состав серы формации медно-молибденовых руд. Имеются результаты изотопных соотношений серы почти для всех крупных месторождений этого типа в юго-западных штатах США, в районе Кордильер, а также для ряда месторождений Казахстана и Монголии. Прежде чем обсуждать данные изотопного состава серы, кратко остановимся на геологической позиции медно-молибденовых месторождений. Наиболее полно генетические типы месторождений молибдена рассмотрены в работе В.Т.Покалова (1972), поэтому приведем лишь их основные особенности.

Медно-молибденовые месторождения связаны с орогенной стадией развития геосинклиналей и приурочены к геоантиклинальным структурам, которые в большинстве случаев возникали в эвгеосинклинальных зонах (месторождения Казахстана, Монголии) и только немногие – в миогеосинклинальных (месторождения в Кордильерах). Оруденение наблюдается в складчатых областях разного возраста. В Кордильерах – крупнейшей молибденоносной провинции мира – находятся месторождения молибденовых и медно-молибденовых руд третичного возраста. В Казахстане и Монголии оруденение имеет верхнепалеозойский возраст. Во всех районах развития медно-молибденовых руд они ассоциируют с плутонами пестрого состава, которые внедрились в период развития геоантиклинальных поднятий. Батолиты залегают среди разнообразных по составу пород (карбонатных, терригенных, эффузивных и интрузивных) и сложены гранодиоритами, монцонитами, гранитами, граносиенитами, диоритами, в меньшей степени габбро и лейкократовыми гранитами. Они прорваны сложным комплексом малых интрузивных тел, представленных гранодиорит-, гранит-, монцонит-, латит-порфирами. Примерно одновременно с малыми интрузиями происходила эффузивная деятельность, в результате которой образовались толщи вулканогенных пород, среди которых преобладают андезиты, трахиандезиты, латиты, андезито-латиты, базальты и дациты. Медно-молибденовые месторождения развиты в экзо- и эндоконтактных зонах батолитов пестрого состава и представлены штокверковыми, брекчиевыми, жильными и залежными морфологическими типами руд.

На месторождениях устанавливаются, согласно В.Т.Покалову (1972), следующие стадии развития послемагматических процессов: 1) калишпатизация, 2) альбитизация, 3) магнетит-кварцевая, 4) молибденит-халькопирит-кварцевая, 5) галенит-сфалеритовая, 6) аргиллизация, 7) карбонатная, 8) цеолитовая. Различные стадии минерализации проявлены неодинаково на разных месторождениях. Для месторождений с промышленным оруденением характерно полное развитие всех стадий послемагматического процесса.

На многих месторождениях молибденовых руд наблюдается зональность двух типов. Одна из них выражается в закономерном изменении соотношений содержания меди и молибдена с глубиной или по отношению к зоне разломов. Другая проявляется в пространственной разобщенности медно-молибденовой и свинцово-цинковой минерализаций.

Свинцово-цинковое оруденение, нередко сопровождающее месторождения медно-молибденовых руд, обычно находится в периферических частях рудных полей и образует внешний кольцеобразный ореол или наблюдается в корневых участках медно-молибденовых руд. В этих случаях оно связано с кварц-карбонатными жилами и прожилками.

В том факте, что месторождения медно-молибденовых руд обычно ассоциируют с крупными плутонами батолитического характера, многие исследователи видят и генетическую связь. Однако в отношении источников металлов в месторождениях существуют разные мнения. Некоторые исследователи считают, что молибден существовал гидротермальными растворами или на глубине, или из вмещающих пород. Магма также могла обогатиться этим элементом за счет ассимиляции пластов сланцев (Field, Moore, 1971). В.Т.Покалов (1972) придерживается следующей гипотезы образования месторождений молибдена. Молибден накапливается в

кислых магматических породах и в еще большей мере — в наиболее кислых остаточных силикатных расплавах. Его миграции способствует повышение активности щелочей в кристаллизующейся магме. Поэтому, чем крупнее магматический очаг и чем выше активность щелочей в магматическом процессе, тем больше молибдена концентрируется в остаточных расплавах. По его мнению, специализацию магмы в отношении молибдена следует понимать не в смысле ее первоначального обогащения этим элементом, а в смысле условий ее кристаллизации, определяемых высокой активностью щелочей.

Результаты изотопного анализа серы сульфидов из медно-молибденовых месторождений приведены на рис. 96. Хотя они охватывают много объектов, детально изучены лишь немногие. Для большинства месторождений района Кордильер и Казахстана известны единичные данные. И только такие месторождения, как Бингам, Бьют, Тинтик (США), а также некоторые из Монголии представлены десятками и даже сотнями изотопных анализов.

Как видно из рис. 96, месторождения медно-молибденовых руд характеризуются относительно узким диапазоном вариаций изотопного состава серы сульфидов, в целом составляющим около  $12^{\circ}/\text{‰}$ , а в большинстве объектов не превышающим  $5^{\circ}/\text{‰}$ . Средние величины изотопных отношений серы в отдельных месторождениях близки к метеоритной сере, максимальные отклонения от которой составляют  $(+3) - (-5)^{\circ}/\text{‰}$ , а в большинстве случаев близки к 0 или  $\pm 1-2^{\circ}/\text{‰}$ .

Несмотря на довольно однородный состав серы, на некоторых месторождениях выявляются определенные тенденции фракционирования ее изотопов, которые лучше рассмотреть на примере объектов, представленных достаточным количеством изотопных результатов.

В медно-порфировом месторождении района Бингам (штат Юта, США) значения  $\delta S^{34}$  для 44 образцов сульфидов изменяются от  $+3,1$  до  $-3,9^{\circ}/\text{‰}$ , среднее  $\delta S^{34}$  составляет  $-0,4^{\circ}/\text{‰}$  (Field, 1966). Месторождение приурочено к гранитному штоку Бингам верхнемелового возраста. Рудная минерализация зонально размещена по отношению к штоку и подразделяется на два типа: рассеянную и тип замещения трещин. Первая ограничена штоком. Медно-молибденовые руды в центре по направлению к периферии сменяются халькопирит-пиритовыми и пиритовыми. Руды трещинного типа, сложенные пиритом, галенитом, сфалеритом и в меньшей степени халькопиритом, располагаются по внешнему краю от медных. На месторождении выявлены следующие тенденции фракционирования изотопов серы.

1. Прогрессивное обеднение изотопом  $S^{34}$  от молибденита ( $+1,4$ ) к пириту ( $+0,5$ ), халькопириту ( $-1,1$ ) и борниту ( $-2,0^{\circ}/\text{‰}$ ) для сульфидов из центральной зоны.

2. Более широкие вариации значений  $\delta S^{34}$  для пиритов в целом ( $7,0^{\circ}/\text{‰}$ ) по сравнению с другими сульфидами, причем жильный пирит был обогащен изотопом  $S^{34}$  (на  $0,5^{\circ}/\text{‰}$ ) по отношению к мелкокрапленному. Подобная тенденция отмечалась и для халькопирита.

3. Намечается зональное распределение изотопных отношений серы сульфидов в зависимости от местоположения последних по отношению к гранитному штоку. Так, по направлению от гранитного штока средние значения  $\delta S^{34}$  для пирита изменяются от  $+0,5^{\circ}/\text{‰}$  (центральная зона) до  $-1,1^{\circ}/\text{‰}$  (внутренняя зона) и  $-1,2^{\circ}/\text{‰}$  (наружный ореол).

Хотя данных для объяснения причин фракционирования изотопов серы на этом месторождении, как считает и сам автор, недостаточно, он высказывает лишь некоторые предположения. Изотопная зональность серы по отношению к гранитному штоку объясняется фракционированием изотопов в процессе диффузии при распространении рудных флюидов в стороны от центральной зоны. Эта же причина ответственна, по мнению Филда, и за обеднение изотопом  $S^{34}$  сульфидов мелкокрапленных руд по сравнению с жильными.

Позднее Филд и Моор (Field, Moore, 1971) определили изотопный состав серы сульфидов из двух месторождений свинцово-цинково-серебряных руд в том же районе Бингам. Месторождения приурочены к интрузивному штоку Ласт Чанс позднеэоценового возраста, сложенному авгит-биотитовым и кварцевым монцитом. Минерализация наблюдается также в осадочных породах среднего-верхнего карбона. Залежи представлены телами замещения в известняке, а также телами выпол-

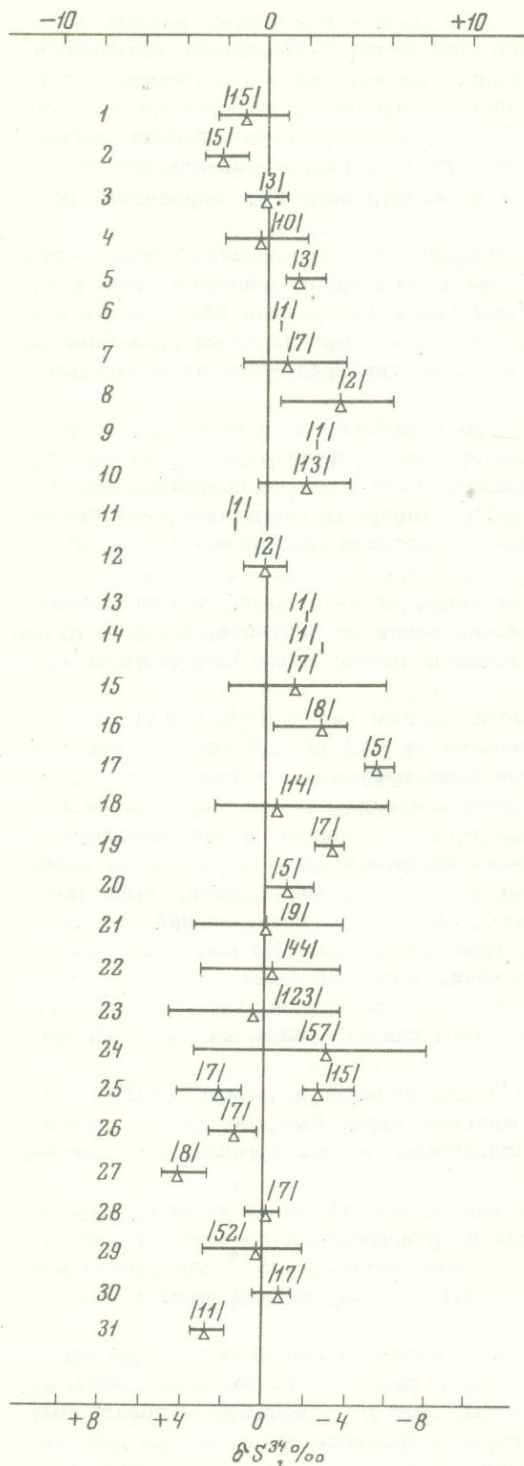


Рис. 96. Изотопный состав серы сульфидов медно-молибденовых месторождений

Месторождения района Кордильер: 1 - Каррол рудник, Колорадо, 2 - Гилман, 3 - Ледвилл, 4 - Аурей, 5 - Нью-Мексико, Санта-Рита, 6 - Квеста, Нью-Мексико, 7 - Керни, 8 - Биттер Крик, Нью-Мексико, 9 - Повабик, 10 - Чайно, Нью-Мексико, 11 - Гилсборо, 12 - Магдалена, 13 - Аризона, Аджо, 14 - Прескотт, 15 - Бисби, 16 - Минерал Парк, Аризона, 17 - Глобе-Майами, 18 - Невада, Верингтон, 19 - Мерисвилл, Юта, 20 - Фридом, 21 - Дир Трол Майн, 22 - Фаулер (Field, 1966; Jensen, 1971); 23 - месторождения района Бингам (Field, Moore, 1971); 24 - Бьют, Монтана (Lange, Cheney, 1971); 25 - месторождения района Тинтик (Ames, 1962); 26 - месторождения Саякского района (Фомичев, Замятин, 1968); 27 - Коунрад; 28 - Караоба; 29 - Коннектекуль (Чухров и др., 1967). Месторождения Монголии: 30 - Эрдентуин-Обо, 31 - Цаган-Сабург. Треугольник обозначает среднее значение  $\delta S^{34}$  сульфидов, цифра над ним в скобках - число анализов

нения трещин (Галенитовая жила). Последняя сечет как осадочные, так и интрузивные породы.

Значения  $\delta S^{34}$  в сульфидах из месторождений замещения изменяются от  $+2,5$  до  $-4,0$ ‰, среднее  $\delta S^{34} +0,42$ ‰ (88 образцов); из Галенитовой жилы от  $+3,8$  до  $-4,0$ ‰ (за исключением одного случая  $\delta S^{34} = -8,0$ ‰), среднее  $\delta S^{34} +0,63$ ‰ (173 образца).

Сульфиды свинцово-цинково-серебряных руд имеют такой же диапазон вариаций изотопных отношений серы, как и сульфиды медно-порфировых руд, развитых в том же районе. В отличие же от последних они характеризуются несколько повы-

шенным содержанием изотопа  $S^{34}$ , которое наиболее заметно в минералах Галенитовой жилы. Авторы объясняют этот факт фракционированием изотопов серы в связи с температурным градиентом. По мере удаления от Бингам штока при переходе от медно-молибденовых руд к месторождениям замещения и выполнения трещин в связи с падением температуры происходило прогрессивное обогащение изотопом  $S^{34}$  рудных сульфидов. Более однородный изотопный состав серы в месторождениях замещения по сравнению с жильным обусловлен, по мнению авторов, структурно-текстурными особенностями залежей. Месторождения в известняке

представлены компактной массивной рудой, жильные — занимают широкую структурную зону, причем минерализация там была эпизодической. Температуры, вычисленные по изотопным данным серы, также оказались более высокими для месторождений замещения ( $347^{\circ}\text{C}$ ), чем для сульфидов Галенитовой жилы ( $315^{\circ}$ ). На месторождениях выявлены следующие тенденции фракционирования изотопов серы.

1. Различия изотопного состава серы в сульфидах разного минерального вида. Содержание изотопа  $\text{S}^{32}$  повышается от пирита к сфалериту и галениту. Тетрадимит занимает промежуточное положение между сульфидами цинка и свинца. Подобное распределение изотопов серы свидетельствует о близко одновременном отложении сульфидов при равновесных условиях.

2. Наблюдается вертикальная изотопная зональность серы: обеднение сульфидов изотопом  $\text{S}^{34}$  по мере перехода от низких к более высоким горизонтам.

3. Поздние сульфиды из Галенитовой жилы несколько (не более  $1^{\circ}/\text{oo}$ ) обогащены изотопом  $\text{S}^{34}$  по сравнению с ранними.

4. Содержание изотопа  $\text{S}^{34}$  выше (на  $1-1,5^{\circ}/\text{oo}$ ) в пиритах из жильных и массивных руд по сравнению с рассеянными.

Авторы предположили, что причиной изотопной зональности, а также различий изотопного состава жильных и прожилковых пиритов, ранних и поздних в парагенетической последовательности сульфидов является понижение величины pH рудоотлагающих растворов. Возрастание кислотности растворов, приведшее к обеднению поздних сульфидов изотопом  $\text{S}^{34}$ , могло быть обусловлено смешением гидротермальных флюидов с подземными водами в близповерхностной обстановке и реакциями с боковыми породами. Это подтверждается наличием поверхностных баритовых жил, кварц-серцит-глинистого изменения пород, окаймляющего месторождения медно-порфирирового типа. Несколько иные закономерности распределения изотопов серы в ходе рудного процесса обнаружены на медно-молибденовом месторождении Бьют, Монтана (Lange, Cheney, 1971). Это месторождение имеет зональное строение и приурочено к интрузивному телу кварцевого монзонита Бьют. Хотя диапазон вариаций изотопных отношений (от  $+4,8$  до  $-3,7^{\circ}/\text{oo}$  для 123 образцов сульфидов) и средняя величина  $\delta\text{S}^{34}$ , равная  $+0,4^{\circ}/\text{oo}$ , этого месторождения близки к таковым для других объектов подобного типа, изотопная зональность серы здесь иная. По направлению от кварцевого монзонита, от внутренних к наружным зонам, значения  $\delta\text{S}^{34}$  для пиритов возрастают (рис. 97). Это противоположно изотопной зональности, которая отмечается в месторождениях района Бингам (Field, Moore, 1971) и Тинтик (Ames, 1962). Увеличение содержания изотопа  $\text{S}^{34}$  в сульфидах по направлению от внутренних к внешним зонам минерализации авторы объясняют возрастанием величины pH рудных растворов в том же направлении. Об этом, по их мнению, свидетельствуют такие факты, как сокращение ширины гидротермально измененных участков пород по направлению к наружным зонам и увеличение количества карбонатов.

В отличие от месторождений аналогичного типа в районе Бингам здесь не было найдено закономерных различий в изотопном составе серы пиритов из прожилков, жил и рассеянного в боковых породах. Различия же в изотопном составе серы сульфидов разного минерального вида на этом месторождении свидетельствуют о приближении условий кристаллизации к равновесным. Температуры, определенные по изотопным соотношениям серы в ряде пар пирит-сфалерит, изменяются от  $260$  до  $350^{\circ}\text{C}$ . По геологическим данным предполагается, что температуры рудоотложения на месторождении Бьют не превышали  $325^{\circ}\text{C}$ .

На некоторых месторождениях молибдена устанавливаются различия в изотопных соотношениях серы минерализаций, несколько различающихся по своему составу. Так, на месторождениях молибденовых руд в Саякском районе (Северное Прибалхашье) развиты два типа оруденения. С гранитоидами гранодиоритового комплекса (абсолютный возраст 326 млн. лет) связана золото-молибденит-халькопиритовая минерализация, а с гранитоидами гранитного комплекса (абсолютный возраст 312 млн. лет) — молибденит-шеелитовая со слабым проявлением халькопирит-пиритовой (Фомичев, Замятин, 1968).

Сульфиды, ассоциирующие с гранодиоритовым комплексом, обогащены изотопом  $\text{S}^{32}$  по сравнению с серой метеоритов. Значения  $\delta\text{S}^{34}$  для 15 проб изменяются от  $-3,4$  до  $-2,0^{\circ}/\text{oo}$ , среднее  $\delta\text{S}^{34}$   $-2,6^{\circ}/\text{oo}$ . Все сульфиды из пород гранитного комп-

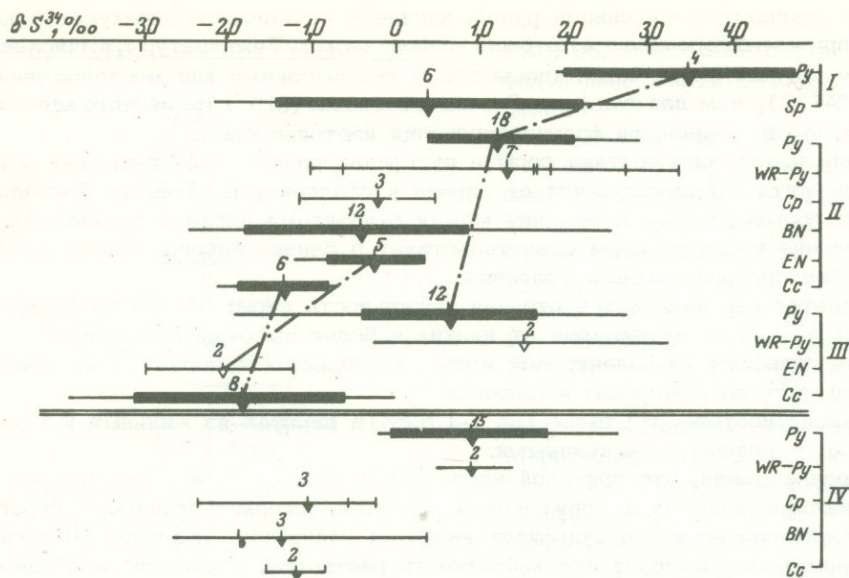


Рис. 97. Зональное распределение изотопов серы в месторождении Бьют, Монтана (Lange, Cheney, 1971)

I - периферическая зона; II - промежуточная зона; III - центральная зона; IV - глубокий горизонт; Py - пирит; Sp - сфалерит; WR-Py - пирит вмещающих пород; Cp - халькопирит; BN - борнит; EN - энаргит, Cc - халькозин. Тонкие горизонтальные линии - пределы вариаций значений  $\delta S^{34}$ ; заштрихованные горизонтальные линии - стандартные вариации; треугольник - среднее значение  $\delta S^{34}$ ; цифра над треугольником - количество анализов

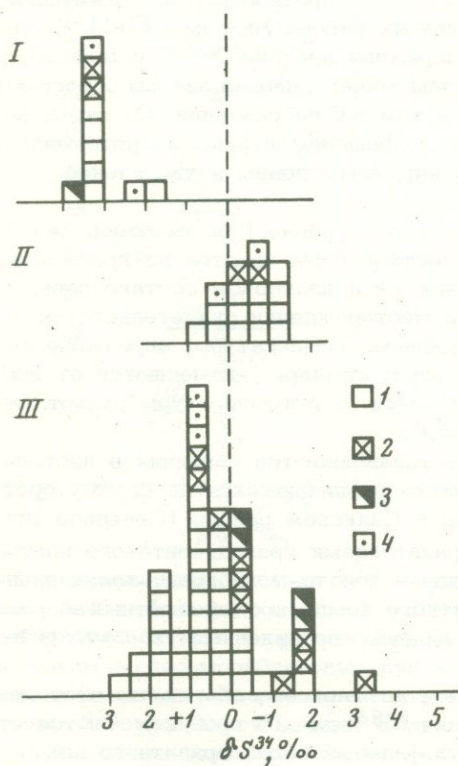


Рис. 98. Изотопный состав серы сульфидов месторождений медно-молибденовых месторождений Монголии (Тугаринов и др., 1973)

I - Арын-Нуур; II - Цаган-Сабурга; III - Эрдентуин-Обо; 1 - пирит; 2 - халькопирит; 3 - борнит; 4 - молибденит

лекса, напротив, имеют повышенное содержание тяжелого изотопа серы. Значения  $\delta S^{34}$  для семи проб варьируют от +1,0 до +4,2‰, среднее  $\delta S^{34}$  +2,2‰. В пределах каждой из этих минерализаций сульфиды практически сходны по изотопному составу серы. Одинаковые по знаку и величине значения  $\delta S^{34}$  сульфидных минералов, отобранных из скарновых залежей, кварц-турмалиновых жил или штокверковых зон в гранодиоритах, по мнению авторов, изучавших данные месторождения, подтверждают общность происхождения и синхронность их образования. Резкое различие изотопного состава серы сульфидных минерализаций, связанных с гранодиоритовым и гранитным комплексами, как полагают авторы, указывает на длительную эволюцию одного и того же источника или наличие двух узколокализованных очагов рудных флюидов, что нашло отражение в двух периодах рудообразования в Саяском районе.

Различия в средних величинах изотопного состава серы сульфидов при узком диапазоне их вариаций обнаружены и для трех месторождений молибденово-медных руд палеозойского возраста в Монголии (Тугаринов и др., 1974). В этом районе изучались изотопные соотношения серы сульфидов из месторождений, связанных с различными интрузивными формациями. Как видно из рис. 98, на месторождении Цаган Субурга, приуроченном к интрузиву, сложенному породами габбро-монцит-плагиосиенитовой формации позднегеосинклинального этапа, значения  $\delta S^{34}$  для 17 образцов сульфидов изменяются от -1,4 до +0,6‰, среднее  $\delta S^{34}$  -0,5‰. На месторождении Эрдэнтуин-Обо, которое связано с интрузивом, сложенным породами адамелит-граносиенит-порфировой формации орогенного этапа, значения  $\delta S^{34}$  для 52 проб сульфидов варьируют от -3,3 до +2,2‰, среднее  $\delta S^{34}$  около +1,0‰. На месторождении Арын-Нуур, ассоциирующем с интрузивами редкометалльных гранитоидов этапа активизации, все сульфиды имеют более высокое содержание изотопа  $S^{34}$  по сравнению с месторождениями Цаган Субурга и Эрдэнтуин-Обо. При относительно однородном соотношении изотопов серы ( $\delta S^{34}$  от +1,9 до +3,6‰ для 11 образцов) среднее значение  $\delta S^{34}$  для сульфидов этого месторождения +3,3‰.

В пределах отдельных объектов обнаруживаются небольшие различия в составе серы сульфидов разного минерального вида. Молибденит в большинстве случаев на 1-2‰ тяжелее по сравнению с ассоциирующим с ним пиритом. Различия в изотопном составе серы пирита и халькопирита, находящихся в пространственной ассоциации на месторождении Эрдэнтуин-Обо, составляющие около 1,4‰, свидетельствуют о кристаллизации этих минералов в условиях, близких к равновесным при температурах около 290°C. Борнит в рудах по изотопному составу серы не отличается от халькопирита, что, по-видимому, указывает на отложение его из другой порции растворов, так как при равновесной кристаллизации борнит должен иметь более легкий изотопный состав серы по сравнению с халькопиритом.

Заслуживает внимания факт более высокого содержания изотопа  $S^{34}$  в сульфидах месторождения Арын-Нуур по сравнению с другими изученными объектами в Монголии. Интересно, что это месторождение по типу минерализации и составу вмещающих ее пород близко к вольфрам-молибденовому оруднению Саяского района, приуроченному к интрузиву гранитов. Эти два месторождения оказались сходны и по изотопному составу серы, т.е. они в большей степени обогащены изотопом  $S^{34}$ , чем месторождения сульфидных медно-молибденовых руд, ассоциирующих с более основными по составу интрузивами.

Авторы, изучавшие месторождения Монголии, не пришли к однозначному выводу относительно причин некоторого отличия изотопного состава серы отдельных месторождений. Можно предполагать, что они вызваны различием окислительно-восстановительных условий отложения руд. На нижних горизонтах месторождений Эрдэнтуин-Обо и Цаган-Субурга, например, отмечаются прожилки сульфатов, изотопный состав серы которых скорее указывает на их гипогенную природу ( $\delta S^{34}$  от +9,1 до +12,5‰). Не исключено также, что более высокое содержание изотопа  $S^{34}$  в сульфидах месторождения Арын-Нуур обусловлено добавкой коровой серы при становлении гранитов, впоследствии отделивших рудные флюиды.

Суммируем основные особенности изотопного состава серы медно-молибденовых месторождений. Как уже неоднократно отмечалось, месторождения этого типа характеризуются узким диапазоном вариаций изотопных отношений серы, что свидетельствует о хорошей гомогенизации изотопов в высокотемпературном источни-

ке, перед отделением рудообразующего вещества. Таким источником, по мнению большинства исследователей, являлись интрузивы пестрого состава, с которыми тесно ассоциируют и, по-видимому, генетически связаны медно-молибденовые руды.

Отложение сульфидных минералов в месторождениях данного типа также происходило при достаточно высоких температурах. Температуры, определенные по декрепитации газовой-жидких включений и изотопным различиям серы между сосуществующими сульфидами, 260 - 350°. Вследствие высокотемпературных условий фракционирование изотопов серы в ходе рудоотложения было невелико и для различных по времени формирования сульфидов из медно-молибденовых руд в среднем не превышало 1-2‰.

Причины и различная направленность изотопной зональности серы, наблюдаемой в некоторых месторождениях, пока не совсем ясны. Одни исследователи, как мы видели выше, объясняют ее возрастанием кислотности рудоносных растворов (повышение содержания изотопа  $S^{32}$  в сульфидах внешних зон), другие - увеличением щелочности растворов (обогащение сульфидов внешних зон изотопом  $S^{34}$ ).

В тех случаях, когда молибденово-медная минерализация окаймляется свинцово-цинковой, последняя характеризуется более высоким содержанием изотопа  $S^{34}$  по сравнению с сульфидами молибденово-медных руд. Если рассматривать те и другие образования как проявления различных этапов рудного процесса, связанного с одним и тем же очагом, то можно полагать, что длительная эволюция последнего приводит к обогащению изотопов  $S^{34}$  поздних порций гидротермальных флюидов. К такому же выводу можно прийти относительно золото-молибденит-халькопиритовой и молибденит-шеелитовой минерализаций в Саякском районе, если считать, что вторая, более молодая по времени, является поздним продуктом эволюции единого источника рудных флюидов. Как будто бы намечается тенденция, что сульфиды, сопровождающие вольфрам-молибденовую минерализацию, имеют повышенное содержание изотопа  $S^{34}$  по сравнению с метеоритной серой, в месторождениях же медно-молибденовых руд они обогащены легким изотопом по сравнению с последней. Это положение, однако, нуждается в дальнейшем уточнении.

Как видно из рис. 96, средние величины  $S^{34}$  сульфидов в месторождениях медно-молибденовых руд близки к метеоритной сере. На основании этого факта можно полагать, что сера руд или имела верхнемантийный источник, или была заимствована из корового материала, но близка по соотношению изотопов к мантийной. С вопросом об источнике серы медно-молибденовых руд тесно связан вопрос о происхождении интрузивов, их вмещающих. На этот счет существуют разные точки зрения. На основании того факта, что изотопные отношения серы сульфидов в месторождениях района Бингам близки к метеоритному значению, Филд (Field, 1966) предполагает, что источником рудоносных интрузивов была верхняя мантия. Ланге и Чиней (Lange, Cheney, 1971), изучавшие медно-молибденовые месторождения Бьют (Монтана) считают, что хотя данные по изотопам свинца и серы свидетельствуют о генетической связи руд с кварцевым монцитом, последний при своем формировании ассимилировал достаточное количество коровой серы. Впоследствии магматические процессы гомогенизировали эту серу и серу верхней мантии.

Недавно Дженсен (Jensen, 1971) рассмотрел вопрос о происхождении рудоносных плутонов на основании данных по изотопам серы, стронция и свинца для интрузивов в районе Кордильер. Соотношения изотопов этих элементов, близкие к таковым в верхней мантии, не дают, по мнению этого автора, определенного ответа на вопрос: была ли источником кордильерских интрузивов верхняя мантия или нижняя кора. По нашему мнению, тот факт, что медно-молибденовые месторождения из разных районов мира имеют близкий к метеоритному изотопный состав серы, указывает на преимущественно мантийный источник ее в рудах. Если бы доля коровой серы в рудах данного типа была значительной, следовало бы ожидать более существенных отличий средних значений изотопных отношений этого элемента от метеоритного уровня, поскольку месторождения различаются по возрасту, составу пород, вмещающих и подстилающих рудоносные интрузивы, их размерам. Причины некоторого отличия средних величин изотопных отношений серы отдельных объектов от метеоритного уровня пока не совсем ясны. Прежде всего затруднение

в решение этого вопроса вносит неравнозначное количество анализов и различная степень изученности отдельных месторождений. Можно предполагать, что отклонения средних величин изотопного состава серы сульфидов медно-молибденовых месторождений от метеоритной серы могут быть обусловлены как фракционированием изотопов в ходе развития рудного процесса, так и добавкой коровой серы в магму, в последствии отделившую рудное вещество. Какой из этих факторов оказывает решающее влияние — вопрос дальнейших исследований.

СТРАТИФОРМНЫЕ МЕДНЫЕ И СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫЕ  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Среди разнообразных генетических типов оруденения выделяется стратифицированный, или пластовый, тип месторождений, широко распространенный в отложениях разного возраста (Попов 1964; Богданов, Кутырев, 1970). Наиболее общей характерной чертой рудных залежей является приуроченность к осадочным или вулканогенно-осадочным породам и согласное залегание с вмещающими породами. Руды обычно приурочены к следующим формациям: терригенной (красноцветы или пестроцветы), терригенно-карбонатной, карбонатно-кремнистой, карбонатно-кремнисто-глинистой и осадочно-вулканогенной.

Обсуждается несколько гипотез образования подобных месторождений.

1. Гидротермальное происхождение руд обосновывается приуроченностью их к сбросам, флексурам и зонам смятия, наличием благоприятных структурных ловушек, парагенезисом минералов и химическим составом вмещающих пород, а также в некоторых случаях пространственной связью с интрузивами.

2. В пользу сингенетического происхождения руд свидетельствует стратиграфический, фациальный и литологический контроль оруденения. Согласно этой гипотезе, рудные компоненты привносились к месту образования в виде карбонатов или окислов, которые затем преобразовывались в сульфиды под действием биогенного сероводорода при диагенезе осадков.

3. Гипотеза биогенно-эпигенетического образования основана на фактах приуроченности некоторых рудных тел к контакту окисленных и восстановленных пород и роллоподобной форме залежей.

4. Вулканогенно-осадочный генезис месторождений обосновывается генетической, пространственной и временной связью сульфидов с эффузивным вулканизмом, резкими контурами рудных тел и др.

Рассмотрим изотопные характеристики изученных месторождений в связи с их генезисом.

## Месторождения меди и урана в красноцветных песчаниках

Многие крупные месторождения урана и меди залегают в песчаных толщах. Залежи имеют линзообразную, иногда роллоподобную форму с участками, обогащенными сульфидами. Наиболее значительными месторождениями этого типа являются урановые отложения в Колорадо, Вайоминг и медистые песчаники Юта, Нью-Мексико и Нью-Брунсвик. Схематический разрез ролла показан на рис. 99. На рис. 100 представлены диапазоны вариаций изотопного состава серы сульфидов ряда месторождений. Для большинства из них характерны значительные колебания изотопного состава серы, достигающие иногда до 50‰, причем подавляющее количество проб сульфидов обогащены изотопом  $S^{32}$ .

Широкая дисперсия изотопных отношений серы в сульфидах из медистых песчаников и сульфидах, ассоциирующих с урановой минерализацией, свидетельствует о биогенной природе сульфидной серы. Однако для того, чтобы ответить на вопрос: формировались ли сульфиды сингенетично с осадками или отложились позднее из инфильтрационных растворов, необходима обширная информация о распределении изотопов серы в сульфидах разного минерального вида, отобранных по всему рудному телу. К сожалению, для многих месторождений такие данные отсутствуют.

В настоящее время опубликовано немного работ, в которых на основании изотопных отношений убедительно доказывается генезис сульфидной серы. Наиболее детально с привлечением изотопных данных по сере, углероду и кислороду карбонатов исследовано происхождение урановых месторождений в песчаниках района Гэс Хилл, Вайоминг (Cheney, Jensen, 1966). Рудные тела здесь приурочены к верхним грубозернистым фациям формации Винд Ривер нижнего эоцена. Руда сло-

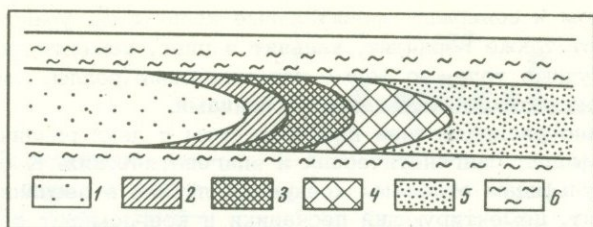


Рис. 99. Схематический разрез ролла

1 - окисленный песчаник; 2 - частично окисленное сульфидное тело; 3 - богатая сульфидная минерализация; 4 - бедная сульфидная минерализация; 5 - песчаник серого цвета с органическим веществом; 6 - водоупорные породы

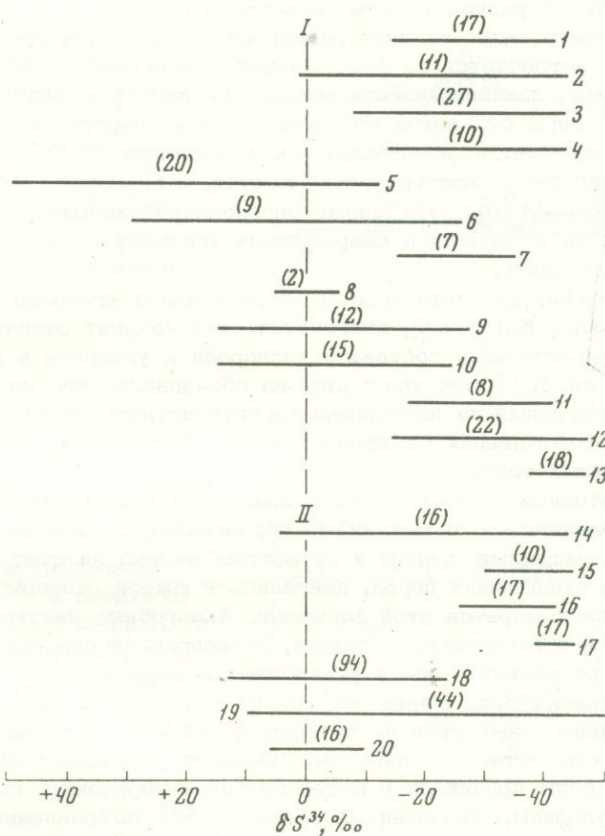


Рис. 100. Вариации изотопного состава серы в ураноносных и медистых песчаниках (Jensen, 1962; 1964; Dechow, Jensen, 1965; Чухров, 1969; Богданов, Голубчина, 1969; Белый и др., 1972). В скобках указано число анализов

I - урановые месторождения в песчаниках. Район Биг-Индиан-Уош, Юта: 1 - рудник Биг-Бак, 2 - шахта Айк-Никсон, 3 - рудник Ми-Уайда, 4 - шахта Норт-Эллис; район Лагуна, Нью-Мексико: 5 - рудник Вудроу, 6 - рудник Джекпайл; район Райфл, Колорадо: 7 - рудник Райфл, 8 - рудник Герфильд; район Гас-Хиллс, Вайоминг: 9 - рудник Муки-Мак; 10 - месторождение I; 11 - месторождение III; 12 - месторождение IV; 13 - месторождение V. II - красноцветные медистые песчаники. Район Уайт-Каньон, Юта: 14 - рудник Хэпши Джек; район Насимьенто-Маунтинс, Нью-Мексико: 15 - рудник Юрика, графство Уэстморленд, Нью-Брунсуик; 16 - рудник Дорчестер, графство Камберленд, Новая Шотландия; 17 - рудопроявление Чисолм-Брук; Советский Союз: 18 - месторождение Удокан; 19 - месторождение Джекказган, 20 - месторождение Красное

жена в основном пиритом и содержит значительные количества урановых минералов. В ней присутствуют также иордизит, кальцит и гипс, цементирующие известняк и конгломераты. Рудные тела, по форме напоминающие роллы, локализируются в известняках и конгломератах, подстилаемых сланцами.

На рис. 101 показано распределение изотопов серы в двух различных по происхождению типах сульфидов: сингенетических и эпигенетических. К сингенетически-диагенетическим сульфидам отнесены конкреции пирита в песчаниках, а к эпигенетическим — пирит, цементирующий песчаники и конгломерат с урановой минерализацией. Как видно из приведенных данных, оба типа сульфидов показывают значительную дисперсию значений  $\delta S^{34}$ . Однако ясно видно, что эпигенетические сульфиды в большинстве случаев имеют повышенное содержание изотопа  $S^{32}$  по сравнению с сингенетическими. Среди них в пределах одного и того же рудного тела наибольшее обогащение этим изотопом (до  $50^0/00$ ) отмечено для пирита, ассоциирующего с иордизитом, а наименьшее — для пирита с высоким содержанием селена ( $\delta S^{34} = -5,5^0/00$ ), что свидетельствует об образовании сульфидов железа в различных условиях. Это заключение подтверждается и тем фактом, что сульфиды первого типа находятся в радиоактивном равновесии с рудой, в то время как для селенсодержащего пирита радиоактивное равновесие с рудой отсутствует. Интересно, что иордизит обычно встречается во фронтальных частях роллов. Сильно обогащены изотопом  $S^{32}$  и пириты, локализующиеся вблизи органических остатков.

Изотопный состав серы сульфатов подземных вод из верхних отложений формации Винд Ривер варьирует незначительно около значения  $\delta S^{34}$ , равного  $+6^0/00$ , в нижних слоях количество сульфатов увеличивается, а значение  $\delta S^{34}$  уменьшается в некоторых случаях до  $-11^0/00$ . Эти данные определенно указывают на образование значительных количеств сульфатов в современных условиях в результате супергенного окисления сульфидов.

На рис. 102 приведены результаты изотопного анализа углерода карбонатов месторождения Гэс Хилл. Как видно, эпигенетический кальцит отличается от морских известняков по изотопному составу и кислорода и углерода и имеет небольшие величины значений  $\delta C^{13}$ , что указывает на образование его из биогенной двуокиси углерода. Аналогичный по изотопным характеристикам вторичный кальцит наблюдается и в месторождениях самородной серы, образовавшихся при бактериальной редукции сульфатных толщ.

На основании изотопных данных Чиней и Дженсен (Cheney, Jensen, 1966) пришли к следующему заключению о механизме образования месторождения Гэс Хилл. Подземные воды, обогащенные ураном и сульфатом железа за счет выщелачивания этих компонентов из вмещающих пород, двигались с южной стороны бассейна Винд Ривер через зоны конгломератов этой формации. Анаэробные бактерии, развивающиеся на древесных и органических остатках, генерировали сероводород, углекислый газ и метан, в результате чего в угленосных и нефтеносных частях грубозернистой фации формации Винд Ривер отложились пирит и кальцит. Сероводород восстанавливал шестивалентный уран до четырехвалентного, последний в виде уранинита осаждался совместно с пиритом. Окисляя органический материал, кислородсодержащие воды проникали в более глубокие горизонты, где окисляли ранее отложенные сульфиды, обогащенные изотопом  $S^{32}$  по сравнению с сульфатами пластовых вод. В результате возникали изотопно легкие сульфаты, частичное восстановление которых по ходу движения растворов приводило к появлению сульфидов с еще более высоким содержанием изотопа  $S^{32}$ , чем окисленные сульфиды. Подобный процесс повторялся многократно. По сути дела возникала своеобразная разделительная колонка, и на переднем фронте роллоподобных рудных тел накапливались сульфиды, сильно обогащенные изотопом  $S^{32}$ . По мере продвижения раствора с остаточным сульфатом последний и образованные из него сульфиды все более и более обогащались изотопом  $S^{34}$ . На основании того факта, что эпигенетические сульфиды содержат больше изотопа  $S^{32}$  по сравнению с сингенетическими, следует полагать, что сульфаты подземных вод восстанавливались неполностью, поскольку при условии закрытой системы и полного восстановления сульфатов среднее значение величины  $\delta S^{34}$  для эпигенетических сульфидов не должно отличаться от такового для сингенетических.

Рис. 101. Гистограмма значений  $\delta S^{34}$  пиритов месторождений Гэс Хилл, Вайоминг (Cheney, Jensen, 1966)

I - сингенетические-диagenетические (30 образцов); II - эпигенетические (111 образцов)

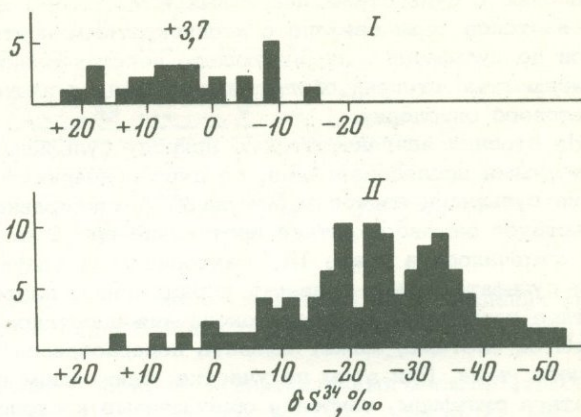


Рис. 102. Вариации изотопного состава карбонатного углерода в Гэс Хилл, Вайоминг (Cheney, Jensen, 1966)

1 - известняк; 2 - кальцит; 3 - кальцит в ассоциации с древесиной или асфальтом

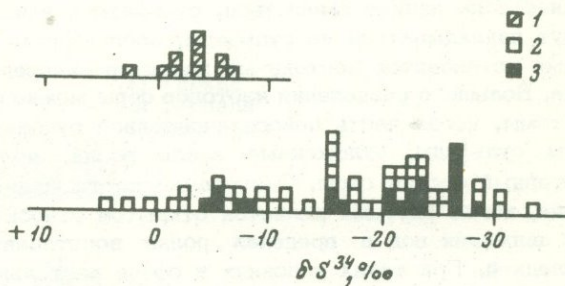
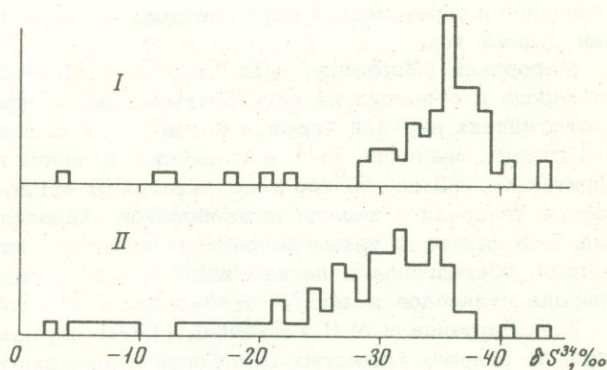


Рис. 103. Распределение значений  $\delta S^{34}$  в пирите (I) и сульфидах Cu-Pb-Zn (II) в пробах "куперцифера", отобранных на территории ФРГ и Голландии (Marowsky, 1969)



Дженсен на основании данных по изотопному составу сульфидной серы ряда месторождений урана и меди в красноцветных песчаниках сделал вывод об изотопной аналогии залежей из различных районов (Jensen, 1962). Она выражается в широкой дисперсии значений  $\delta S^{34}$  в пределах рудных тел и значительном обогащении подавляющей массы сульфидов изотопом  $S^{32}$ . Месторождения по этим признакам рассматриваются исследователем как эпигенетические. Однако подобный вывод является несколько преждевременным, так как и сингенетические сульфиды могут показывать широкие вариации изотопного состава серы.

В.М.Белый, В.И.Виноградов и А.К.Лисицын (1972) определили изотопный состав серы в сульфидах и сульфатах из некоторых урановых роллов. Изотопный состав сульфидной серы в образцах, отобранных по профилю, секущему ролл, был довольно однороден, причем сульфиды были обогащены изотопом  $S^{32}$  на 50 ‰ по

сравнению с сульфатами пластовых вод. Авторы полагают, что такое распределение изотопов серы связано с неоднократным повторением циклов окисления сульфидов до сульфатов и последующего восстановления последних. Это подтверждается зависимостью степени обогащения сульфидов изотопом  $S^{32}$  от протяженности зон пластового окисления.

Не отрицая эпигенетическую природу сульфидов в урановых роллах, изученных названными исследователями, следует подчеркнуть, что сам по себе факт обогащения сульфидов изотопом  $S^{32}$  на  $50^{\circ}/\text{оо}$  по сравнению с сульфатами еще не свидетельствует за многократное протекание процесса окисления-восстановления. Как уже отмечалось в главе III, бактериальная редукция до сероводорода небольшой доли сульфата может привести к разделению изотопов даже на  $60^{\circ}/\text{оо}$ . Далее, многократное повторение процесса окисления-восстановления, если оно происходит в закрытой системе, может вызвать перераспределение изотопов серы в пределах рудного тела. При этом на участке, ближайшем к зоне окисления, должны накапливаться сульфиды, наиболее обогащенные изотопом  $S^{32}$ , а далее — с высоким содержанием изотопа  $S^{34}$ . Разделение изотопов серы не будет бесконечно возрастать при продвижении зоны окисления на большое расстояние, поскольку как только рудная зона начнет смещаться, сульфиды с высоким содержанием изотопа  $S^{32}$  будут накладываться на сульфиды, обогащенные изотопом  $S^{34}$ , и через некоторое время установится постоянный характер распределения изотопов вдоль рудного тела. Большого разделения изотопов серы можно ожидать лишь в случае полуоткрытой системы, когда часть невосстановленной сульфатной серы удаляется из ролла. При этом сульфиды, отложенные вдоль ролла, должны показывать неоднородный изотопный состав серы. Однородные соотношения изотопов можно ожидать лишь тогда, когда система является открытой относительно сульфатной серы, т.е. когда при движении вод в пределах ролла восстанавливается ничтожная малая доля последней. При таких условиях в сфере деятельности бактерий в любой точке ролла имеется неограниченное количество сульфата, поэтому разделение изотопов соответствует или близко к максимальному. Взаимосвязь обогащения сульфидов изотопом  $S^{32}$  и протяженности окисленной зоны объясняется тем, что размеры последней в определенной мере определяют скорость фильтрации вод при формировании рудных тел.

Маровский (Marowsky, 1969) изучил распределение изотопов серы, углерода и кислорода в образцах из слоя битуминозного мергеля ("куперчифер"), залегающего в отложениях верхней перми и развитого в Европе на большой территории около  $6 \cdot 10^5$  км<sup>2</sup>. Значения  $\delta S^{34}$  в сульфидах в целом варьировали от  $-30$  до  $-35^{\circ}/\text{оо}$ , в пиритах от  $-32$  до  $-45^{\circ}/\text{оо}$  и в сульфатах от  $+11$  до  $+26^{\circ}/\text{оо}$  (рис. 103). Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов оказался типичным для морских отложений. Эти факты, а также корреляция изотопно легких углерода и кислорода с сульфидами, обогащенными легким изотопом  $S^{32}$ , свидетельствуют о сингенетической природе сульфидов в данных отложениях (Wedepohl, 1971).

Ю.В. Богданов и М.Н. Голубчина (1969) изучили вариации изотопов сульфидной серы по разрезу медистых отложений Удоканского месторождения. Руды здесь локализованы в мощной толще карбонатно-терригенных пород нижнепротерозойского возраста, испытавших интенсивные складчатые деформации. Меденосная толща прослеживается на расстоянии более 20 км при мощности до 330 м. Рудные концентрации тяготеют к песчано-алевритовым осадкам заливно-лагунного мелководья, алеврито-песчаным осадкам шлифов, кос и отмелей дельтовых протоков и к песчаным осадкам дельтовых протоков. Рудные тела имеют ленто- и линзообразную форму. Медистые отложения претерпели изменения, соответствующие зоне метатеза, и подверглись слабому региональному метаморфизму, а в экзоконтактах даек габбро-диабазов — контактовому метаморфизму.

Результаты изотопного анализа приведены на рис. 104. Для сульфидов Удоканского месторождения характерен широкий диапазон вариаций изотопного состава серы — от значений  $\delta S^{34}$   $+13$  до  $-22^{\circ}/\text{оо}$ . Соотношения изотопов серы не зависят от минерального вида сульфидов, приуроченности последних к тем или иным литолого-фаціальным комплексам осадков и стратиграфического положения в разрезе. В отдельных случаях, например, в пласте протяженностью до 200–500 м изотопный состав серы был относительно постоянный, однако при переходе к другой литоло-

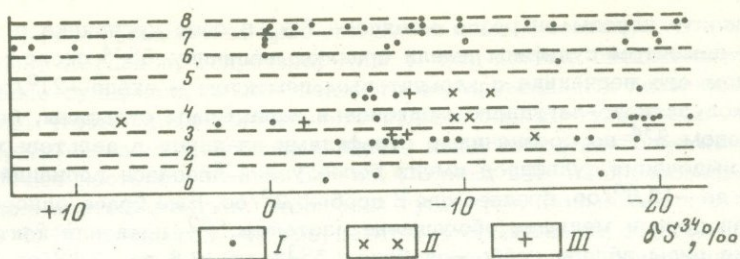


Рис. 104. Схема опробования меденосной толщи Удоканского месторождения (разрез) с данными определениями изотопного состава серы сульфидов (Богданов, Голубчина, 1969)

1-8 - горизонты меденосной толщи и их номера (вертикальный масштаб 1:10 000). Пробы сульфидов из вкрапленных руд (I), жильных тел (II), контактово-метаморфических образований (III)

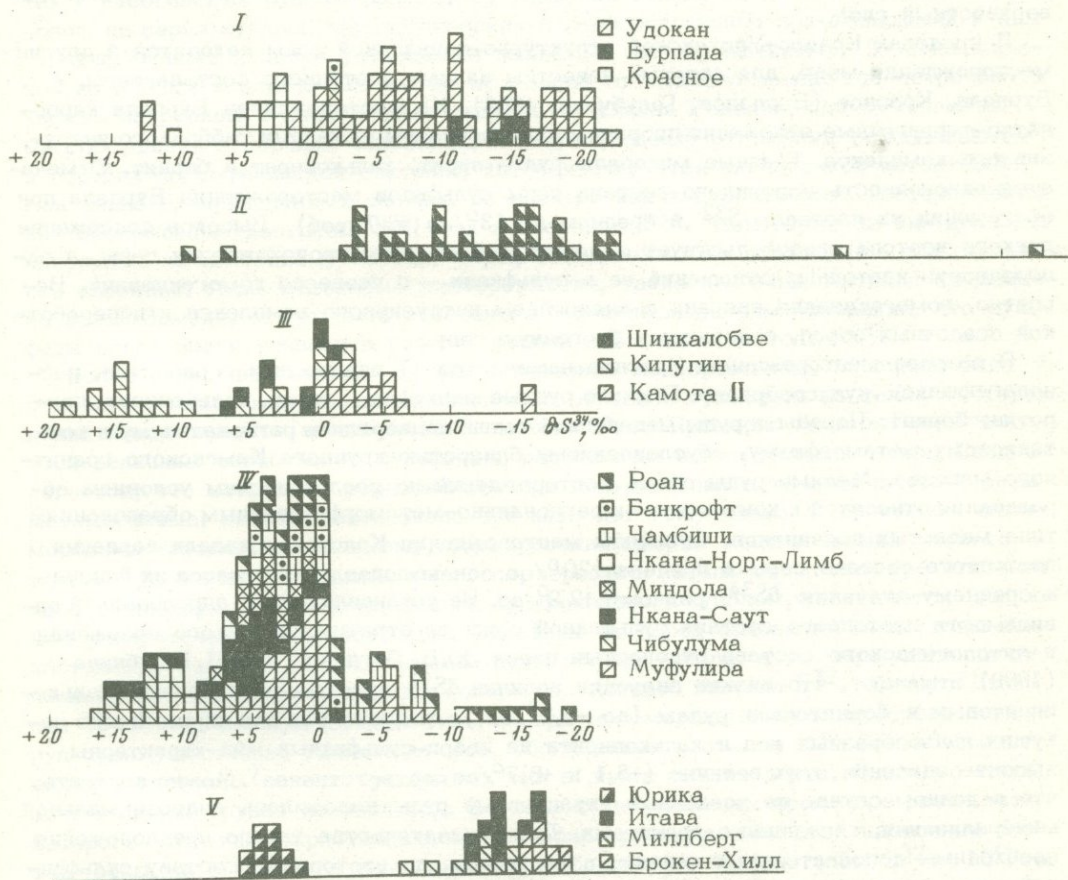


Рис. 105. Изотопный состав серы сульфидов

I - Олекмо-Витимская горная страна; II - Джеккаган; III - Заир; IV - медный пояс Замбии; V - месторождения Юга Медного пояса

гической разности породы он резко менялся. Так, в слое песчаника с серицит-кальцитовым цементом сульфиды имели среднюю величину  $\delta S^{34}$  около  $+12^{\circ}/\text{оо}$ , а в перекрывающем его песчанике с кальцитовым цементом — около  $-21^{\circ}/\text{оо}$ .

Для осадков заливно-лагунного мелководья характерны сульфиды, более обогащенные изотопом  $S^{34}$  по сравнению с сульфидами из пород в дельтовых протоках.

Жильные выделения сульфидов имели более узкий диапазон вариаций величин  $\delta S^{34}$  от  $+7,6$  до  $-13,6^{\circ}/\text{оо}$ , среднее для 8 проб  $-5,2^{\circ}/\text{оо}$ . Еще более однородный изотопный состав серы и меньшее обогащение изотопом  $S^{32}$  показали контактово-метаморфические руды вблизи габбро-диабазы ( $\delta S^{34}$  от  $+3,6$  до  $-7,3^{\circ}/\text{оо}$ , среднее из 5 проб  $-3,8^{\circ}/\text{оо}$ ).

Приведенные данные позволили сделать вывод о генезисе данного месторождения. Существенные вариации изотопного состава сульфидной серы в образцах из различных литолого-фациальных комплексов пород и вместе с тем выдержанность его в пределах одного и того же пласта свидетельствует в пользу седиментационного генезиса руд. Колебания изотопных отношений серы по разрезу и в разных участках месторождения вызваны сменой окислительно-восстановительных условий при отложении осадков в придельтовой зоне бассейна. В то же время преимущественное развитие сульфидов, обогащенных изотопом  $S^{32}$ , указывает на формирование их в осадках, если и имеющих, то весьма незначительный окисленный поверхностный слой.

В пределах Кодаро-Удоканской структурно-фациальной зоны находятся и другие месторождения меди, для которых известны данные изотопного состава серы, — Бурпала, Красное (Богданов, Голубчина, 1969). На месторождении Бурпала карбонатно-терригенные отложения прорваны пластообразными телами габбрового интрузивного комплекса. Главные минералы руд — пирит, халькопирит и борнит. Отмечается однородность изотопного состава серы сульфидов месторождения Бурпала при обогащении их изотопом  $S^{32}$  в среднем до  $13^{\circ}/\text{оо}$  (из 7 проб). Высокое содержание легкого изотопа свидетельствует о первично биогенном происхождении серы, а однородность изотопных отношений ее в сульфидах — о процессе гомогенизации. Вероятно, гомогенизация связана с внедрением интрузивного комплекса и переработкой осадочных пород, содержащих биогенную серу.

В разрезе месторождения Красное намечается 17 рудоносных горизонтов, располагающихся кулисообразно. Главные рудные минералы — пирит, халькопирит, пирротин, борнит. Породы и руды меденосной толщи подверглись региональному и контактовому метаморфизму, обусловленному близостью крупного Каменского гранитного массива. Медные руды обоих месторождений по геологическим условиям образования относятся к контактово- и регионально-метаморфизованным образованиям типа медистых песчаников. Сульфиды месторождения Красное показали вариации изотопного состава серы в пределах  $20^{\circ}/\text{оо}$ , однако подавляющая масса их близка к среднему значению  $\delta S^{34}$ , равному  $+2,2^{\circ}/\text{оо}$ . Не устанавливается определенной зависимости изотопного состава сульфидной серы от стратиграфического положения и литологического состава рудоносных пород. Ю.В. Богданов и М.Н. Голубчина (1969) отмечают, что низкие значения величин  $\delta S^{34}$  присущи вкрапленным халькопиритовым и борнитовым рудам (до  $-9,7^{\circ}/\text{оо}$ ), в то время как для пирротина из секущих линзообразных тел и халькопирита из кварц-сульфидных жил характерны высокие значения этих величин ( $+5,1$  и  $+8,7^{\circ}/\text{оо}$  соответственно). Можно полагать, что в данном случае на осадочные вкрапленные руды наложилась гидротермальная минерализация, связанная с гранитами. Для доказательства такого предположения необходимы дополнительные данные, в частности, по изотопному составу сульфидной серы, рассеянной в самом гранитном массиве.

Джезгазганское месторождение медистых песчаников сходно с Удоканским по палеогеографической обстановке рудонакопления и литолого-фациальным особенностям меденосных толщ. Оруденение здесь приурочено к отложениям серых полимиктовых песчаников карбона, сформированных из осадков дельтовых выносов. Рудные тела имеют преимущественно пластообразную форму. Некоторые из них локализируются в зонах тектонических нарушений. Главные рудные минералы в оруденелых песчаниках и конгломератах — борнит, халькопирит, халькозин, иногда сфалерит и галенит. Второстепенные — пирит, блеклая руда, арсенипирит и др. Сульфидная сера из песчаников и прожилков показала широкие вариации изотопного состава, от  $+10$

до  $-52^{\circ}/\text{оо}$ , причем большинство проб обогащено легким изотопом, в среднем до  $15^{\circ}/\text{оо}$  (Чухров, 1969; Богданов, Голубчина, 1969). Эти данные свидетельствуют о биогенной природе сульфидов, однако результатов, приведенных названными авторами, недостаточно, чтобы однозначно отнести руды к седиментационным. Можно отметить также, что колломорфный халькопирит, являющийся наиболее поздним из сульфидов, обогащен изотопом  $S^{32}$  на  $52^{\circ}/\text{оо}$ , что указывает на образование его за счет редукции изотопно легких вторичных сульфатов. Возможно, что сульфиды с величинами  $\delta S^{34}$ , меньшими  $-40^{\circ}/\text{оо}$ , на этом месторождении образовались в зоне вторичного сульфидного обогащения. Чтобы оценить долю гипергенных сульфидов, необходимы дальнейшие исследования.

К типу медистых песчаников относятся многие рудные залежи Медного пояса Замбии, Южной Родезии, и Заира. Дженсен и Дичоу (Jensen, Dechow, 1962; Dechow, Jensen, 1965) проанализировали около 550 образцов из этих районов, причем около 200 из них были отобраны из месторождений медного пояса. Обобщенные изотопные данные серы для африканских месторождений приведены на рис. 105.

Изученные месторождения локализуются в четырех различных регионах: 1) Луфилианская дуга, часть которой известна как медный пояс, где в отложениях катангской системы и подстилающих породах основания находятся как стратиформные, так и несогласные рудные залежи; 2) район на западе от медного пояса, где расположена серия куполов пород основания с непосредственно примыкающими к ним стратиформными и более удаленными жильными месторождениями; 3) зона шириной до 240 км и длиной 720 км на юго-запад от медного пояса, где встречаются кислые интрузивы и несогласные залежи; 4) Южная Родезия, где отмечаются месторождения в породах основания, а стратиформные отложения располагаются в породах логамундинской системы, которая считается аналогичной катангской. Как видно из приведенных данных, во всех регионах наблюдаются месторождения как обогащенные изотопом  $S^{32}$ , так и изотопом  $S^{34}$ . Некоторые из них довольно однородны по изотопному составу серы, большинство же показывают значительные его вариации. Лишь отдельные месторождения, такие как Роан Антилоп из медного пояса Замбии, могут быть отнесены к осадочным на том основании, что сульфиды здесь значительно и в разной степени обогащены изотопом  $S^{32}$ .

Более определенно можно судить о генезисе месторождений, ассоциирующих с поясом кислых интрузивов. Большинство образцов сульфидов из таких месторождений имеют среднее значение  $\delta S^{34}$  около  $+5^{\circ}/\text{оо}$ . Примерно такое же значение этой величины свойственно сульфидам, рассеянным в интрузивных телах. Предполагается, что интрузивы образовались при гранитизации в течение поздней фазы метаморфизма, происходящей около 500 млн. лет тому назад. С процессом метаморфизма связано, по-видимому, формирование многих месторождений медного пояса. Куполовидные поднятия являются, вероятно, начальным этапом гранитизации пород основания. Для месторождений, приуроченных к куполам, наблюдается следующее распределение изотопов серы. Сульфиды из пород основания аналогичны по изотопному составу серы сульфидам руды вблизи купола, а по мере удаления от последнего - в них увеличивается содержание легкого изотопа  $S^{32}$ . Дичоу и Дженсен (Dechow, Jensen, 1965) полагают, что при метаморфизме из метаморфизованных руд преимущественно удалялась сера, обогащенная изотопом  $S^{32}$ . Это объясняет наличие изотопно легких сульфидных тел в зонах смятия пород. Однако с такой точкой зрения трудно согласиться. Во-первых, не известен процесс, в результате которого остаточные кристаллические сульфиды утяжелили бы свой изотопный состав серы на  $5-10^{\circ}/\text{оо}$ , а отделяемая сера обогатилась бы изотопом  $S^{32}$  на  $10^{\circ}/\text{оо}$ . Во-вторых, невероятно, чтобы сульфидная сера переносилась в осадочных породах на сотни километров от места метаморфизма. Более логично полагать, что обогащение сульфидов ряда месторождений изотопом  $S^{32}$ , указывает на первично-биогенную природу серы, а довольно однородный изотопный состав ее в рудах - на перетолжение осадочных сульфидов при переработке осадочных толщ. Большинство сульфидов из месторождений Замбии, Южной Родезии и Заира обогащены изотопом  $S^{34}$ . Если справедливо предположение о переработке осадочных толщ и извлечении из них серы, то высокие положительные значения величин  $\delta S^{34}$  в сульфидах руд свидетельствуют об участии в образовании месторождений сульфатной серы осадочных пород (Kulp, Oult, 1956). С другой стороны, наличие в одном и том же районе

залежей руд, обогащенных как изотопом  $S^{32}$ , так и изотопом  $S^{34}$ , указывает на большую дифференцированность пород осадочной толщи.

Сокинз и Рей (Sawkins, Rye, 1971) провели комплексное исследование по изучению состава включений в кварце, сфалерите и кальците, а также вариаций изотопов серы сульфидов, углерода кальцитов, водорода и кислорода жидких включений из разных минералов месторождения Касапалка в Перу. Руды содержат серебро, свинец, цинк и медь и залегают в красноцветных песчаниках и вулканитах третичного возраста. Изучение включений показало, что руды отлагались из хлоридно-натриевых растворов при температурах 370–280°C. Значения  $\delta S^{34}$  сфалеритов варьировали в узком диапазоне: от -0,4 до +1,2‰. Изотопный состав углерода ранних кальцитов и кислорода силикатов указывает на однородный высокотемпературный источник растворов, отложивших эти минералы. На основании изотопных данных и результатов изучения газово-жидких включений названные авторы пришли к выводу о глубинном источнике вещества минералов главной стадии рудообразования. Как видно из вышеизложенного, для месторождений типа медистых песчаников характерно различное распределение изотопов серы. На этом основании можно выделить залежи разного генезиса: сингенетические, биогенно-эпигенетические и гидротермальные, метаморфогенной природы или связанные с интрузивными телами.

### Стратиморфные свинцово-цинковые месторождения

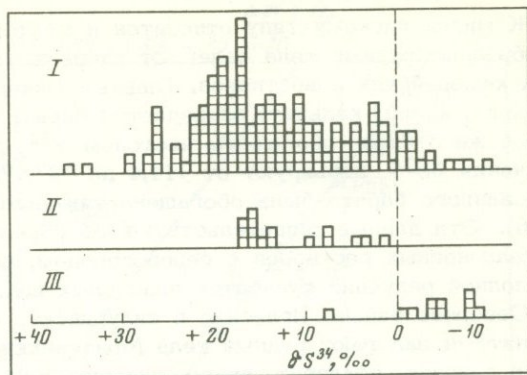
По геологическому положению они подразделяются на месторождения платформенных чехлов и геосинклинальных трогов. Последние часто связаны с терригенно-карбонатными пластами, сформированными при участии вулканического материала и продуктов fumarольно-сульфатарной деятельности (Богданов, 1970). Характерной особенностью стратиморфных свинцово-цинковых руд является их развитие на большой территории в десятки и сотни километров. Для многих месторождения этого типа проведены обширные изотопные исследования, позволяющие сделать выводы о генезисе руд.

В провинции Миссури находятся крупнейшие свинцово-цинковые месторождения Северной Америки. Они локализируются в доломитизированных породах и зонах окварцевания полого залегающей, местами куполообразно изогнутой палеозойской плиты внутренней равнины. Пластовые залежи руд приурочены к зонам нарушений и по типу напоминают тела выполнения пустот и замещения. Минеральный состав их простой: галенит, сфалерит, часто гелевый пирит и марказит (Шнейдерхен, 1958). Результаты изотопного состава серы сульфидов из месторождений этого района приведены на рис. 106 (Ault, Kulp, 1959). Отмечается широкая дисперсия величин  $\delta S^{34}$ , достигающая 50‰, и обогащение большей части образцов марказита изотопом  $S^{34}$ . Однако для сфалерита и галенита изотопный состав серы более однородный, от +6 до +16‰ (Pinckney, Rafter, 1972). Эти данные указывают на биогенную природу сульфидной серы, причем редукция сульфатов, при которой образовался биогенный сероводород, была достаточно полной. Наличие сульфатных вод в районе рудных полей долины Миссисипи выявлено буровыми скважинами. Предполагается, что сульфат-редукция происходила при просачивании сульфатных вод через рифоподобные пористые зоны, содержащие органические остатки. Поскольку карбонатные породы содержали мало железа, сероводород накапливался там до момента привноса цинка и свинца, после чего отлагались сульфиды. Гаррельс (Garrels, 1941) отмечает, что галенит отложился после сфалерита из концентрированного хлоридно-го раствора. Более позднее поступление в зону рудообразования хлористых металлоносных растворов подтверждается анализом жидких включений в сульфидах и изотопным составом свинца.

Из этих данных следует, что если бы сера и свинец заимствовались из осадочных пород, которые имеют высокое содержание сульфатов, то величины  $\delta S^{34}$  и отношения  $Pb^{207}/Pb^{206}$  в руде были бы высокими, а между тем в галенитах наряду с высокими значениями  $\delta S^{34}$  отмечаются низкие отношения  $Pb^{207}/Pb^{208}$  и наоборот (Kulp et al., 1956). Таким образом, данные по изотопам свинца и серы рудных минералов характеризуют низкотемпературные свинцово-цинковые месторождения долины Миссисипи как биогенно-эпигенетические, телетермальные. К

Рис. 106. Вариации изотопного состава серы в сульфидах месторождений долины Миссисипи (Ault, Kulp, 1957)

I - район юго-восточного Миссури; II - район Иллинойс-Висконсин; III - район Джоплин, Миссури



такому же типу относится и месторождение Вислох в Верхней Силезии, руды которого залегают в триасовых карбонатных породах. Специфической особенностью района является наличие глинистого горизонта ниже доломитизированных известняков. Рудные концентрации тяготеют к основанию доломитов, образуя тела мощностью от 1,5 до 4 м. Первичные минералы представлены сфалеритом, вурцитом, галенитом, пиритом, марказитом (Парк, Мак Дормид, 1966).

Значения  $\delta S^{34}$  в сульфидах руд варьируют от  $-22$  до  $+67$  ‰, в сульфатах обогащение изотопом  $S^{34}$  достигает  $91$  ‰ (Gehlen, 1965; Gehlen, Nielsen, 1969). Распределение изотопов серы в минералах месторождения Вислох показано на рис. 107. Для месторождения установлено непрерывное увеличение значений  $\delta S^{34}$  по мере последовательного отложения минералов (рис. 108). Такая закономерность в распределении изотопов серы в ходе рудного процесса в данном случае отвечает бактериальному восстановлению ограниченного количества сульфатов. Исходным мог быть сульфат пластовых вод, а источником питания бактерий - углеводороды нефти, залежи которой известны в этом же районе. Свинец и цинк поступали одновременно, по-видимому, с сульфатными водами. Поэтому выделяемый в процессе редукции сульфатов сероводород сразу же связывался в сульфидах, а более поздние порции его обогащались изотопом  $S^{34}$ . Восстановление сульфата происходило почти полностью, остаточное же количество его связалось в виде барита с необычайно высокими значениями  $\delta S^{34}$ .

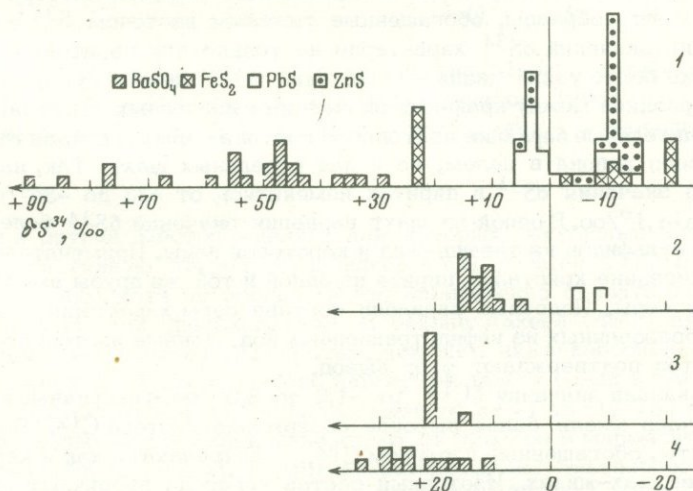


Рис. 107. Значения  $\delta S^{34}$  сульфидов и барита из Вислох (1) в сравнении с третичным галенитом и баритом из Шварцвальда (2), ангидритом из среднего триаса близ Хейлбронна (3) и из третичных ангидритов Верхнерейнского грабена (4) (Gehlen, 1965)

К миссисипскому типу относится и месторождение Иглесиас в Сардинии. Рукавообразные рудные тела залегают здесь почти параллельно пластам крутопадающих кембрийских известняков. Главные минералы — галенит, сфалерит, пирит, халькопирит, кварц, кальцит, встречается барит. Сульфиды на руднике Джiovани в такой же степени обогащены изотопом  $S^{34}$ , как и осадочные сульфаты: в первых значения  $\delta S^{34}$  варьируют от +14,4 до +37,1 $^{\circ}$ /оо (20 проб), а сера одного проанализированного барита была обогащена тяжелым изотопом до 17,9 $^{\circ}$ /оо (Jensen, Dessau, 1966). Эти данные свидетельствуют об образовании сульфидов при взаимодействии металлоносных растворов с сероводородом, возникающим в результате практически полной редукции сульфатов пластовых вод.

Севернее района Иглесиас в силурийских сланцах на контакте с герцинскими гранитами залегают рудные тела Монтевеккио. Главными минералами здесь являются галенит, сфалерит, кварц, сидерит, кальцит и барит. На глубине 500–700 м жильные тела частично выклиниваются, причем последовательно исчезают сначала рудные минералы, затем барит и карбонаты. Сульфиды имеют довольно однородный изотопный состав серы: значения  $\delta S^{34}$  галенитов варьируют от +1,2 до +2,8 $^{\circ}$ /оо (7 проб), а сфалеритов от +3,6 до +8,0 $^{\circ}$ /оо (13 проб). В сосуществующих сульфидов сфалерит обогащен  $S^{34}$  по сравнению с галенитом в среднем на 4,3 $^{\circ}$ /оо.

Однородный изотопный состав сульфидной серы в разных участках рудного тела и в разных рудниках месторождения указывает на гомогенный характер растворов, отложивших сульфиды, а большая разница изотопного состава серы между сфалеритом и галенитом — на равновесную кристаллизацию этих минералов при температурах около 150–200 $^{\circ}$ C. Эти данные согласуются с предположением о связи руд с гранитами, причем в процессе образования гранитная магма ассимилировала кембрийские породы с сульфидами, уже несколько обогащенными изотопом  $S^{34}$  (Jensen, Dessau, 1966). Этот пример наглядно показывает, что даже в пределах одного и того же района сходные по минерализации месторождения имеют различный генезис.

Эпигенетическое образование сульфидов из биогенного сероводорода характерно и для рудопроявлений Прибалтийского сланцевого бассейна (Гриненко, Газизов, 1966). Здесь оруденение приурочено к вертикальным трещинам, секущим палеозойские породы, представленные глинами, песчаниками и карбонатами. Для зоны оруденения характерно повышенное содержание кальцита и сульфидов (пирит, марказит, галенит, сфалерит). Результаты анализа изотопного состава серы сульфидов и углерода карбонатов из проб, отобранных в разных участках бассейна, показаны на рис. 109. Сульфиды из зон карстовых нарушений в сланцевом бассейне очень разнообразны по изотопному составу серы: в большинстве случаев их сера обогащена изотопом  $S^{32}$ , но есть образцы, обогащенные тяжелым изотопом  $S^{34}$  до 20 $^{\circ}$ /оо. Широкая дисперсия значений  $\delta S^{34}$  характерна не только для пиритов, но и для галенитов. Несколько более узкий диапазон значений  $\delta S^{34}$  имеют сульфиды из трещин-жил, однако разница между крайними значениями изотопных отношений здесь более 30 $^{\circ}$ /оо. Значительные вариации изотопного состава серы сульфидов отмечаются не только для всего района в целом, но и для отдельных шахт. Так, например, в карьере Вивиконд значения  $\delta S^{34}$  в пиритах изменялись от +23 до -35 $^{\circ}$ /оо, а в галенитах от +14,9 до -1,1 $^{\circ}$ /оо. В одной из шахт вариации значений  $\delta S^{34}$  более 30 $^{\circ}$ /оо наблюдались для сульфидов из трещин-жил и карстовой зоны. Примечателен также такой факт, что соседние кристаллы пирита из одной и той же друзы имели разный изотопный состав серы. Подобные вариации состава серы характерны для биогенных сульфидов, образованных из инфильтрационных вод. Данные изотопного состава углерода карбонатов подтверждают этот вывод.

Известняки показали значения  $\delta C^{13}$  от -1,6 до 3,0 $^{\circ}$ /оо, а вторичные кальциты в большинстве случаев имели более высокое содержание изотопа  $C^{12}$ . Важно, что вторичные кальциты, обогащенные изотопом  $C^{12}$ , встречаются как в карстовых зонах, так в и трещинах-жилах. Изотопный состав углерода вторичных кальцитов указывает на то, что часть их образовалась за счет простой перекристаллизации известняков, возможно, под действием кислых растворов, возникающих при окислении рассеянных сульфидов в верхних толщах. Другая часть вторичных карбонатов несомненно содержала биогенную углекислоту, образованную при окислении органических соединений в процессе редукции сульфатов.

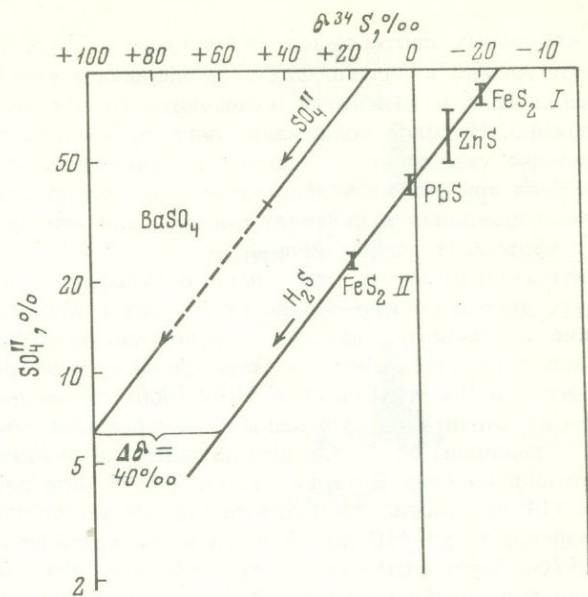


Рис. 108. Изменение изотопного состава серы по мере отложения минералов на месторождении Вислох (Gehlen, 1965)

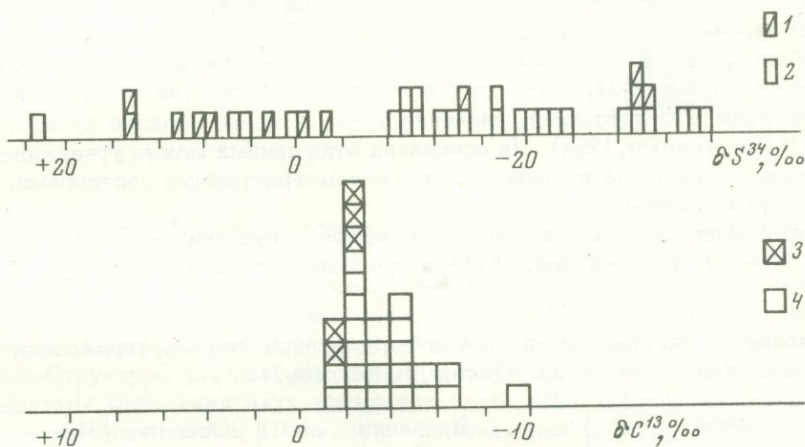


Рис. 109. Вариации изотопного состава сульфидной серы и карбонатного углерода, в рудопоявлениях Прибалтики (Гриненко, Газизов, 1966)

1 - галенит, сфалерит; 2 - пирит; 3 - известняк; 4 - кальцит

Известны и другие месторождения, для которых изотопные отношения серы указывают на биогенную природу сульфидной серы (Gehlen, 1965; Bayer et al., 1970; Renzsch, Pilot, 1966), хотя не всегда можно определенно сказать о сингенетическом или эпигенетическом их происхождении. В районе Аахена (ФРГ) имеются рудные тела, приуроченные к поперечным сбросам, секущим нижнекарбоновые углистые известняки. Значения  $\delta S^{34}$  здесь широко варьируют даже в одних и тех же минеральных видах сульфидов: от  $-14$  до  $+9$ ‰ в галените, от  $-7$  до  $+12$ ‰ в сфалерите, от  $+2$  до  $+19$ ‰ в колломорфном клейофане, от  $-8$  до  $+25$ ‰ в марматите и от  $-18$  до  $+38$ ‰ в марказите (Bayer et al., 1970). На месторождении Альтенберг разница в изотопном составе серы ассоциирующих сульфидов  $25$ ‰, и даже между темной и светлой разновидностями сфалерита она около  $6$ ‰. Изотопные данные свидетельствуют о бактериальной природе серы, причем состав ее в сероводороде, из которого образовались сульфиды, закономерно менялся во времени. На основании этих фактов руды можно отнести к бактериально-эпигенетическим.

В свинцовых месторождениях Мехерних и Маубах, находящихся в 30 км к востоку от Аахена и залегающих в песчаниках и конгломератах триасового возраста, значения  $\delta S^{34}$  в галенитах изменяются от  $-14$  до  $-27^\circ/оо$  и от  $-18$  до  $-21^\circ/оо$  соответственно. Высокое содержание легкого изотопа  $S^{32}$  в сере рудных минералов несомненно указывает на участие в образовании их биогенного сероводорода, возникающего при редукции небольшой доли сульфатов. Однако определенно отнести эти месторождения к сингенетическим или эпигенетическим на основании имеющихся изотопных данных нельзя.

Интересно отметить, что жильные сульфидные руды, локализованные в породах нижнего девона на юго-западе от Маубах и Мехерних, имеют величины  $\delta S^{34}$ , близкие к нулевому значению, что несомненно свидетельствует о разном генезисе жильных и стратиформных месторождений в этом районе.

Рентцш и Пилот (Rentsch, Pilot, 1966) проанализировали 24 пробы пирита, сфалерита и галенита из сульфидных месторождений северо-запада Болгарии и показали, что величины  $\delta S^{34}$  для них находятся в диапазоне от  $+15$  до  $-27^\circ/оо$ . В жильном рудопроявлении Батулия значения  $\delta S^{34}$  для пирита и галенита очень близки  $+15$  и  $+14^\circ/оо$ , соответственно; в то время как в рудах района Вратца для галенита они варьируют от  $+10$  до  $+1^\circ/оо$ , для сфалерита от  $-4$  до  $-14^\circ/оо$  и для пирита от  $-12$  до  $-16^\circ/оо$ . Авторы отмечают, что необычное для большинства месторождений такого типа увеличение значения  $\delta S^{34}$  в ряду пирит - сфалерит - галенит наблюдалось и в сульфидах фтористо-баритовой формации района Фрайберг. Подобная последовательность указывает, по-видимому, на последовательное отложение сначала пирита, а затем сфалерита и галенита из биогенного сероводорода, образующегося в результате бактериальной редукции ограниченного количества сульфата.

В 48 пробах сульфидов из рудных тел района Веннаталес изотопный состав серы варьирует от  $+7,9$  до  $-21,1^\circ/оо$ , причем в одинаковой степени для галенита, пирита, блеклой руды и сульфосолей, значение  $\delta S^{34}$  в одном образце сульфата равно  $+7,1^\circ/оо$  (Hoefs, Graeser, 1968). На основании этих данных можно утверждать лишь, что сера сульфидов не была привнесена высокотемпературными растворами, а имела биогенное происхождение.

Аналогичный вывод можно сделать и в отношении руд месторождения Санта-Андреасберг, (Гарц), где значения  $\delta S^{34}$  изменяются от  $-10$  до  $-25^\circ/оо$  (Nielsen, 1968).

Таблица 84. Изотопный состав серы рудных тел месторождений Брокен-Хилл, Австралия (Stanton, Rafter, 1967)

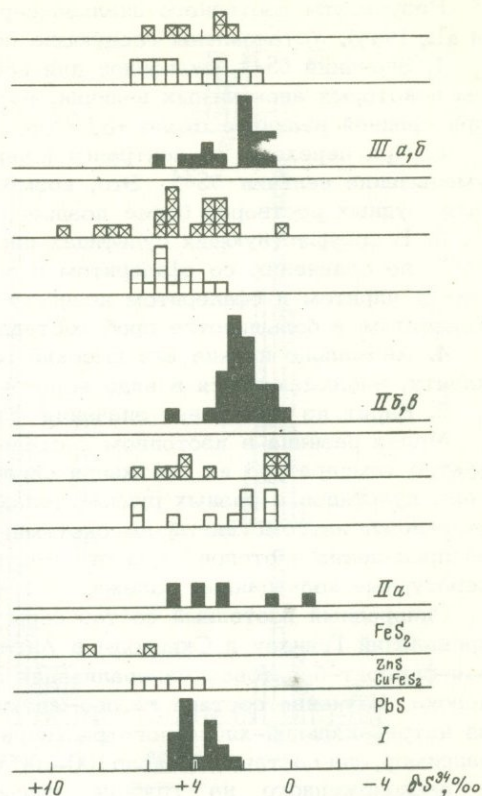
Линза	Вариации $\delta S^{34}$ , $^\circ/оо$		Средние $\delta S^{34}$ , $^\circ/оо$	Число анализов
В секция 30	-1,5	+1,1	+0,05	6
В секция 62	-2,2	+1,2	-0,55	6
А секция 30	+1,1	+2,3	+1,7	6
А секция 62	+0,2	+4,7	+1,57	6
№ 1, секция 62	+0,5	+1,8	+1,03	6
№ 2, секция 30	+0,9	+2,0	+1,32	6
№ 3, секция 30	+0,4	+1,0	0,72	6
№ 2 + № 3, секция 62	+0,5	+2,3	+1,17	6
Средние	-2,2	4,7	+0,88	48

Среди стратиформных Pb-Zn месторождений выделяются некоторые отличающиеся от рассмотренных выше своими изотопными характеристиками: средние величины  $\delta S^{34}$  близки к метеоритному уровню, и изотопный состав серы однороден как по площади, так и по глубине рудных тел. Такие изотопные параметры имеют месторождения Брокен-Хилл в Австралии и Картагена в Испании.

Брокен-Хилл - одно из крупнейших месторождений мира по добыче свинца, цинка и серебра. Рудные тела залегают в толще сильно метаморфизованных и це-

Рис. 110. Значения  $\delta S^{34}$  в сульфидах рудников Картагена, Испания (Friedrich et al., 1964)

I — центральная зона, пластовые залежи внутри метаморфизованной сланцевой серии; IIa — центральная зона, пластовые залежи в метаморфизованной сланцевой серии; II б, в — центральная зона (б — пластовые залежи на границе метаморфизованной сланцевой серии, в — пластовые залежи в четвертичных конгломератах); III а, б — внешняя зона (а — тела в мраморах метаморфизованной сланцевой серии, б — жилы вблизи андезитовых тел)



ремятых пород докембрийского возраста, представленной сланцами и кварцитами с большим количеством кислых и основных вулканических пород. Рудные тела представлены тремя согласными пластообразными залежами. Отдельные залежи отличаются одна от другой по составу жильных и соотношению рудных минералов. В состав руды входят галенит, сфалерит, блеклая руда, пирротин, халькопирит и арсенопирит. Структуры распада твердого раствора халькопирит-кубанит указывают на температуру отложения этих минералов около  $450^{\circ}\text{C}$ . Руды иногда замещают постметаморфические дайки (Парк, Мак-Дормид, 1966). Возраст свинцовой руды жильного месторождения Брокен-Хилл оценивается в 1400–1600 млн. лет. (Russell, Farguhar, 1960).

Значения  $\delta S^{34}$  серы сульфидов Брокен-Хилла, как видно из табл. 84, варьируют от  $-2,0$  до  $+4,7$ ‰ при средней величине около  $+1,0$ ‰ (Stanton, Rafter, 1966, 1967). В сосуществующих парах галенит обогащен легким изотопом  $S^{32}$  в среднем на  $0,8$ ‰ по сравнению со сфалеритом, что свидетельствует о высокой температуре кристаллизации этих сульфидов. Отмечается удивительная однородность изотопного состава серы во всех рудных линзах. Трудно представить, чтобы при осадочном отложении руд все последовательно формирующиеся слои руды имели бы сходный изотопный состав серы, близкий к метеоритному уровню. Приведенные данные свидетельствуют скорее в пользу глубинного магматического источника серы.

К такому же типу, по-видимому, относится и месторождение Картахена в Южной Испании. Рудные жилы разнообразной формы залегают здесь в осадочных и андезитовых породах третичного возраста. Рукавообразные и штокообразные тела замещения наблюдаются в метаморфизованных сланцах, а также триасовых доломитах и четвертичных конгломератах. Из минералов характерны богатые серебром галенит и сфалерит, пирит, кварц, кальцит и сидерит. По геологическим и минералогическим наблюдениям отложение руд происходило вслед за внедрением андезитов. Сульфиды отлагались в несколько стадий: пирротин, пирит-марказит I, сфалерит I, галенит, арсенопирит, пирит II, марказит II и сфалерит II. Оруденение завершилось образованием молибденсодержащего сидерита и барита.

Результаты изотопного анализа серы сульфидов показаны на рис. 110 (Fridrih et al., 1964). Установлены следующие особенности распределения изотопов серы.

1. Значения  $\delta S^{34}$  сульфидов для всех рудников и различных зон, за исключением некоторых аномальных величин, находятся в узком диапазоне, от  $-0,5$  до  $+7\%$  при средней величине около  $+3,6\text{‰}$ .

2. При переходе от центральной через среднюю к внешней зонам наблюдается уменьшение величин  $\delta S^{34}$ . Это, возможно, связано с поступлением во внешнюю зону рудных растворов более позднего этапа.

3. В сосуществующих сульфидах пирит всегда имеет более высокие значения  $\delta S^{34}$  по сравнению со сфалеритом и особенно галенитом. Разница значений  $\delta S^{34}$  между пиритом и сфалеритом колеблется от  $0,3$  до  $4,5\text{‰}$ , а между сфалеритом и галенитом в большинстве проб составляет менее  $2\text{‰}$ .

4. Аномально низкие или высокие значения  $\delta S^{34}$  свойственны пириту и марказиту, наблюдающимся в виде корочек на более ранних минералах.

5. Барит из жил имеет значения  $\delta S^{34}$   $+31,7$  и  $+27,6\text{‰}$

Малая разница в изотопном составе серы сфалерита и галенита свидетельствует о температуре их отложения около  $400^\circ\text{C}$ , а небольшие вариации изотопов серы сульфидов в разных рудных телах, независимо от состава вмещающих пород, указывают на гомогенный высокотемпературный источник их серы. По характеру распределения изотопов серы это месторождение напоминает типичные высокотемпературные колчеданные залежи.

Однородный изотопный состав серы и свинца обнаружен и для галенитов рудопроявлений Гринхау и Скирхолм в Англии (Mitchell, Krouse, 1971). Свинцово-цинковая-флюорит-баритовая минерализация здесь отмечается в известняках силура и девона. Изучение состава газово-жидких включений показало, что руды отложились из натрий-кальций-хлоридного раствора при невысокой температуре. Для флюорита, например, она составляла около  $100-200^\circ\text{C}$ . Возраст оруденения принимается  $280$  млн. лет, а расположенного на глубине гранитного интрузива и долеритового силла —  $362$  и  $295$  млн. лет, соответственно. Значения  $\delta S^{34}$  в галенитах руды изменяются от  $-0,6$  до  $-3,8\text{‰}$ , при средней величине  $-2,2 \pm 1,1\text{‰}$  (для 16 проб).

Однородный изотопный состав серы в данных рудопроявлениях типичен для магматогенно-гидротермальных месторождений. Исследователи, изучавшие их, полагают, что гранитные массивы, возникающие при анатектическом переплавлении вулканогенно-осадочных пород, генерировали растворы с изотопным составом серы и свинца, который обнаружен в рудах.

Иной изотопный состав серы имеют стратифицированные свинцово-цинковые месторождения так называемого атасуйского типа, распространенные на территории Центрального Казахстана. Оруденение заключено в отложениях верхнефаменского возраста предатласовых кремнистыми, кремнисто-карбонатными и углистыми кремнисто-глинисто-карбонатными породами с примесью вулканического материала. На месторождении развиты следующие типы руд: стратифицированные руды железа и марганца, стратифицированные свинцово-цинковые руды I этапа, гидротермально-метасоматические цинково-свинцово-баритовые руды, слагающие линзо- и (реже) жиллообразные тела II этапа, медно-баритовые руды III этапа, образующие небольшие линзы, жилы и прожилки. Руды и породы подверглись тектоническим деформациям: смяты в складки, разбиты сбросами, в сульфидных прослоях часты микро-складки, полости отслоения и т.д.

Свинец месторождений Жайрем, Ушкатэн-I, Ушкатэн-III, Бестюбе имеет близкие изотопные отношения, хотя для галенитов второго и третьего этапов, по сравнению со свинцами руд первого этапа, отмечается возрастание радиогенной компоненты (Тугаринов и др., 1972). Интересно, что свинец руд тождествен по изотопному составу свинцу пород.

Изотопный состав серы сульфидов колеблется в широком диапазоне и составляет  $40\text{‰}$  для Жайрема и  $30\text{‰}$  для Бестюбе и Ушкатана (рис. 111). Значительные вариации изотопов характерны для руд I этапа, к которому относятся желваки, стяжения и конкреции пирита, т.е. образования, имеющие следы диагенетических преобразований. Средние значения  $\delta S^{34}$  серы сульфидов, относимых авторами к вулканогенно-осадочным, отличаются от метеоритного значения небольшим обогащением изотопом  $S^{32}$ : до  $3,2\text{‰}$  для Жайрема (19 проб),  $4,4\text{‰}$  — для Бестюбе

Рис. 111. Вариации изотопного состава серы в месторождениях атасуйского типа Казахстана (Тугаринов и др., 1972)

А - сводная гистограмма; 1 - барит, 2-4 - сульфиды (2 - месторождение Жайрем, 3 - месторождение Бестюбе, 4 - месторождения Ушкатынской группы); Б - различные генерации сульфидов; I - сульфиды вулканогенно-осадочных руд I этапа; II - сульфиды гидротермально-метасоматического этапа; III - сульфиды гидротермального этапа

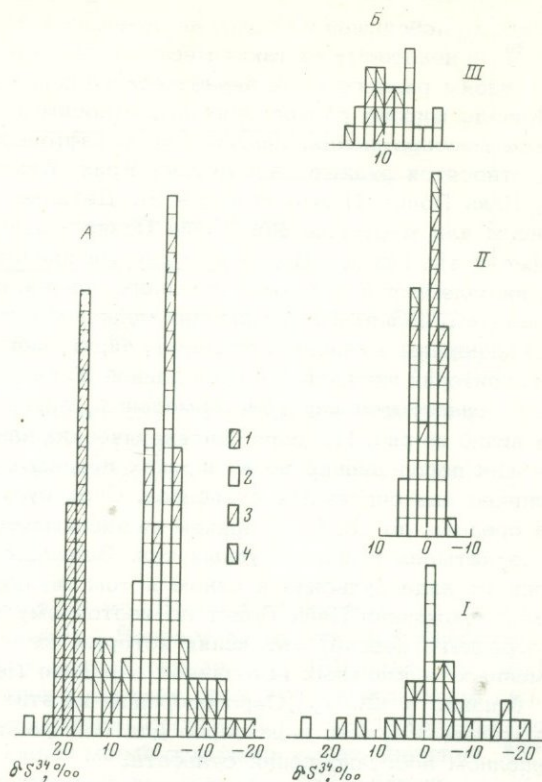
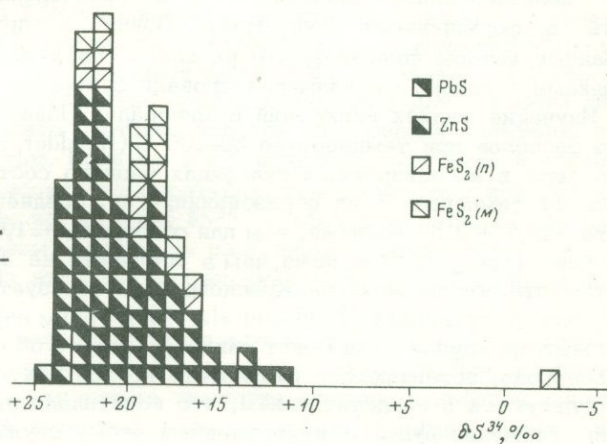


Рис. 112. Вариации изотопного состава серы в сульфидах рудных тел Пайн-Поинт (Krouse et al., 1969)



(8 проб) и до  $4,6^{\circ}/\text{‰}$  для Ушкатэна (7 проб). Гидротермально-метасоматические руды II этапа аналогичны по изотопному составу серы сульфидам I этапа. На основании этого сделан вывод о едином источнике серы сульфидов I и II этапов. Сульфиды III этапа при относительно небольшом разбросе изотопных отношений резко обогащены изотопом  $S^{34}$ : до  $6,6^{\circ}/\text{‰}$  для Жайрема,  $10,9^{\circ}/\text{‰}$  для Бестюбе и  $11,7^{\circ}/\text{‰}$  для Ушкатэна. Бариты в этих рудах имеют значения  $\delta S^{34}$  в диапазоне от  $+10,7$  до  $26,0^{\circ}/\text{‰}$ . Если допустить единый источник серы руд всех трех этапов, не известен процесс, который привел бы к такому значительному фракционированию изотопов серы, какое наблюдается при отложении сульфидов третьего этапа.

Большую группу среди стратиформных свинцово-цинковых месторождений составляют такие, где содержание изотопа  $S^{34}$  в сульфидах такое же, как и в осадочных сульфатах, или несколько меньше, а диапазон вариаций изотопных отношений

сравнительно небольшой и обычно не превышает 7°/оо. Значительные вариации величин  $\delta S^{34}$  в некоторых из таких месторождений обусловлены приуроченностью сульфидов к слоям разного стратиграфического положения.

В Канаде широко распространены, относимые к миссисипскому типу свинцово-цинковые месторождения, залегающие в рифтовых отложениях девона и кембрия. К ним относятся рудные залежи Хавк Крик, Кикинг Хорс, Монарх, Эльдон, Бивер Ривер, Пайн Поинт. (Evans et al., 1968). Детальные изотопные исследования серы выполнены для месторождения Пайн Поинт (Sasaki, Krouse, 1969, Evans et al., 1968; Folinsbee et al., 1966). Изотопные данные представлены на рис. 112. Руды месторождения залегают в доломитах среднего девона, относимых к древним рифтовым образованиям, возникшим в условиях мелководья на границе двух морских бассейнов. Рудные минералы – галенит, сфалерит, пирит, марказит – распределены неравномерно на территории шириной 3–6 км и длиной 30 км. Генезис месторождения одними авторами трактуется как телетермальный, другими – как магматический.

Как видно из рис. 112, сера сингенетических или диагенетических сульфидов из вмещающих пород варьирует в широких пределах значений  $\delta S^{34}$ , от +9 до -19°/оо, что типично для биогенных сульфидов. Сера рудных минералов обогащена изотопом  $S^{34}$ , в среднем до 20,1°/оо, причем не наблюдается существенных различий в составе ее из четырех главных рудных тел. Вариации изотопного состава серы для определенного вида сульфида в одном и том же образце не превышают 1°/оо. Сера руды месторождения Пайн Поинт по изотопному составу близка к осадочным сульфатам среднего девона, отложения которых имеются в штате Альберта. Сульфаты современных термальных источников в районе Пайн Поинт также имеют значения  $\delta S^{34}$ , близкие к +20°/оо. Сероводород же из этих источников сильно обогащен легким изотопом  $S^{32}$ , что характерно для биогенного сероводорода, образующегося при неполном восстановлении сульфата.

Эванс и др. (Evans et al., 1968) обратили внимание на тот факт, что сероводород попутных газов нефтяных месторождений Канады имеет высокие положительные значения  $\delta S^{34}$  и предположили, что он мог участвовать в формировании руд Пайн Поинт и других подобных месторождений. Названные авторы полагают, что рассолы, содержащие металлы, двигались под ловушками с газом, металлы реагировали с сероводородом с образованием сульфидов. Изучение жидких включений в минералах Пайн Поинт указывает на отложение их из рассолов при температуре 50–100°С (Roedder, 1968). Фракционирование изотопов серы в ассоциирующих сульфидах разного состава также свидетельствует о невысокой температуре их образования. Так, среднее значение величины  $\delta S^{34}$  для пирита  $+19,7 \pm 2,5$ °/оо, ниже, чем для сфалерита  $+21,6 \pm 1,7$ °/оо, но в галените это значение  $+18,4 \pm 2,8$ °/оо, ниже, чем в сфалерите на 3,2°/оо. В связи с этим интересно отметить, что из рассолов Красного моря образуется пирит с меньшим значением  $\delta S^{34}$ , чем у сфалерита (Kaplan et al., 1969). Таким образом, анализ изотопных данных серы месторождения Пайн Поинт свидетельствует об образовании сульфидов руды из сероводорода, возникшего в результате полной редукции сульфатов. Но эти данные не согласуются с представлением, что восстановление сульфатов происходило во время отложения руды. Подтверждением этому служит тот факт, что кальцит руды не содержит избытка легкого изотопа  $C^{12}$ , как и карбонаты гидротермального происхождения.

Аналогичные Пайн Поинт закономерности в распределении изотопов серы между сосуществующими сульфидами отмечены и в месторождении Маунт Айза, Австралия (Solomon, Jensen, 1965; Stanton, Rafter, 1966). Руды здесь ассоциируют с карбонатными и вулканическими сланцами и связанными с ними прослоями туфовых пород, относимых к верхней части нижнепротерозойской серии Австралийского докембрийского щита. Сульфиды свинца и цинка ограничены лентами деформированных сланцев, где рудные слои простираются на многие десятки метров. Месторождение специфично в том отношении, что горизонты, обогащенные свинцом и цинком и обогащенные медью, изолированы один от другого. Экономические концентрации первых руд наблюдаются преимущественно в туфовых и карбонатных сланцах. Медные руды встречаются в виде прожилков или рассеянных выделений в породах с высоким содержанием карбонатов. Наиболее распространенными сульфидами являются пирит, сфалерит, галенит и пирротин. Пирит встречается в виде фромбоидов от 1 до 5 мк в ди-

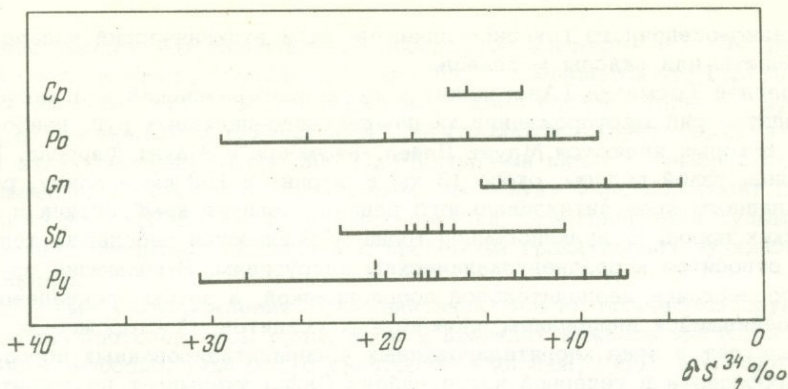


Рис. 113. Вариации значений  $\delta S^{34}$  в сульфидах месторождения Маунт-Айза (Solomon, 1965)

Py - пирит; Sp - сфалерит; Gп - галенит; Po - пирротин; Ср - халькопирит

аметре и в виде кристаллов от 2 до 20 мк. Возраст свинцовых руд Маунт Айза около 1500 млн. лет (Wilson et al., 1960). Возраст интрузивных амфиболитов и слюдястых гранитов по калий-аргонову методу определен в 1510 млн. лет (Richard, Pidgeon, 1963). Результаты изотопного состава серы руд приведены на рис. 113. Несмотря на то, что различия в изотопном составе серы между отдельными образцами сульфидов более 20‰, основная масса сульфидов имеет значения  $\delta S^{34}$  от +8 до +20‰. В большинстве рудных тел средние значения  $\delta S^{34}$  близки к +16‰, причем не наблюдается различий для тел медной и свинцово-цинковой минерализацией. В одном из рудных тел величины  $\delta S^{34}$  уменьшались при переходе от лежащего бока к висячему: от +14,5 до +7,5‰. Следует отметить, что среднее значение  $\delta S^{34}$  для сфалерита +17,7‰, выше, чем для пирита +15,7‰, пирротина +15,5‰ и халькопирита +15,3‰ и значительно превышает таковое для галенита +11,1‰. Средний изотопный состав сульфидов Маунт-Айза близок к таковому для сульфата докембрийского океана. Можно полагать поэтому, что при образовании сульфидов сульфаты восстанавливались полностью. Если бы восстановление сульфатов и отложение сульфидов происходило при высоких температурах, и все сульфиды кристаллизовались бы близко одновременно, то значение  $\delta S^{34}$  в сфалерите было бы меньше, чем для пирита. Таким образом, данные по изотопному составу серы сульфидов разного минерального вида на этом месторождении указывают на отложение их при низких температурах.

Наряду с общими чертами распределения изотопов серы в рудах месторождений Пайн Поинт и Маунт Айза отмечаются и некоторые различия. Для руд первого месторождения характерно то, что только немногие образцы сульфидов имеют значения  $\delta S^{34}$ , большие средней величины, в то время как сульфиды Маунт Айзы часто показывают значительно большие величины, чем средняя. На основании рассмотренных данных можно полагать, что сульфиды Маунт Айза сформировались в результате взаимодействия карбонатов или окислов железа, свинца и цинка с биогенным сероводородом, образовавшимся в процессе бактериальной редукции сульфатов в морских осадках под окисленным слоем ила. Из-за недостатка сульфатной серы в иловой воде сульфат полностью восстанавливался, поэтому средний изотопный состав серы сульфидов не отличается от серы сульфата морской воды. Но поскольку процесс редукции был длительным, первые порции выделяющегося сероводорода были обеднены изотопом  $S^{34}$ , а последние - обогащены им. Так как железо является наиболее распространенным металлом в осадках, пирит отлагался в течение всего процесса редукции сульфата, поэтому его сера показывает широкий диапазон вариаций значений  $\delta S^{34}$ . Предложенное объяснение вариаций изотопного состава серы сульфидов данного месторождения согласуется и с геологическими представлениями о седиментационной природе руд. Правда, следует отметить, что подобные же закономерности можно ожидать и в случае

вулканогенно-осадочного генезиса залежей, если вулканический аппарат постав- лял карбонаты или окислы металлов.

В Западной Тасмании (Австралия) в нижнепротерозойских вулканических поро- дах находится ряд месторождений медно-свинцово-цинковых руд, наиболее важ- ными из которых являются Маунт Лайел, Роусбери и Маунт Фаррелл. Руды зале- гают в виде узкой полосы, около 13 км в ширину и 160 км в длину, развитой вдоль западного края антиклинального района развития кембрийских и позднепротерозойских пород. В вулканогенной толще наблюдаются небольшие тела гранитов, которые относятся к поздневулканическим интрузивам. Вмещающие оруденение породы подверглись незначительной доордовикской, а затем среднедевонской оро- гении, сменившейся внедрением оловоносных гранитов. Месторождение Маунт Лайел залегает в зоне хлоритизированных и серицитизированных пород. Присут- ствие пиррофиллита в северной части района Лайел указывает на то, что темпе- ратура метаморфизма могла подниматься локально до 350°C. Изотопные данные серы сульфидов этого месторождения подразделяются на две группы. К первой относятся пирит-халькопиритовые руды основных залежей (Блоун Вест, Лайел, Лайел Комсток и Гасман и Кроун Лайел) с диапазоном значений  $\delta S^{34}$  от +5,2 до +10,0‰ и средней величиной +7,0‰. Вторая группа включает пирит, борнит и халькопирит из района Норд-Кроун Лайел, для которых значения  $\delta S^{34}$  варьи- руют от +0,8 до -7,7‰ при средней величине -2,6‰. Величины  $\delta S^{34}$  для серы барита из жил в вулканитах и вне их - в зоне гидротермального изменения, из- меняются от +20,9 до +29,5‰, а из гнезд и линз в гематитовых шляпах - от +23,8 до +41,6‰.

Первая группа сульфидов и барита по изотопному составу серы сходна с вы- делениями фумарол (Steiner, Rafter, 1966; Rafter, Solomon, 1967) и вулканоген- но-осадочными рудами Япония (Tatsumi, 1965). Вторая группа, включающая бор- нит-халькопиритовые руды, отличается по происхождению от первых. Возможно, они образовались при супергенном обогащении. Это предположение согласуется с тем фактом, что часть руд была разрушена, а вторичный халькозин из Ринг Лаел имеет среднее значение  $\delta S^{34}$ , равное -3,6‰.

Рудные тела месторождения Роусбери состоят из стратифицированных слоев, сложенных пиритом, халькопиритом, сфалеритом и галенитом, причем обнаружи- вается тенденция к накоплению пирита и халькопирита в более низких, а галени- та и сфалерита - в верхних частях залежи. В некоторых участках рудника во вмещающих породах выше сульфидной залежи наблюдаются прослой барита и бари- товые жилы, содержащие до 50‰ марганцевого карбоната. Руды залегают в туфах и сланцах, перекрываемых "черными сланцами" и пирокластическими породами. Вулканические породы ниже "черных сланцев" в большей степени серпентинизи- рованы и хлоритизированы и подвергнуты деформациям, чем породы вдали от рудных залежей. Величины  $\delta S^{34}$  для сульфидов варьируют от +7,6 до +15,5‰ при среднем значении +10,9‰. Средние значения  $\delta S^{34}$  для пирита, сфалерита, халькопирита и галенита равны: +10,8; +10,7; +10,5 и +9,2‰. Рассеянный и про- жилковый пирит во вмещающих породах сходен по изотопному составу серы с сульфидами руды, а в пиритах из "черных сланцев" соотношения изотопов изме- няются от +2,3 до +25,3‰. Сера баритов из сульфидной и баритовой залежей име- ет наиболее высокое содержание тяжелого изотопа из всех отмеченных для серы руд вулканогенной ассоциации. Значения  $\delta S^{34}$  для них находятся в диапазоне от +34,6 до +41,2‰. Высокое содержание изотопа  $S^{34}$  в сульфидах Роусбери указы- вает на участие в их образовании сульфатной серы, а небольшие различия в изо- топном составе серы сфалеритов и галенитов - на высокую температуру кристал- лизации (или перекристаллизации) сульфидов. Изотопные данные серы для суль- фид-сульфатных пар свидетельствуют об отложении минералов при температурах 230-380°C. Более высокое содержание изотопа  $S^{34}$  в баритах рудных тел по сравнению с осадочными сульфатами кембрийского возраста указывает на обра- зование их из остаточных сульфатных растворов, подвергшихся частичному вос- становлению.

Рудник Маунт Фаррелл находится в 9 км к северо-востоку от Роусбери. Руда здесь состоит из галенита, сфалерита, пирита, халькопирита, тетраэдрита и си- дерита и главным образом выполняет трещины, а иногда замещает боковые поро-

ды. Сульфиды показывают значительное обогащение изотопом  $S^{34}$  при довольно однородных соотношениях изотопов. Значения  $\delta S^{34}$  изменяются от +13,0 до 16,5‰, при средней величине +14,1‰. Разница в изотопном составе серы между сосуществующими сфалеритом и галенитом 3‰, что соответствует температуре кристаллизации этих минералов около 300°C. Рассеянный пирит в кембрийских гранитах, прорывающих вулканиты на юго-востоке от Маунт Фаррелл, имеет значения  $\delta S^{34}$  +8,6 и +7,9‰. Различие изотопного состава серы гранитов и сульфидов руды не позволяет связывать последние с процессом гранитизации вулканогенно-осадочных пород.

Рассмотренные месторождения Тасмании значительно отличаются друг от друга по соотношению изотопов серы руды, хотя в пределах каждого месторождения оно довольно однородно. Соломон с соавторами (Solomon, 1969) отмечают, что поскольку все эти месторождения локализируются в вулканических породах, однотипных по минеральному и химическому составу, руды не могли образоваться за счет выщелачивания металлов и серы из вмещающих пород. По их мнению, локальные, близповерхностные процессы отложения являются менее важными факторами, чем глубинные процессы, контролирующие состав серы, поступающей в зону отложения.

Сангстер (Sangster, 1968), собрав опубликованные изотопные данные серы для стратиформных месторождений, подразделил их на "осадочный" и "вулканический" типы в зависимости от литологии вмещающих пород. Он пришел к выводу, что изотопный состав серы в рудах обоих типов месторождений меняется с возрастом, аналогично изменению изотопного состава серы осадочных сульфатов. Различие в изотопном составе серы сульфата и руды для "осадочного" типа составляет в среднем 11,7‰, а для "вулканического" 17,5‰. Основываясь на предположении, что образование сульфидов в результате бактериальной сульфат-редукции во все геологические периоды сопровождалось изотопным эффектом, в среднем равным 15‰, Сангстер считает, что стратиформные месторождения формируются при процессах бактериальной редукции сульфата морской воды бассейнов соответствующего возраста. Несколько меньшие величины  $\delta S^{34}$  для руд "вулканического" типа объясняются примесью изотопно легкой серы из вулканического очага в бассейне, где отлагались руды. Гипотеза Сангстера поддерживается рядом исследователей (Sakai et al., 1970; Kajiwaru, 1971; Kajiwaru, Data, 1971; Sasaki, Kajiwaru, 1971; Lusk, 1972). Однако в ней имеется ряд противоречий. Так, Сасаки и Кадживара (Sasaki, Kajiwaru, 1971), отмечая более однородный изотопный состав серы в "вулканических" месторождениях по сравнению с "осадочными", считают нелогичным предположение Сангстера, что первые содержат смесь биогенной и вулканической серы, поскольку в таком случае не было бы хорошей гомогенизации изотопного состава серы сульфидов. Далее, поскольку разница значений  $\delta S^{34}$  для "вулканических" сульфидов и сульфата океанической воды обусловлена изотопным обменом серы, величина ее должна зависеть от температуры реакции. Среднее различие в 17‰ для пары  $H_2S - SO_4^{2-}$  дает температуру около 400°C. Эта температура довольно высокая. Поэтому Сасаки и Кадживара полагают, что равновесие устанавливается между сульфатом и каким-то промежуточным соединением, из которого впоследствии осаждаются сульфиды.

Лакк (Lusk, 1972) на основании изучения стратиформных залежей массивных сульфидных руд Нью Брунсуик пришел к выводу, что изотопный обмен и равновесие между сульфидом и сульфатом происходили не на дне моря, а в вулканическом аппарате, причем сера сульфата морской или пластовой воды составляла более 50‰ от количества общей серы. В связи с этим следует отметить, что при образовании в таких условиях сульфидов со значениями  $\delta S^{34}$  около +15‰, отлагающиеся совместно с ними сульфаты должны иметь значения  $\delta S^{34}$  более 30‰.

Гипотеза Сангстера об образовании стратиформных месторождений за счет бактериальной редукции морских сульфатов находится в противоречии и с другими фактами. Во-первых, однородное распределение изотопных отношений серы по простиранию рудных тел и в различных линзах, которое наблюдается в некоторых месторождениях, трудно объяснить на основе осадочного их образования. Во-вторых, изотопный эффект при образовании осадочных сульфатов, как было показано

в IV главе, не был одним и тем же в различные геологические периоды. В-третьих, подразделение месторождений на два типа весьма условно, и ряд "осадочных" месторождений можно отнести к "вулканическому" типу. Стентон и Рафтер (Stanton, Rafter, 1966) считают, что в стратиформную группу месторождений объединены руды различных генетических типов. Соломон, Рафтер и Дженсен (Solomon et al., 1969) отмечают, что ряд месторождений медно-свинцово-цинковых руд, ассоциирующихся со значительными массами вулканических пород геосинклинального типа, показывают значительное обогащение изотопом  $\delta S^{34}$  при узком диапазоне вариаций изотопных отношений. Названные исследователи не нашли очевидной корреляции изотопного состава серы сульфидов с возрастом, степенью метаморфизма, географическим положением и типом вулканических пород. Возможно, свинцово-цинковые руды имеют более высокие значения  $\delta S^{34}$ , чем медноколчеданные. С другой стороны, руды, ассоциирующие со значительными массами осадочных пород, при почти или полном отсутствии вулканических, обнаруживают большие вариации изотопного состава серы даже в пределах отдельных рудных тел. Это свидетельствует об участии в образовании руд седиментационных процессов.

#### Сравнение изотопных отношений серы в сульфидных месторождениях различных типов

Выше были рассмотрены поведение изотопов серы и основные особенности их распределения в главных типах сульфидных месторождений: медно-никелевых, колчеданных, медно-молибденовых и стратиформных медных и свинцово-цинковых. Здесь мы сравним изотопные отношения серы их с точки зрения ее источников.

На рис. 114 приведены обобщенные гистрограммы изотопного состава серы разных типов месторождений. Как видно из рисунка, диапазоны вариаций изотопных отношений серы в различных типах месторождений перекрываются, однако медно-никелевые, колчеданные и медно-молибденовые руды в основной своей массе характеризуются несравненно более однородным составом серы, чем стратиформные медные и свинцово-цинковые. Если для первых средние значения  $\delta S^{34}$  изменяются в пределах  $10-15^{\circ}/\text{oo}$ , то для вторых — в пределах  $30-35^{\circ}/\text{oo}$ . Средние величины изотопных отношений серы в месторождениях первых трех типов отчетливо группируются около определенных максимумов, составляющих около  $+1^{\circ}/\text{oo}$  для медно-никелевых,  $+2,5^{\circ}/\text{oo}$  для колчеданных и  $+1^{\circ}/\text{oo}$  для медно-молибденовых руд.

Близость средних значений изотопного состава серы определенного типа месторождений свидетельствует, по-видимому, о том, что главный источник серы для них был генетически единым.

При рассмотрении различных типов месторождений мы обсуждали возможные источники их серы и причины вариаций изотопов в отдельных объектах. Как видно из рис. 114, значения  $\delta S^{34}$  для медно-никелевых месторождений изменяются в целом от  $+12$  до  $-3^{\circ}/\text{oo}$ , а если исключить аномальные значения для месторождений на северо-западе Сибирской платформы, то этот диапазон сужается до  $+3$  и  $-3^{\circ}/\text{oo}$ . Для медно-никелевых руд, ассоциирующих с базит-гипербазитовыми интрузивами, в качестве главного источника серы предполагается верхняя мантия.

Месторождения, объединенные в группу колчеданных, как видно из рис. 114, показывают более широкий диапазон вариаций изотопного состава серы по сравнению с медно-никелевыми. Средние значения  $\delta S^{34}$  здесь в целом варьируют от  $+18$  до  $-2^{\circ}/\text{oo}$ , для подавляющей же массы месторождений они изменяются в более узком диапазоне, от  $+6$  до  $-2^{\circ}/\text{oo}$ . Аномально высокое содержание изотопа  $S^{34}$  в рудах некоторых месторождений, включенных в эту группу (Мегген, Раммельсберг, Шимокава) указывает, по-видимому, на преимущественно сульфатный источник их серы. Подобные месторождения сходны по изотопным отношениям серы, как видно из рис. 114, со стратиформными свинцово-цинковыми залежами и их, по нашему мнению, следует относить к этому типу.

Близкий к метеоритному изотопный состав серы в большинстве колчеданных месторождений предполагает преимущественно глубинный, по всей вероятности,

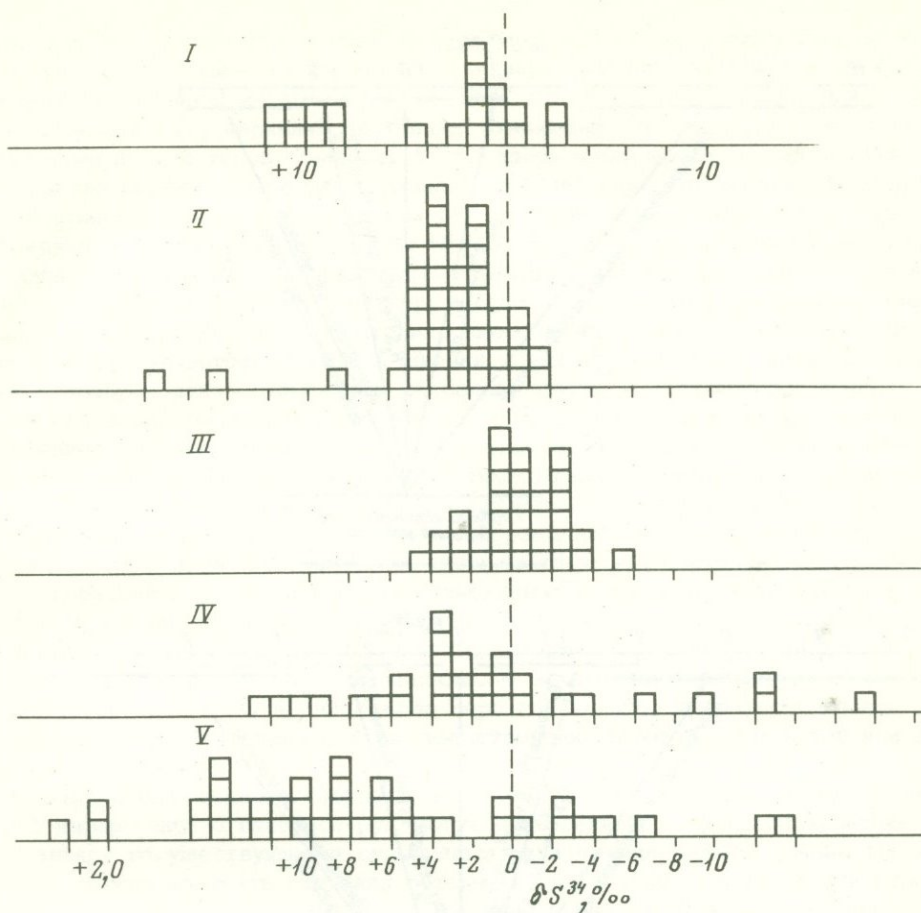


Рис. 114. Изотопный состав серы сульфидных месторождений различных типов. Квадрат означает среднее значение  $\delta S^{34}$  сульфидов месторождения

I - медно-никелевые; II - колчеданные; III - медно-молибденовые;  
IV - стратиформные медные; V - стратиформные свинцово-цинковые

верхнемантийный источник серы руд. Большие по величине отклонения средних значений  $\delta S^{34}$  серы колчеданных руд от метеоритного уровня по сравнению с медно-никелевыми месторождениями могут быть обусловлены следующими причинами: 1) более низкотемпературными условиями рудоотложения и вследствие этого - большим масштабом разделения изотопов серы при возможных реакциях изотопного обмена; 2) большей вероятностью загрязнения рудоносных растворов или флюидов серой вмещающих пород на месте формирования залежей в связи с отсутствием приуроченности их к интрузивам. Схема распределения изотопных отношений серы в медно-никелевых и колчеданных месторождениях показана на рис. 115.

Месторождения медно-молибденовых руд, как видно из рис. 114, по диапазону вариаций средних значений  $\delta S^{34}$  сопоставимы с колчеданными рудами, однако сера их в большинстве случаев несколько обогащена изотопом  $S^{32}$  по сравнению с последними. Интересно, что медно-молибденовые месторождения различного возраста, находящиеся в разной геологической обстановке, показывают близкие средние значения изотопных отношений серы. Эти руды ассоциируют с интрузивами, различными по своему составу, для которых многими исследователями предполагается коровое происхождение.

Отсутствие среди месторождений данного типа таких, которые были бы аномально обогащены тем или иным изотопом серы, по-видимому, свидетельствует о глу-

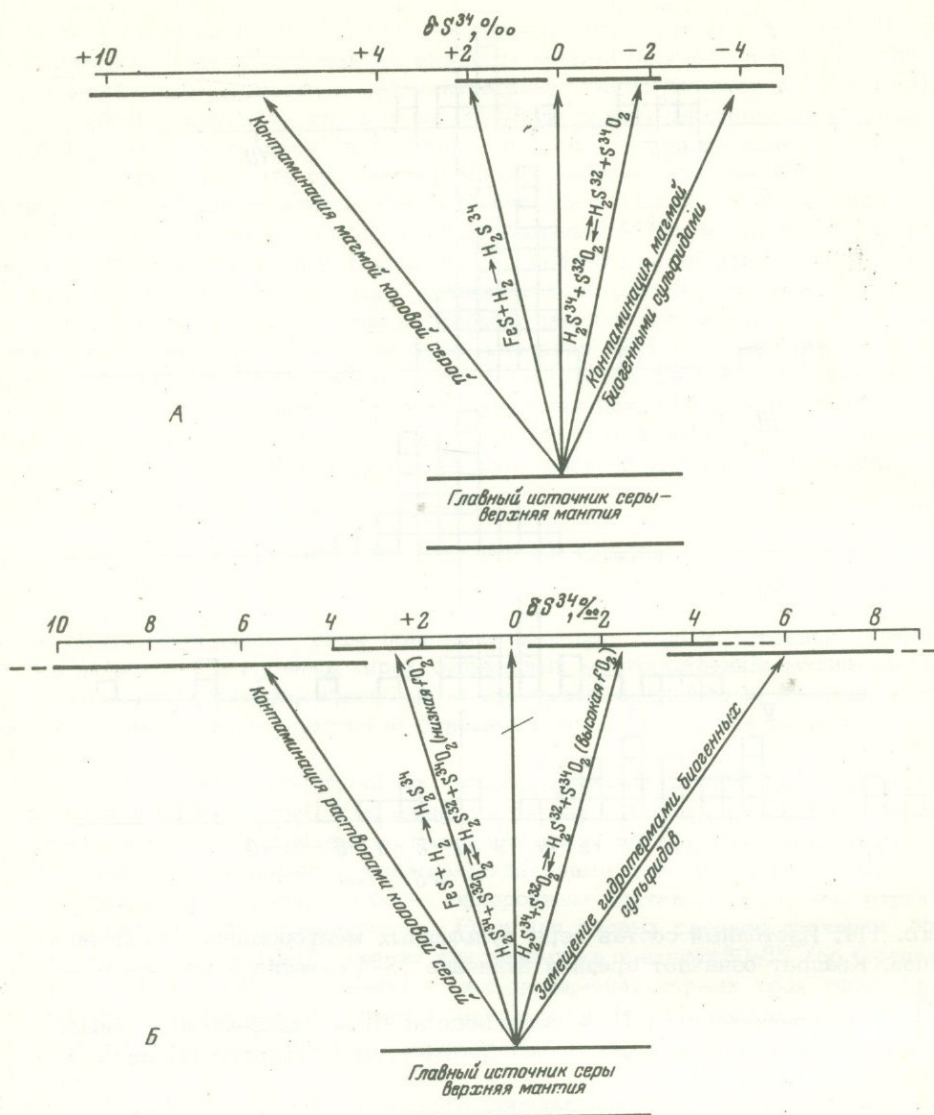


Рис. 115. Схема распределения изотопных отношений серы в медно-никелевых (А) и колчеданных месторождениях (Б)

бинном происхождении рудоносных интрузивов и "неспособности" их магмы ассимилировать и восстановить достаточное количество серы осадочных сульфатов, как, например, в случае высокотемпературных медно-никелевых месторождений на северо-западе Сибирской платформы. Более высокое содержание изотопа  $S^{32}$  в сульфиде медно-молибденовых месторождений по сравнению с медно-никелевыми и колчеданными может быть связано с более высоким окислительным потенциалом рудоносных растворов.

В стратиформных медных месторождениях, как видно из рис. 114 значения  $\delta S^{34}$  изменяются в целом от +13 до  $-18 \text{‰}$ . Однако для большой группы месторождений они находятся в пределах от +4 до  $-1 \text{‰}$ . Аномальные положительные и отрицательные значения изотопных отношений серы в месторождениях медных руд несомненно указывают на вовлечение в рудный процесс серы осадочных сульфатов или биогенного сероводорода. Месторождения, изотопный состав серы которых не сильно отличается от метеоритного уровня, в большинстве случаев ассоциируют с интрузивами, которые могли или ассимилировать коровую серу с близким к метеоритному изотопным отношением, или принести ее из глубины. Очевидно одно, что тип стра-

тиформных медных месторождений включает месторождения, различные по источникам серы и, возможно, генезису. То же самое можно сказать и в отношении стратиформных свинцово-цинковых руд. Они, как видно из рис. 114, показали самый широкий спектр вариаций изотопных отношений серы по сравнению с месторождениями других типов. Значения  $\delta S^{34}$  здесь изменяются от +22 до -14 ‰, большинство средних значений изотопного состава серы отдельных объектов свинцено-цинковых месторождений обогащено изотопом  $S^{34}$  по сравнению с метеоритной серой и группируются в диапазоне от +16 до +5 ‰. Значительное обогащение изотопом  $S^{34}$  сульфидов многих месторождений стратиформных свинцово-цинковых руд указывает на большую роль тяжелой серы осадочных сульфатов при формировании данного типа оруденения. Относительно способа вовлечения сульфата в рудный процесс высказываются различные мнения. Одни исследователи предполагают участие в рудообразовании сульфатных рассолов, другие — ассимиляцию осадочной сульфатной серы магмой, впоследствии отделяющей рудное вещество, третьи — вовлечение сульфата морской воды в вулканический аппарат при вулканогенно-осадочном рудоотложении. Существует также мнение об участии в формировании некоторых свинцово-цинковых залежей тяжелого сероводорода нефтяных газов. Все это указывает на различный генезис месторождений, входящих в данную группу.

Таким образом, сопоставление величин соотношения изотопов серы и диапазонов их вариаций в различных типах сульфидных месторождений показывает, что при формировании стратиформного медного и свинцово-цинкового оруденения большая роль принадлежала сере корового происхождения, претерпевшей разделение изотопов при бактериальной деятельности. В месторождениях других типов главное место, по-видимому, принадлежало сере глубинного, нижнекорового или верхнемантийного происхождения, хотя заимствование коровой серы в той или иной мере происходило.

Помимо знания величин соотношения изотопов серы и характера их вариаций, ценную информацию о генезисе руд могут дать данные по фракционированию изотопов между сосуществующими сульфидами разного минерального вида. На основании их можно получить сведения о температуре и последовательности отложения сульфидов, т.е. специфике самого рудного процесса. В настоящее время такие исследования уже проводятся и показывают, что различия в изотопном составе серы непосредственно ассоциирующих сульфидов разного состава не одни и те же в разных типах месторождений, а иногда и в месторождениях, объединяемых в один и тот же генетический тип. Мы полагаем, что в дальнейшем этой стороне геохимии изотопов серы следует уделить самое пристальное внимание.

Изотопный анализ серы может дать достоверные сведения о генезисе пород и руд и найти практическое применение в геологии лишь при условии сочетания детальных изотопных, минералого-геохимических исследований руд с учетом их геологических особенностей и экспериментального изучения фракционирования изотопов при различных процессах, возможных в природе. Первые должны включать не только изучение изотопов серы, но и кислорода, углерода, водорода и стронция, чтобы получить более полную информацию об источниках рудного вещества и возможной связи его с интрузивами. Особенно следует обращать внимание на те образцы, где выявляются аномальные значения изотопного состава по сравнению с основной массой анализов, поскольку они могут указать на специфику рудного процесса. Для более достоверной интерпретации вариаций изотопов серы в тех или иных месторождениях необходимо проводить изотопный анализ серы совместно с изучением текстурно-структурных взаимоотношений минералов, газожидких включений в них, данных по изменению кислотности — щелочности растворов и окислительно-восстановительных условий в процессе рудоотложения. Необходимо также провести серию экспериментальных работ по изучению фракционирования изотопов серы при отделении различных форм ее соединений при магматическом процессе, эксперименты по изучению разделения изотопов серы при кристаллизации сульфидов разного минерального вида из растворов, переотложении рудного вещества в различных условиях. Представляется также крайне важным сопоставление данных по содержанию и изотопным отношениям серы в породах и рудах с целью выяснения возможности заимствования серы из пород и установления связи оруденения с теми или иными интрузивами.

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ В ОСАДОЧНОЙ ОБОЛОЧКЕ И ЗЕМНОЙ КОРЕ

Систематические работы по изучению закономерностей распределения форм серы и ее изотопного состава в различных структурных зонах земной коры – платформ и геосинклиналей – позволили подойти к оценке среднего изотопного состава серы осадочной оболочки (Гриненко, Мигдисов, Барская, 1973; Ронов и др., 1972; Гриненко, Мигдисов, Ронов, 1973). Правда, следует оговориться, что осадки третьей единицы земной коры – океанических впадин – изучены с точки зрения геохимии серы и ее изотопов далеко недостаточно. Поскольку нет данных по распределению форм серы и их концентраций в глубоких зонах 1–го сейсмического слоя, приходится ориентироваться на данные, полученные при изучении поверхностного слоя океанических осадков.

Накопление восстановленных форм серы в современных морских и океанических осадках определяется в значительной мере количеством попадающего в осадки органического вещества. Поэтому преобладающая масса восстановленной серы заключена в терригенных отложениях шельфа и материкового склона, которые богаче органическим углеродом, чем почти лишенные его осадки центральных, пелагических, пространств океанов. Пиритная сера этих терригенных осадков, как и платформенных отложений с высоким содержанием органического вещества, показывает обогащение изотопом  $S^{32}$  в среднем до  $17\text{‰}$ . С другой стороны, пелагические осадки океанов – красные глубоководные глины, известковистые и кремнистые илы – не содержат заметных количеств восстановленных форм серы. Накопление окисленной серы в виде сульфатов в открытом океане также не происходит. Лишь небольшое количество сульфата захвачено пелагическими осадками. По своему изотопному составу ( $\delta S^{34} = +17,8\text{‰}$ ) эта сера мало отличается от сульфата океанической воды. Закономерности, установленные для поверхностного слоя осадков, условно приняты и для более глубоких слоев пелагических районов океана.

Результаты подсчета баланса изотопов серы в осадочной оболочке и океане приведены в табл. 85. Вода океана содержит в виде растворимых сульфатов значительную долю серы, которая имеет самое высокое содержание изотопа  $S^{34}$  ( $\delta S^{34} = +20\text{‰}$ ). Сера океанических осадков также показывает высокое содержание изотопа  $S^{34}$  ( $\delta S^{34} = +7,7\text{‰}$ ), но количество ее менее 10% в общем балансе осадочной серы. Основная масса серы (около 60%) осадочной оболочки заключена в платформенных осадочных толщах, хотя они составляют всего лишь 1/5 часть общей массы пород осадочной оболочки. Значение  $\delta S^{34}$  этой серы  $+4,0\text{‰}$ . В геосинклиналях, где сосредоточено не менее половины всех осадков, содержится немногим более 30% общего количества серы. По изотопному составу эта сера незначительно отличается от метеоритного уровня. Как следует из этих данных, средний изотопный состав серы осадочных пород характеризуется некоторым преобладанием тяжелого изотопа по сравнению с метеоритной серой. С учетом же серы океана сера внешней оболочки Земли обогащена изотопом  $S^{34}$  на  $5,5\text{‰}$ .

Совокупность имеющихся данных по геохимии серы в осадочных породах, метаморфизованных породах щитов и геосинклиналей, изверженных и вулканогенно-осадочных породах позволяет рассчитать средний изотопный состав серы для всей земной коры, а также рассмотреть направленность в изменении содержания изотопов серы по разрезу коры от оболочки к оболочке. Исходные данные и результаты подсчета среднего изотопного состава серы по оболочкам земной коры и в гидросфере приведены в табл. 86.

Как видно из приведенных данных, океаническая кора по изотопному составу серы наиболее близка к метеоритному уровню, отличаясь от него только незначительным ( $\delta S^{34} = +1,6\text{‰}$ ) превышением в содержании изотопа  $S^{34}$ . Кора континентов и субконтинентов имеет еще большее содержание изотопа  $S^{34}$  ( $\delta S^{34} =$

Таблица 85. Распространенность и изотопный состав серы в осадочной оболочке земли (Гриненко, Мигдисов, Ронов, 1971, 1973)

По А.Б. Ронову и А.А. Ярошевскому						Сульфатная сера			Пиритная сера**			Общая сера		
тип зем- ной ко- ры	крупные струк- турные единицы коры и слои	объем млн. км <sup>3</sup>	масса, 10 <sup>24</sup> г	тип пород или осадков	распро- странен- ность, %	% S	масса, 10 <sup>20</sup> г	$\delta S^{34}$ , ‰	% S	масса, 10 <sup>20</sup> г	$\delta S^{34}$ , ‰	% S	масса, 10 <sup>20</sup> г	$\delta S^{34}$ , ‰
Континентальный и субконтинентальный	Платформы	186	0,48	Пески и алевриты	23,5	0,232	2,63	+ 5,9	0,198	2,23	- 6,0	0,430	4,86	+ 0,4
				Глины и глинистые сланцы	49,3	0,237	5,61	- 0,8	0,414	9,80	-12,7	0,700	16,56	- 8,4
				Карбонаты	21,0	1,072	10,81	+18,5	0,205	2,07	-14,3	1,277	12,88	+13,2
				Гипсы и ангидриты	0,9	17,798	7,69	+16,8	-	-	-	17,798	7,69	+16,8
				Соли	1,4	0,589	0,40	+16,8	-	-	-	0,589	0,40	+16,8
				Эффузивы	3,9	0,007	0,01	-	0,024	0,05	- 6,5	0,031	0,06	- 6,5
				Среднее для платформ	100,0	0,565	27,15	+12,8	0,295	14,15	-11,9	0,884	42,45	+ 4,0
	Геосинклинали	504	1,29	Пески и алевриты	18,7	0,036	0,87	- 2,3	0,120	2,89	- 4,0	0,160	3,86	- 3,6
				Глины и глинистые сланцы	39,4	0,079	4,02	- 5,9	0,155	7,88	- 7,2	0,240	12,20	- 6,8
				Карбонаты	16,3	0,051	1,07	+ 8,2	0,058	1,22	- 5,8	0,110	2,31	+ 0,2

Таблица 85 (продолжение)

По А.Б. Ронову и А.А. Ярошевскому						Сульфатная сера			Пиритная сера			Общая сера											
тип зем-ной ко-ры	крупные структур-ные едини-цы ко-ры и слои	объем, млн. км <sup>3</sup>	масса, 10 <sup>24</sup> г	тип пород или осадков	распро-странен-ность, %	% S	масса, 10 <sup>20</sup> г	δS <sup>34</sup> , ‰	% S	масса, 10 <sup>20</sup> г	δS <sup>34</sup> , ‰	% S	масса, 10 <sup>20</sup> г	δS <sup>34</sup> , ‰									
Континентальный и субконтинентальный				Гипсы и ангидриты	0,2	23,240	6,04	+16,8	-	-	-	23,800	6,04	+16,8									
				Эффузивы	25,3	0,010	0,33	+ 5,9	0,037	1,21	+ 2,3	0,047	1,54	+ 3,1									
				Среднее для геосинклиналей	100,0	0,096	12,4	+ 7,1	0,102	13,20	- 5,6	0,202	26,01	+ 0,4									
	Континенты и субконтиненты в целом	690	1,77			0,223	39,55	+11,0	0,155	27,35	- 8,9	0,387	68,46	+ 2,6									
Океанический	Осадки 1-го сейсмического слоя	120 (70)	0,19	Терригенные	7,3	0,086	0,12	+13,1	0,278	0,39	-17,6	0,364	0,51	-10,4									
				Известковистые	41,5										0,071	0,80	+16,9	0,001	-	-	0,071	0,80	+16,9
				Кремнистые	17,0																		
				Красные глубоководные глины	31,2																		
				Вулканогенные	3,0										0,108	0,06	+13,1***	0,125	0,07	+ 1,1	0,233	0,13	+ 6,6

Океанический				Среднее для океанических осадков	100,0	0,061	1,17	+16,5	0,024	0,46	-14,8	0,086	1,63	+ 7,7
	Осадки 2-го сейсмического слоя	175	0,44			0,061	2,73	+16,5	0,024	1,06	-14,8	0,086	3,79	+ 7,7
	Осадки океанической коры в целом	295* (245)	0,63			0,061	3,90	+16,5	0,024	1,51	-14,8	0,086	5,42	+ 7,7
	Осадочная оболочка в целом (включая эффузивы)	985* (935)	2,40			0,180	43,45	+11,5	0,120	28,86	-9,2	0,308	73,88	+ 3,0
	Вода океана	1370	1,40			0,090	12,60	+20,0	-	-	-	0,090	12,60	+20,0
	Осадочная оболочка и океан	2355	3,80			0,147	56,05	+13,4	0,076	28,86	- 9,2	0,195	86,48	+ 5,5

\* В пересчете на уплотненный осадок с плотностью 2,5.

\*\* В состав пиритной серы включены сульфидная и элементарная сера.

\*\*\* Принят изотопный состав сульфатной серы терригенных осадков.

Таблица 86. Распределение общей серы по оболочкам земной коры и в гидросфере

По А. Б. Ронову и А. А. Ярошевскому				Общая сера $S_{\text{общ.}}$		
тип земной коры	оболочки	объем млн·км <sup>3</sup>	масса, 10 <sup>24</sup> г	%	масса, 10 <sup>21</sup> г	$\delta S^{34}$ , ‰
Континентальный и субконтинентальный	Осадочная	690	1,77	0,387	6,85	+2,6
	"Гранитная"	3590	9,81	0,075	7,36	+2,2
	"Базальтовая"	3760	10,91	0,081	8,84	+2,0
	Кора континентов и субконтинентов в целом	8040	22,49	0,102	23,05	+2,3
Океанический	Осадочная (I слой)	120	0,19	0,086	1,63	+7,7
	Вулканогенно-осадочная (II слой)	350	0,96	0,072	0,69	+4,4
	Базальтовая	1700	4,92	0,058	2,85	+0,6
	Океаническая кора в целом	2170	6,07	0,061	3,70	+1,6
Земная кора в целом		10210	28,56	0,094	26,75	+2,2
Вода океанов		1370	1,40	0,090	1,26	+20,0
Земная кора и океаны		11580	29,96	0,093	28,01	+3,0

$\approx +2,3\text{‰}$ ). В осадочных породах платформ, геосинклиналей и ложа дна океана также наблюдается накопление изотопа  $S^{34}$ . С учетом очень тяжелого по изотопному составу сульфата морской воды для серы земной коры в целом получаем значение  $\delta S^{34} = +3\text{‰}$ , которое значительно отличается от метеоритного.

А. П. Виноградов (1959) доказал закономерное изменение изотопного состава серы при переходе от ультраосновных пород к кислым, которое он связал с дифференциацией вещества мантии. Полученные в последнее время данные по среднему изотопному составу серы не только изверженных, но и осадочных пород, позволяют проследить эту закономерность более детально. Оказывается, что от базальтовой оболочки к гранитной и далее к осадочной оболочке континентов и наконец к океану наблюдается последовательное увеличение содержания серы и изменения ее изотопного состава в сторону увеличения содержания тяжелого изотопа,  $S^{34}$ . Такое направленное изменение свидетельствует о том, что имеется несколько процессов, приводящих к обогащению верхних горизонтов земной коры серой с преимущественно тяжелым изотопным составом. Такими процессами, как было показано ранее, могут быть кристаллизованная дифференциация, метаморфизм пород, дегазация мантии, поскольку каждый из этих процессов действует в одном направлении, приводя к накоплению в поздних дифференциатах и летучих изотопа  $S^{34}$ . Процессы дифференциации вещества мантии Земли и метаморфизма пород развивались в течение всей геологической истории нашей планеты, и они сказались на изменении содержания серы и значений ее  $\delta S^{34}$  в осадочных породах в ряду от наиболее древних до современных (Гриненко, Мигдисов, Ронов, 1973).

Об изменении в породах концентраций серы, особенно ее окисленной формы, от архея к протерозою сейчас хорошо известно. Что касается изотопного состава серы, то изменение его во времени наиболее полно прослежено для осадочных сульфатов фанерозоя (Тод, Монстер, 1964; Nielsen, 1968; Holser, Kaplan 1966; Еременко, Панкина, 1971; Пилот и др., 1971). Об изменении изотопного состава восстановленных форм серы в геологической истории имеются отрывочные данные (Тугаринов, Гриненко, 1965; Чухров и др., 1969). Наиболее полное изучение разных форм серы в породах древних эпох проведено недавно Мигдисовым с соавторами (1972). Эти исследователи изучали разновозрастные усредненные пробы Русской платформы, осадочный чехол которой формировался на протяжении почти 1,5 млрд. лет, и пробы более древних ( $A_1, Pt_{1-2}$ ) осадочных пород Балтийского и Украинского шитов.

Работы по геохимии стабильных изотопов серы в значительной степени подкрепили и дополнили существующие представления об эволюции во времени химического состава океана и осадочных пород. На рис. 116 показаны данные изотопного состава сульфидной и органической форм серы для усредненных проб (Мигдисов и др., 1972), результаты, полученные для рассеянных сульфидов древних пород (Тугаринов, Гриненко, 1965; Чухров и др., 1969; Perry et al., 1971), а также данные для древних осадочных сульфатов и эвапоритов. Следует, конечно, иметь в виду, что древние осадки подверглись метаморфизму, что привело к некоторому изменению содержания и изотопного состава серы. Однако изменение изотопного состава серы при метаморфизме не должно превышать изменения, вызванные другими факторами. Если бы оно протекало в значительном масштабе, то значение  $\delta S^{34}$  в сульфидной сере понизилось бы, а в сульфатной — повысилось бы. Но, как видно из рис. 116, в породах архея и раннего протерозоя сульфидная и сульфатная сера, а также и органическая имеют идентичный изотопный состав, который близок к метеоритному уровню.

Несомненный интерес представляют данные о характере изменения изотопного состава различных форм соединений серы в осадочных породах во времени, поскольку они связаны не только с процессами дегазации мантии и метаморфизма пород, но и с интенсивностью бактериальной активности в морях и океанах. Приведенные данные подтверждают вывод о том, что разделение изотопов серы между сульфидами и сульфатами в осадочном цикле, что обычно связывают с появлением сульфат-редуцирующих бактерий, началось немногим более 2 млрд. лет назад. Именно к нижнему протерозою приурочено появление пирита с очень разнообразным изотопным составом серы, а сера органического вещества приобретает в среднем очень тяжелый изотопный состав. Все это может свидетельствовать о появлении в атмосфере Земли значительного количества кислорода, что привело к переходу части сульфидной серы в сульфатную. И с этого времени наблюдается накопление в осадочных сульфатах изотопа  $S^{34}$ , а в сульфидах — изотопа  $S^{32}$ . Сера органического вещества, по-видимому, повторяет на более высоком изотопном уровне ход изменения пиритной серы. Следует отметить, что изменение изотопного состава всех форм серы является не только направленным, но и циклическим. Для фанерозойского этапа эта цикличность прослежена наиболее детально (рис. 117).

Ранее многие исследователи полагали, что фракционирование изотопов между сульфатом морской воды и осадочными сульфидами не изменялось в ходе геологической истории и в среднем составляет 15 — 20 ‰. Это положение принималось в основу доказательства морского источника серы стратиформных месторождений сульфидных руд. Как видно из рисунка, кривые, отражающие изменение во времени изотопного состава сульфидной и сульфатной серы не являются идентичными. Напротив, в эпохи наибольшего обогащения сульфатов тяжелым изотопом  $S^{34}$ , отлагались, как правило, пириты с самыми высокими содержаниями легкого изотопа  $S^{32}$ . При этом наблюдается некоторое смещение во времени минимальных значений  $\delta S^{34}$  пиритов по отношению к максимальным значениям  $\delta S^{34}$  сульфатов.

Ритмичное изменение изотопного состава сульфидной и сульфатной серы соответствует цикличности тектонических движений. Причем наибольшее отличие в изотопном составе между этими формами серы наблюдается в эпохи относительного покоя, соответствующие обычно срединным этапам тектонических циклов. Со-

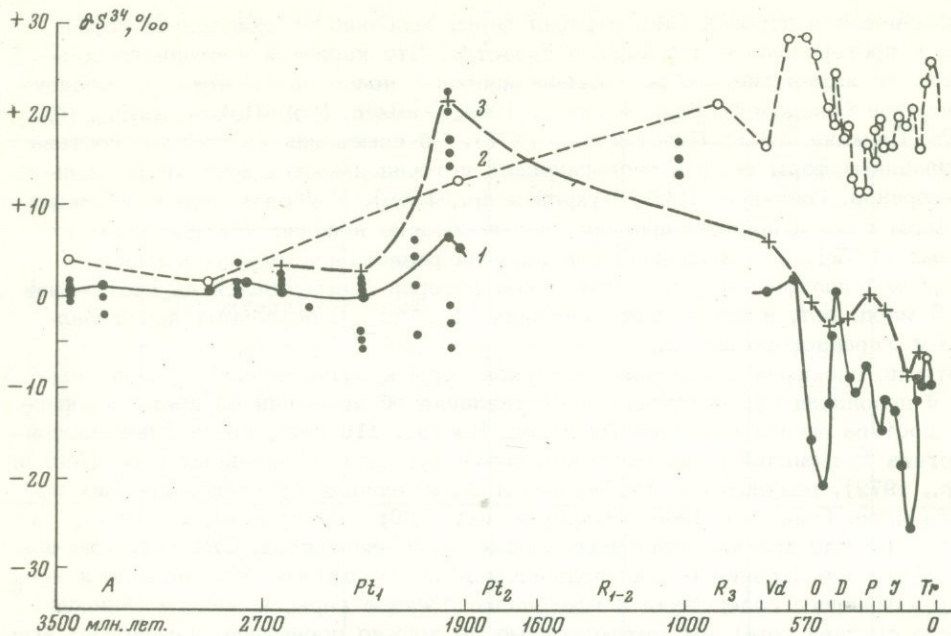


Рис. 116. Вариации изотопного состава главных форм соединений серы в геологической истории Земли (Гриненко и др., 1973)

1 - пиритная сера; 2 - сульфатная сера; 3 - органическая сера

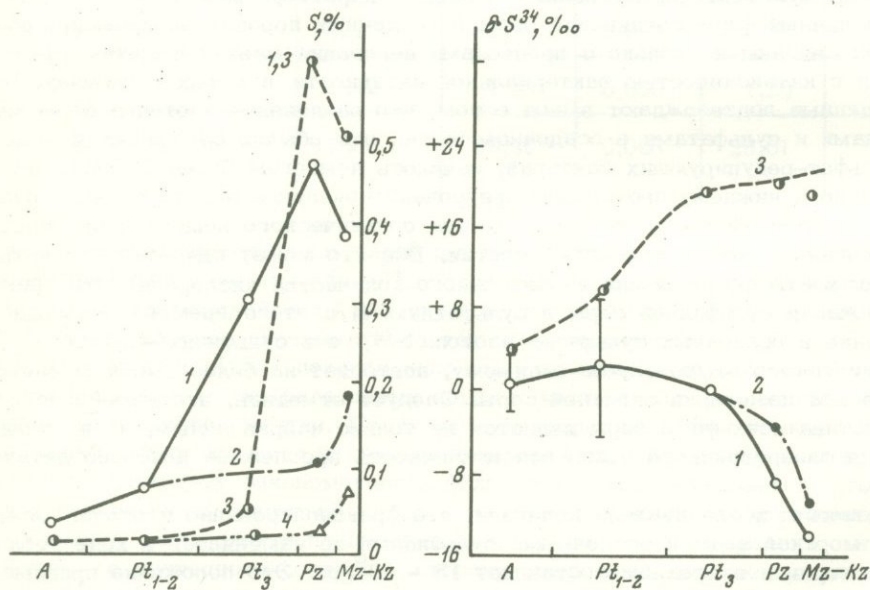


Рис. 117. Изменение изотопного состава сульфидной серы (1), серы органического вещества (2) и сульфатной серы (3) в фанерозое

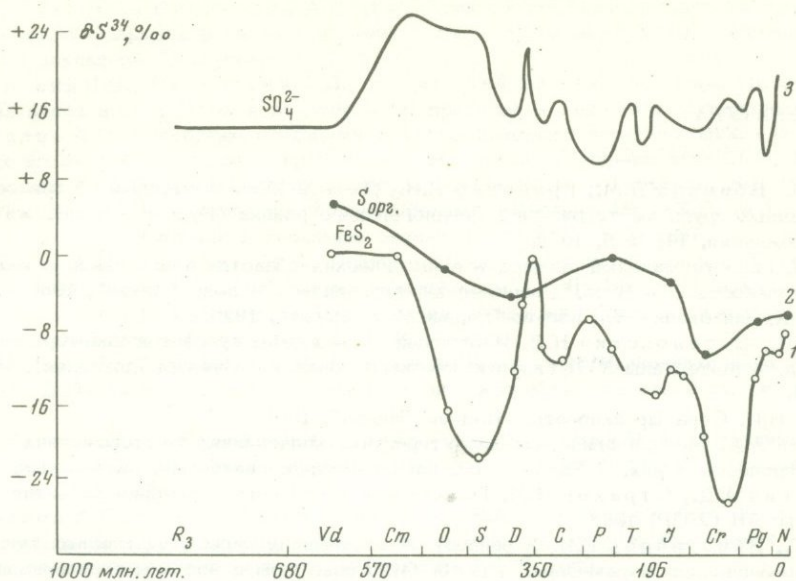


Рис. 118. Изменение содержания и изотопного состава форм серы в породах пяти крупнейших эпох истории Земли

1-2 - пиритная сера: 1 - в породах Русской платформы, 2 - в породах Кавказской геосинклинали; 3-4 - сульфатная сера; 3 - породы Русской платформы, 4 - породы Кавказской геосинклинали

поставление данных по изотопному составу пиритной серы с химическими анализами пород и количественными характеристиками тектонических и палеогеографических условий на Русской платформе показало, что величина  $\delta S^{34}$  сульфидов зависит от содержания органического углерода, восстановленности осадков и тектонической активности. Помимо этого, наблюдается влияние скоростей и масс накопления сульфатов, карбонатов и глин (Мигдисов и др., 1972).

Вернемся к рассмотрению вопроса об изменении изотопного состава серы осадочных пород во времени. На рис. 118 показано изменение в содержании серы и изотопного состава окисленной и восстановленной форм в породах пяти крупнейших эпох истории Земли. Наблюдается четкая тенденция к увеличению в породах при переходе от архея к фанерозою содержания как сульфатной, так и сульфидной серы. Синхронно с этим происходит утяжеление изотопного состава сульфатной и облегчение сульфидной серы. Поскольку количество сульфатной серы значительно превышает содержание сульфидной серы, изотопный состав суммарной серы закономерно обогащается изотопом  $S^{34}$  от древних пород к молодым.

Таким образом, приведенные данные подтверждают, что нарастание масштаба дегазации мантии и метаморфизма пород приводит к выносу в океан и осадочные породы серы, несколько отличающейся по изотопному составу от метеоритной серы.

## ЛИТЕРАТУРА

- Авдонин В.В., Воинков Д.М., Гриненко Л.Н., Демин Ю.И. Изотопный состав серы сульфидов различных групп месторождений Лениногорского района (Рудный Алтай). – Геол. рудных месторождений, 14, № 3, 1972.
- Аверьев В.В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью. – В сб. "Современный вулканизм". Изд-во "Наука", 1966.
- Алекин О.А. Химия океана. Л., изд-во "Гидрометеорология", 1966.
- Алексеев А.П., Веселовский Н.В. Изотопный состав серы сульфатов некоторых поверхностных вод. – Материалы XVII Гидрохимического совещания (тезисы докладов). Новочеркасск, 1963.
- Алексеев И.И. Сера Предкарпатья. Изд-во "Недра", 1967.
- Амирасланов А.А. Минералогическая характеристика колчеданных месторождений Урала и вторичные процессы в них. – Труды Всес. научно-исслед. ин-та мин. сырья, вып. 121, 1937.
- Архангельский А.Д., Страхов Н.М. Геологическое строение и история развития Черного моря. Изд-во АН СССР, 1938.
- Бадалов С.Т., Виноградов В.И. К вопросу об источниках серы в эндогенных месторождениях Северо-Западного Карамазара. – В сб. "Изотопы серы и вопросы рудообразования". Изд-во "Наука", 1967.
- Белкин А.Д. К вопросу о концентрации свободного сероводорода в источнике и ваннах курорта Сергиевские минеральные воды. – Труды Курорта Сергиевские мин. воды, вып. 1, 1952.
- Белоусов В.В. О коре и верхней мантии материков. – Сов. геология, № 1, 1965.
- Белый В.М., Виноградов В.И., Лисицын А.П. Изотопный состав серы в урановых роллах и его генетическое значение. – Литол. и полезные ископаемые, № 6, 1972.
- Богданов Ю.В., Голубчина М.Н. 1. Изотопный состав сульфидной серы стратифицированных месторождений меди Олемко-Витимской горной страны. – Геол. рудных месторож., № 3, 1969.
- Богданов Ю.В., Голубчина М.Н. 2. Изотопный состав серы как показатель жизнедеятельности бактерий в среднем докембрии. – Докл. АН СССР, 189, № 3, 1969.
- Богданов Ю.В., Кутырев Э.И. Региональные и локальные закономерности размещения стратифицированных медных и свинцово-цинковых месторождений. Л., 1970.
- Борисов О.Г. Источник самородной вулканогенной серы. Геохимия, № 3, 1970.
- Бородаевская М.Б. Соотношение колчеданного оруденения с магматизмом и некоторые вопросы генезиса колчеданных руд на примере Южного Урала. – В кн. "Проблемы генезиса руд". Изд-во "Недра", 1964.
- Бородаевская М.Б., Курбанов Н.К., Перижняк Н.А., Петровская Н.В., Требухин В.С., Фоминых А.Ф., Шмидт А.И. Некоторые вопросы методики геологических исследований при длительных съемках колчеданных месторождений Южного Урала. – Труды ЦНИГРИ, вып. 66, 1965.
- Бородаевская М.Б., Мустафабеги М.А., Курбанов Н.К., Мусаев А.Н., Исаев Б.М., Зулфугаров С.Б. Сходство и различие сульфидных полиметаллических руд Белокано-Закавказского района (Большого Кавказа) и колчеданных залежей в вулканогенных формациях. – Изв. АН СССР, серия геол., № 4, 1966.
- Бородаевская М.Б., Шмидт А.И. Условия образования колчеданных месторождений на примере Южного Урала. – Труды ЦНИГРИ, вып. 75, 1967.
- Бродский А.И. Химия изотопов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Бруевич С.В. Химия и биологическая продуктивность Черного моря. – Труды Ин-та океанол. АН СССР, 7, 1953.
- Вартапетян Б.С. Закономерности распределения медного оруденения на территории Армянской ССР. – Изд-во АН Арм. ССР, 1965.
- Варшавский Я.М., Вайсберг С.Э. Термодинамические и кинетические возможности реакции изотопного обмена водорода. – Успехи химии, 26, № 12, 1957.
- Вернадский В.И. Биогеохимические очерки. Изд-во АН СССР, 1940.
- Веселовский Н.В., Алексеев А.П., Гончарова В.Д., Путинцева В.С., Положенцева Н.Ф. Изотопный состав серы сульфатных ионов некоторых поверхностных вод суши. – Гидрохим. материалы, 38, 1964.
- Веселовский Н.В., Бебешко М.В., Козырев С.А., Путинцева В.С., Положенцев Н.Ф., Рабинович А.Л. Об изменении во времени изотопного состава серы сульфатных ионов воды рек Дона и Волги. – Гидрохим. материалы, 42, 1966.
- Веселовский Н.В., Рабинович А.Л. Изотопный состав серы сульфатных ионов поверхностных вод суши. – Материалы XXII Гидрохим. совещания (тезисы докладов). – Новочеркасск, 1968.

- Веселовский Н.В., Рабинович А.Л. Изотопный состав серы сульфатных ионов водохранилища Аршань-Зельмень в связи с их генезисом. - Материалы XXIII Гидрохим. совещания (тезисы докладов). Новочеркасск, 1969.
- Веселовский Н.В., Рабинович А.Л., Путинцева В.С. Об изотопном составе серы сульфатных ионов воды р.Кумы и некоторых ее притоков. - Гидрохим. материалы, 51, 1969.
- Виноградов А.П. Изотопные отношения в магматических горных породах. - В сб. "Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса." Изд-во АН СССР, 1959.
- Виноградов А.П. О происхождении вещества земной коры. - Геохимия, №1, 1961.
- Виноградов А.П. Происхождение оболочек Земли. - Вестник АН СССР, № 4, 1962.
- Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. Изд-во "Недра", 1967.
- Виноградов А.П., Гриненко В.А. Причины значительной дисперсии изотопного состава серы осадочных пиритов. - В сб. "Химия земной коры", т. II Изд-во "Наука", 1964.
- Виноградов А.П., Гриненко Л.Н. О влиянии вмещающих пород на изотопный состав серы рудных сульфидов. - Геохимия, № 6, 1964.
- Виноградов А.П., Гриненко Л.Н. Изотопный состав серы медно-никелевых месторождений и рудопроявлений Норильского района в связи с вопросами их генезиса. Геохимия. № 1, 1969.
- Виноградов А.П., Гриненко Л.Н., Гриненко В.А., Заири Н.М. Источники серы и некоторые вопросы формирования сульфидных залежей колчеданного типа в осадочных толщах. - Геохимия, № 10, 1971.
- Виноградов А.П., Гриненко Л.Н., Гриненко В.А., Столяров Ю.М. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов из Алексеевского меднорудного месторождения (Средний Урал) и некоторые вопросы его генезиса. - Геохимия, № 8, 1969.
- Виноградов А.П., Гриненко В.А., Устинов В.И. Происхождение прикарпатских серных месторождений по изотопному составу  $S^{32}/S^{34}$  и  $C^{12}/C^{13}$  - Геохимия, № 10, 1961.
- Виноградов А.П., Гриненко В.А., Устинов В.И. Изотопный состав серы в отложениях Черного моря. - Геохимия, № 10, 1962.
- Виноградов А.П., Чупахин М.С., Гриненко В.А. Изотопные отношения  $S^{32}/S^{34}$  в сульфидных. - Геохимия, № 4, 1956.
- Виноградов А.П., Чупахин М.С., Гриненко В.А. Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов. - Геохимия, № 3, 1957.
- Виноградов А.П., Чупахин М.С., Гриненко В.А., Трофимов А.В. Изотопный состав серы в связи с вопросом о возрасте пиритов осадочного генезиса. - Геохимия, № 1, 1956.
- Виноградов В.И. Изотопный состав и происхождение вулканической серы. - Геол. рудн. месторожд., № 3, 1964.
- Виноградов В.И. Новые данные о происхождении озерной серы на вулкане Головинна. - Геохимия, № 1, 1965.
- Виноградов В.И. К вопросу о происхождении вулканической серы. В сб. "Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов". Изд-во "Наука", 1966.
- Виноградов В.И. Изотопный состав серы в термоявлениях Камчатки и Курильских островов и его генетическое значение. - В сб. "Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе". Изд-во "Наука", 1970.
- Виноградов В.И. Изотопный состав гидротермально-метасоматической серы областей современного вулканизма. - В сб. "Вулканизм и глубины Земли", т. II. Изд-во "Недра", 1971.
- Виноградов В.И., Белый В.М. Экспериментальное определение изотопного фракционирования серы при высокотемпературном восстановлении сульфатов. - В сб. "Изотопы серы и вопросы рудообразования". Изд-во "Наука", 1967.
- Виноградов В.И., Знаменский В.С. Изотопный состав и генезис серы месторождения Новое (о-в Итуруп, Курильские острова). - В сб. "Геохимия серы и минералогия". Изд-во "Наука", 1972.
- Виноградов В.И., Кизильштейн Л.Я. Об изотопном составе сульфидной серы в углях Донецкого бассейна. - Литол. и полезные ископ., № 5, 1969.
- Виноградов В.И., Кирсанов И.Т. Об изотопном составе серы активных вулканических очагов. - В сб. "Очерки геохимии ртути, молибдена и серы гидротермальных процессах". Изд-во "Наука", 1970.
- Виноградов В.И., Кирсанов И.Т., Кирсанова Т.П., Серафимова Е.К. Изотопный состав серы в вулканах Ключевской группы и Шивелуч. - В сб. "Вулканизм и глубины Земли". т. II., Изд-во "Недра", 1971.
- Виноградов В.И., Степанов В.И. О фракционировании изотопов серы в сфере окисления. - Геохимия, № 1, 1964.
- Виноградов В.И., Чернышев И.В., Шанин Л.Л. Изотопный состав серы в современных металлоносных гидротермах Челекена. - Геол. рудных местор., № 3, 1969.
- Власов Г.М. Вулканические серные месторождения и некоторые вопросы приповерхностного рудообразования (на примерах Камчатки и Курильских островов). - В кн. "Материалы по природным ресурсам Камчатки и Курильских островов". Магадан, 1960.

- Власов Г.М., Гриненко В.А., Иванов М.В., Леин А.Ю. Отложения серы на дне кратерных озер. - В кн. "Вулканические серные месторождения и некоторые проблемы гидротермального рудообразования". Изд-во "Наука", 1971.
- Власов Г.М., Петраченко Е.Д. Метасоматические месторождения серы Камчатки и Курильских островов. - Сов. геология, № 5, 1965.
- Воинков Д.М., Воробьева М.С., Гриненко Л.Н. Изотопный состав серы и особенности генезиса руд медноколчеданного месторождения им. III Интернационала (Средний Урал). - Вестник МГУ, геол., № 1, 1972.
- Волков И.И. О свободном сероводороде и сернистом железе в иловых отложениях Черного моря. - Докл. АН СССР, 126, № 1, 1959.
- Волков И.И. Закономерности образования и химический состав концентраций сульфидов железа в отложениях Черного моря. - Труды Ин-та океанологии, 57, 1964.
- Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. Изд-во "Недра", 1968.
- Гаврилов Е.Я., Гриненко В.А., Журов Ю.А., Карпов А.Х., Теплинский Г.И. Изотопный состав углерода, серы и аргона в газах Оренбургского газоконденсатного месторождения. Тезисы III Всес. симпозиума по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1970.
- Глебовицкий В.А., Турченко С.И. Некоторые проблемы металлогении протерозойских подвижных поясов Балтийского щита. - В сб. "Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование". Л., Изд-во "Наука", 1970.
- Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, 1948.
- Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. Госгеолтехиздат, 1959.
- Годлевский М.Н. Магматические месторождения. - В кн. "Генезис эндогенных рудных месторождений". Изд-во "Недра", 1968.
- Годлевский М.Н., Гриненко Л.Н. Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов Норильского месторождения. - Геохимия. № 1, 1963.
- Горбачев Н.И., Гриненко Л.Н. Изотопный состав сульфидов и сульфатов Октябрьского медно-никелевого месторождения (Норильский район) и некоторые вопросы его генезиса. - Геохимия, № 8, 1973.
- Горшков Г.С. Явления вулканизма и верхняя мантия. - В сб. "Химия земной коры", т. 2. Изд-во "Наука", 1964.
- Гриненко В.А. Использование изотопных данных по сере и углероду для определения генезиса месторождений самородной серы. - В сб. "Геохимия и минералогия серы". Изд-во "Наука", 1972.
- Гриненко В.А., Вдовыкин Г.П. Изотопный состав серы из газонефтяного месторождения Лак (Юго-Западная Франция). - Геохимия, № 3, 1966.
- Гриненко В.А., Газизов М.С. О природе сульфидов в Прибалтийском сланцевом бассейне по данным изотопного состава серы. - Геохимия, № 12, 1966.
- Гриненко В.А., Галимов Э.М. Геохимия изотопов углерода в коре выветривания известняков. - В сб. "Проблемы геохимии". Изд-во "Наука", 1965.
- Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Фракционирование изотопов серы при высокотемпературном разложении сульфидов парами воды. - Геохимия, № 9, 1967.
- Гриненко В.А., Гриненко Л.Н., Загряжская Г.Д. Кинетический изотопный эффект при высокотемпературном восстановлении сульфатов. - Геохимия, № 4, 1969.
- Гриненко В.А., Дмитриев Л.В., Мигдисов А.А., Ронов А.Б., Шараськин А.Я. Масштаб фракционирования изотопов серы при образовании коренных пород рифтовых зон океана. Тезисы докладов на IV Всес. симпозиуме по геохимии стабильных изотопов. М., 1972.
- Гриненко В.А., Загряжская Г.Д., Гриненко Л.Н. Фракционирование изотопов серы при высокотемпературном образовании сульфатов. Тезисы докладов III Всес. симпозиума по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1970.
- Гриненко В.А., Загряжская Г.Д., Учайейшвили Н.Е. Некоторые особенности формирования Згидского полиметаллического месторождения по данным изотопного состава серы. - Геохимия, № 9, 1971.
- Гриненко В.А., Иванов М.В., Леин А.Ю. Влияние микробиологических процессов на изотопный состав серы некоторых минералов зоны окисления. - Докл. АН СССР, 183, № 1, 1968.
- Гриненко В.А., Иванов М.В., Леин А.Ю. Экзогенный круговорот серы в районах активного вулканизма (по изотопным данным). - В сб. "Вулканизм и глубины Земли", т. II. Изд-во "Наука", 1971.
- Гриненко В.А., Леин А.Ю. Вариации изотопного состава различных соединений серы кратерно-озерных руд месторождения Телага Бодас (Индонезия). - Геохимия, № 3, 1967.
- Гриненко В.А., Мамчур Г.П., Сребродольский Б.И. Изотопный состав углерода карбонатов серных месторождений Прикарпатья. - Мин. сб. Львовск. уни-та, 20, вып. 2, 1966.
- Гриненко В.А., Мигдисов А.А., Барская Н.В. Изотопия серы осадочных пород Русской платформы. - Докл. АН СССР, 210, № 2, 1973.

- Гриненко В.А., Мигдисов А.А., Ронов А.Б. Геохимия серы в осадочной оболочке и земной коре. I Междунар. геохим. конгресс. Осадочные процессы, т. 4, кн. I. Изд-во АН СССР, 1973.
- Гриненко Л.Н. Изотопный состав серы сульфидов медноколчеданного месторождения Сибай (Южный Урал). - Геол. рудных месторожд., №4, 1963.
- Гриненко Л.Н. Изотопный состав серы сульфидов Талнахского медно-никелевого месторождения в связи с вопросами его генезиса. - Геол. рудных месторожд., № 4, 1966.
- Гриненко Л.Н. Изотопный состав серы сульфидов некоторых медно-никелевых месторождений и рудопроявлений Сибирской платформы. - В сб. "Петрология траппов Сибирской платформы". Л., изд-во "Недра", 1967.
- Гриненко Л.Н., Андреева М.Г., Гаврилов А.М. Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов золоторудных месторождений Балейского района (Восточное Забайкалье). - Геохимия, № 3, 1965.
- Гриненко Л.Н., Воинков Д.М., Ручкин Г.В., Тугаринов А.И. Изотопный состав серы сульфидов серноколчеданных месторождений Карелии и некоторые вопросы их генезиса. - Геол. рудных месторожд., № 2, 1971.
- Гриненко Л.Н., Гирин Ю.П., Севунц А.Г., Савина Л.П., Мелконян Р.Л. Распределение изотопов серы в породах и рудах Алавердского района. Тезисы докладов IV Всес. симпозиума по геохимии стабильных изотопов. М., 1972.
- Гриненко Л.Н., Гриненко В.А. О генезисе фиолетового ангидрита в интрузии Норильск-1 (по изотопному составу серы). - Геохимия, № 1, 1967.
- Гриненко Л.Н., Гриненко В.А., Загряжская Г.Д., Столяров Ю.М. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов колчеданных месторождений Левихи в связи с вопросами их генезиса. - Геол. рудных месторожд., № 3, 1969.
- Гриненко Л.Н., Гриненко В.А., Ляхницкая И.В. Изотопный состав серы сульфидов медно-никелевых месторождений Кольского п-ва. - Геол. рудных месторожд., № 4, 1967.
- Гриненко Л.Н., Злотник-Хоткевич А.Г., Заири Н.М. Изотопный состав серы Филизчайского колчеданно-полиметаллического месторождения на Кавказе. - Геол. рудных месторожд., № 1, 1971.
- Гриненко Л.Н., Кононова В.А., Гриненко В.А. Изотопный состав серы сульфидов карбонатитов. - Геохимия, № 1, 1970
- Данг Ч.Т. Закономерности распределения элементов-примесей в рудах некоторых месторождений Южного Урала. М., 1971
- Данов А.В. Об условиях образования месторождений серы в Средней Азии. - Труды Центр. научно-иссл. геол.-разв. ин-та, вып. 88, 1936.
- Данильченко П.Т., Чигирин Н.И. К вопросу о происхождении сероводорода в Черном море. - Биол. ст. АН СССР, серия. И, № 5-10, 1926.
- Дегенс Э.Т. Геохимия осадочных образований. Изд-во "Мир", 1967.
- Добржанская М.А. Основные черты гидрохимического режима Черного моря. - Труды Севастоп. биол. ст. АН СССР, 13, 1960.
- Добрянский А.Ф. Химия нефти. Л., Гостоптехиздат, 1961.
- Еременко Н.А. Изменение изотопного состава серы нефтей СССР по стратиграфическому разрезу. - Геол. нефти и газа, № 11, 1960.
- Еременко Н.А. Изотопный состав серы нефтей как возможный критерий условий их образования. Сборник работ по геол. и геохим. горючих ископаемых. Изд-во МГУ, 1965.
- Еременко Н.А., Мехтиева В.Л. Роль микроорганизмов в процессах фракционирования стабильных изотопов серы. - Геохимия, № 2, 1961.
- Еременко Н.А., Панкина Р.Г. Изотопы серы в нефтях и газах месторождений Волго-Уральской области и других районов Советского Союза. - Геол. нефти и газа, № 9, 1962.
- Еременко Н.А., Панкина Р.Г. Изменение изотопного состава серы в нефтях и газах в зависимости от возраста вмещающих отложений. - В сб. "Химия земной коры". т. 1, Изд-во АН СССР, 1963.
- Еременко Н.А., Панкина Р.Г., Вариации  $\delta S^{34}$  в сульфатах современных и древних морских водоемов Советского Союза. - Геохимия, № 1, 1971.
- Еременко Н.А., Панкина Р.Г. Об эволюции солевого состава океана на основании  $S^{32}/S^{34}$  сульфатной серы. - В сб. "Доклады сов. геологов на XXIV сессии МГК. Проблема 10. Геохимия". Изд-во "Наука", 1972.
- Заварицкий А.Н. Колчеданное месторождение Блява на Южном Урале и колчеданные залежи Урала вообще. - Труды Геол. ин-та, Изд-во АН СССР, вып. 5, 1936.
- Заварицкий А.Н. О генезисе колчеданных месторождений. - Изв. АН СССР, серия геол., № 3. 1943.
- Загряжская Г.Д., Гирин Ю.П., Савина Л.И. Фракционирование изотопов серы в процессе образования сульфидов и сульфатов осадочных образований нижней и средней юры Кавказской геосинклинали. Тезисы докладов IV Всес. симпозиума по геохимии стабильных изотопов. М., 1972.

- Зелинский Н.Д., Брусиловский Е.М. О сероводородном брожении в Черном море. — Южно-русск. медицинск. газета, № 18-19, 1893.
- Злотник-Хоткевич А.Г. Некоторые особенности вещественного состава и текстур руд Филлиппинского месторождения. — Труды Центр. научно-иссл. горно-развед. ин-та редких, рассеянных и благородных металлов, вып. 80, 1969.
- Иванов В.В. О роли подземных вод в газо-гидротермальной деятельности областей современного вулканизма. — В сб. "Современный вулканизм". Изд-во "Наука", 1966.
- Иванов М.В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. Изд-во "Наука", 1964.
- Иванов М.В. Роль автотрофных бактерий в окислении вулканогенной серы. — В сб. "Биология автотрофных микроорганизмов", 24, 1966.
- Иванов М.В., Гриненко В.А., Леин А.Ю. Экзогенное образование серной кислоты на fumarольных полях вулканов Курильских островов. — Геохимия, № 11, 1968.
- Иванов М.В., Каравайко Г.И. Роль автотрофных бактерий в окислении вулканогенной серы. — Труды Моск. об-ва испыт. природы, отд. биол., № 24, 1966.
- Иванов М.В., Леин А.Ю., Гриненко В.А., Галимов Э.М., Ветров Ю.И. Генезис самородной серы в кепроке Ромненского соляного купола. — Литол. и полезн. ископаемые, № 5, 1971.
- Ивановский Ф.П., Бескова Г.С., Кальварская Р.С. Равновесие в системе пирротин-сероводород-водород. — Ж. физ. хим., вып. 12, 1956.
- Йенсен М.Л. Изотопы серы и проблемы минералогенеза. — В сб. "Геохимия гидротермальных рудных месторождений". Изд-во "Мир", 1970.
- Кондратьева Е.Н., Мехтиева В.Л. Фракционирование стабильных изотопов серы зелеными фотосинтезирующими бактериями. — Микробиол., 35, № 4, 1966.
- Козлов Е.К. Закономерности размещения сульфидных медно-никелевых месторождений на территории Кольского п-ва. — В сб. "Металлогения докембрийских щитов и древних подвижных зон". Изд-во АН СССР, 1960.
- Крисс А.Е. Морская микробиология (глубоководная). Изд-во АН СССР, 1959.
- Кузнецов Е.А. Геология зеленокаменной полосы восточного склона Среднего Урала. Изд-во АН СССР, 1939.
- Кузнецов С.И., Иванов М.В., Ляликова Н.Н. Введение в геологическую микробиологию. Изд-во АН СССР, 1962.
- Лазаренко Е.К. О генезисе медно-цинковых месторождений Среднего Урала. — Уч. записки Львовск. ун-та, серия геол., вып. 6, 1953.
- Леин А.Ю., Гриненко В.А., Иванов М.В. Условия образования сероносных илов в современных кратерных озерах. — Геохимия, № 8, 1970.
- Лукашев К.И., Ковалев В.А., Жиховицкая А.Л., Генералова В.А., Соколовская А.А. Формы и динамика серы в торфах и осадках Белоруссии. — Литол. и полезн. ископаемые, № 3, 1972.
- Мамчур Г.П. Вопросы генезиса экзогенных месторождений самородной серы по данным изотопного состава углерода. Киев, 1970.
- Марков А.К. Геологические условия, поиски и разведка некоторых вулканических месторождений самородной серы. — Записки Ленингр. горного ин-та, геол., 33, вып. 2, 1958.
- Мархинин Е.К., Стратула Д.С. Гидротермы центральных Курильских островов. — В сб. "Современный вулканизм". Изд-во "Наука", 1966.
- Меландер Л. Изотопные эффекты скоростей реакций. Изд-во АН СССР, 1964.
- Мелконян Р.Л. Интрузивные комплексы Алавердского рудного района. М., 1971.
- Меняйло И.А., Никитина Л.П. О поведении серы и хлора в fumarольных газах перед усилением активности вулканов. — В сб. "Вулканизм и геохимия его продуктов". Изд-во "Наука", 1967.
- Мехтиева В.Л. Изучение изотопного фракционирования серы при ее бактериальном окислении культурой *Thiobacillus Denitrificans*. — Геохимия, № 1, 1964.
- Мехтиева В.Л. Изотопный состав серы растений и животных из водоемов различной солености. — Геохимия, № 6, 1971.
- Мехтиева В.Л., Кондратьев Р.М., Чурмантеева М.Н. Фракционирование стабильных изотопов серы в процессе бактериальных окислительно-восстановительных реакций. — В сб. "Химия земной коры", т. II. Изд-во "Наука", 1964.
- Мехтиева В.Л., Кондратьева Е.Н. Фракционирование стабильных изотопов серы пурпурными фотосинтезирующими серобактериями *Rhodospirillum rubrum* sp. — Докл. АН СССР, № 2, 1966.
- Мехтиева В.Л., Панкина Р.Г. Изотопный состав серы водной растительности и сульфатов водоемов. — Геохимия, № 6, 1968.
- Мигдисов А.А., Гриненко В.А., Барская Н.В. Изменение изотопного состава серы в геологической истории. 4-й Всес. симпозиум по геохимии стабильных изотопов. М., 1972.
- Миропольский Л.М. К изучению генезиса месторождений серы у с.Сюкеева в Татарской республике. — Изв. Московск. геол.-гидрогеол. треста, вып. 3, 1935.

- Мурзаев П.М. Условия образования Куйбышевских месторождений серы. - В сб. "О генезисе Куйбышевских месторождений серы". 1935.
- Мурзаев П.М. S<sup>32</sup>/S<sup>34</sup> пиритов и ангидритов Баймаклийского поднятия на юге МССР. - Докл. АН СССР, 168, № 2, 1966.
- Мэйсон Б. Метеориты. Изд-во "Мир", 1965.
- Набоко С.И. Вулканические эксгалляции и продукты их реакций. - Труды Лабор. вулканол. АН СССР, вып. 16, 1959.
- Набоко С.И., Сильниченко В.Г. Образование сульфидов и сульфатов на вулкане Менделеева. - Бюлл. Вулканол. станции АН СССР, № 2, 1959.
- Озерова Н.А., Айдиньян Н.Х., Виноградов В.И. Изотопный состав серы ртутных месторождений. - В сб. "Изотопы серы и вопросы рудообразования". Изд-во "Наука", 1967.
- Остроумов Э.А. О формах соединений серы в отложениях Черного моря. - Труды Ин-та океанологии, 7, 1953.
- Остроумов Э.А. Соединения серы в донных отложениях Охотского моря. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, 22, 1957.
- Остроумов Э.А., Волков И.И., Фомина Л.С. Распределение форм соединений серы в осадках Черного моря. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, 50, 1961.
- Отрешко А.И. Геология и условия образования серных месторождений Средневожского бассейна. - Труды Геол. ин-та гор.-хим. сырья, вып. 6, 1960.
- Панкина Р.Г. Изотопный состав серы нефтей и попутных газов бобриковского горизонта Жигулевской и Мухановской тектонических зон. - Труды Всес. научно-иссл. геолого-развед. нефт. ин-та, вып. 40, 1964.
- Панкина Р.Г. Изотопный состав серы Средневожских серных месторождений в связи с их генезисом. - Сов. геология, № 8, 1966.
- Панкина Р.Г., Максимов С.П. Закономерности в изменении изотопного состава серы в связи с цикличностью процессов нефтеобразования. - Геол. нефти и газа, № 12, 1964.
- Панкина Р.Г., Максимов С.П., Соболев А.Б. О возможности определения возраста каменной соли по изотопному составу серы. - Геохимия, № 4, 1971.
- Панкина Р.Г., Максимов С.П., Шпильман И.А., Шутов Г.Я. О генезисе сероводорода Оренбургского газоконденсатного месторождения. - Геол. нефти и газа, № 1, 1970.
- Панкина Р.Г., Максимов С.П., Шпильман И.А., Шутов Г.Я. О генезисе сероводорода Оренбургского газоконденсатного месторождения. - Геология нефти и газа, № 1, 1971.
- Панкина Р.Г., Мехтиева В.Л. Изотопный состав серы H<sub>2</sub>S попутных газов Бобриковского горизонта Волго-Уральской области. - Геохимия, № 9, 1964.
- Панкина Р.Г., Мехтиева В.Л. Изотопный состав различных форм серы в водах и осадках Серного озера (Сергиевские минеральные воды). - Геохимия, № 5, 1969.
- Панкина Р.Г., Мехтиева В.Л., Гриненко В.А., Чурмантеева М.Н. Изотопный состав серы сульфатов и сульфидов вод некоторых районов Предкавказья в связи с их генезисом. - Геохимия, № 9, 1966.
- Парк Ч.Ф., Мак-Дормит Р.А. Рудные месторождения. Изд-во "Мир", 1966.
- Пересунько Д.И. Гидрогеология серных месторождений Средней Азии. - Труды Моск. горн. ин-та, сб. 28, 1959.
- Петровская Н.В., Гриненко Л.Н., Чупахин М.С. Опыт применения метода изотопного состава серы при изучении медноколчеданного месторождения Учалы (Южный Урал). - Геохимия, № 8, 1958.
- Пилот Й., Реслер Х.И., Мюллер П. Геохимическая эволюция морской воды и морских осадков в фанерозое (по данным изучения изотопов серы, кислорода и углерода). I Междунар. геохим. конгресс, т. 4, кн. 1, Изд-во "Наука", 1973.
- Покалов В.Т. Генетические типы и поисковые критерии эндогенных месторождений молибдена. Изд-во "Недра", 1972.
- Попов В.М. Пластовые месторождения цветных металлов и вопросы их генезиса. - В сб. "Доклады сов. геологов на XXII сессии МГК. Проблема 5". Изд-во "Недра", 1964.
- Рабинович А.А. Изотопный состав серы сульфатных ионов некоторых поверхностных вод суши и факторы его формирования. Новочеркасск, 1971.
- Рогинский С.З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. Изд-во АН СССР, 1956.
- Ронов А.Б., Гирич Ю.П., Гриненко Л.Н., Савина Л.И., Казаков Г.А. Геохимия серы осадочных и вулканических пород Кавказской геосинклинали. - Тезисы докладов на IV Всес. симпозиуме по геохимии стабильных изотопов. М., 1972.
- Ронов А.Б., Мигдисов А.А. Эволюция химического состава пород шитов и осадочного покрова Русской и Североамериканской платформы. - Геохимия, № 4, 1970.
- Ронов А.Б., Мигдисов А.А., Барская Н.В. Закономерности развития осадочных пород и палеогеографических условий седиментации на Русской платформе (опыт количественного исследования). - Литол. и полезн. ископаемые, № 6, 1969.
- Ронов А.Б., Ярошевский А.А. Химическое строение земной коры. - Геохимия, № 11, 1967.

- Сахаров В.В. Структурно-литологическая съемка серного месторождения Шор-Су. Госхимиздат. 1947.
- Севуни А.Г. О закономерностях распределения изотопов серы в рудах Алавердской группы месторождений. - Изв. АН АрмССР, науки о земле, 25, № 2, 1972.
- Сидоренко С.С. Термальные воды Курильских островов. - В сб. "Современный вулканизм". Изд-во "Наука", 1966.
- Скопинцев Б.А. О распределении сероводорода в Черном море. - Метеорология и гидрол., № 7, 1953.
- Скопинцев Б.А. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952 и 1953 гг. - Докл. АН СССР, 108, № 6, 1956.
- Скопинцев Б.А., Губин Ф.А. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952 и 1953 гг. - Труды МГИ, 7, 1955.
- Скрипченко Н.С. Вулканогенно-осадочное рудообразование. Изд-во "Недра", 1966.
- Скрипченко Н.С., Веселовский Н.В., Рабинович А.Л., Тамбиев А.С., Кастанов В.Т., Воронов А.К. Фракционирование изотопов серы в колчеданных рудах. - Докл. АН СССР, 196, № 5, 1971.
- Смирнов В.И. Конвергентность колчеданных месторождений. Вестник МГУ, серия 4, геол., № 2, 1960.
- Смирнов В.И. Соотношение эндогенного и экзогенного рудообразования в субмаринных вулкано-генных геосинклинальных комплексах. - В сб. "Доклады сов. геологов на XXII сессии МГК. Проблемы генезиса руд". Изд-во "Недра", 1964.
- Смирнов В.И. Колчеданные месторождения. - В кн. "Генезис эндогенных рудных месторождений". Изд-во "Недра", 1968.
- Смирнов В.И. Об источниках вещества эндогенных месторождений полезных ископаемых. - Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 1969.
- Смирнов В.И., Бородаев Ю.С., Старостин В.И. Колчеданные руды и месторождения Японии. - Геол. рудных месторожд., № 1, 1968.
- Смирнов В.И., Казанский В.И. Колчеданные месторождения Раммельсберг. - Геол. рудн. месторожд., № 6, 1972.
- Соколов А.С. Основные закономерности геологического строения и размещения осадочных месторождений самородной серы. - Сов. геология, № 5, 1958.
- Соколов А.С. Геологические закономерности строения и размещения месторождений самородной серы. - Труды ГИГХС, вып. 6, 1959.
- Соколов А.С. О генезисе месторождений самородной серы. Литолог. и полезн. ископаемые, № 2, 1965.
- Соколов Г.А. Образование серы в Серном озере микробиологическим путем. - Микробиол., 31, № 3, 1962.
- Сорокин Ю.И. Микробиологические исследования Черного моря. - Микробиол., 31, № 3, 1962.
- Сребродольский Б.И. Особенности морфологии и парагенезиса самородной серы Предкарпатья. - Материалы Комиссии минералогии и геохимии, № 1, 1961.
- Страхов Н.М. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации 1. Черное море. - Изв. АН СССР, серия геол., № 2, 1947.
- Страхов Н.М. О периодичности и необратимости эволюции осадкообразования в истории Земли. - Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1949.
- Страхов Н.М. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза. - В сб. "К познанию диагенеза осадков" Изд-во АН СССР, 1959.
- Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. - Госгеолтехиздат, 1963.
- Судовиков Н.Г. Региональный метаморфизм и некоторые вопросы петрологии. - Изд. Ленингр. ун-та, 1964.
- Тод Г., Монстер Я. Распространенность изотопов серы в эвапоритах и древних океанах. - В сб. "Химия земной коры", т. II. Изд-во "Наука", 1964.
- Трофимов А.В. Изотопный состав серы в метеоритах и в земных объектах. - Докл. АН СССР, 64, № 2, 1949.
- Тугаринов А.И., Воинков Д.М., Гриненко Л.Н., Павленко А.С. Изотопный состав и источники серы молибденово-медных проявлений Монголии. - Геохимия, № 2, 1974.
- Тугаринов А.И., Гриненко В.А. Условия седиментации нижнепротерозойских формаций по данным изотопного состава серы сульфидов. - В сб. "Проблемы геохимии". Изд-во "Наука", 1965.
- Тугаринов А.И., Митряева Н.М., Замятин Н.И., Шилов Л.И., Лебедев В.П., Мясичев В.В., Шилов В.И. Изотопный состав свинца и серы и процессы рудообразования на месторождениях Атасуйского района. - Геохимия, № 5, 1972.
- Тугаринов А.И., Наумов В.Б. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования. - Геохимия, № 3, 1972.
- Уклонский А.С. Парагенезис серы и нефти. Ташкент, 1940.
- Фомичев В.И., Замятин Н.И. Изотопный состав серы и этапность оруденения в Саякском районе (Северное Прибалхашье). - Геохимия, № 7, 1968.

- Чижиков Д.М., Устинский Б.З., Изотопный обмен серы при сплавлении сульфидов металлов. - Труды Ин-та металлургии АН СССР, 1, 1957.
- Чухров В.Ф. Об изотопном составе серы и вопросах генезиса руд Джекказгана и Удокана. - Геол. рудн. месторожд., № 3, 1969.
- Чухров Ф.В., Ермилова Л.П., Виноградов В.И. Изотопный состав и происхождение серы некоторых молибденовых и вольфрамовых месторождений Центрального Казахстана. - В сб. "Изотопы серы и вопросы рудообразования". Изд-во "Наука", 1967.
- Чухров Ф.В., Ермилова Л.П., Виноградов В.И. Об изотопном составе серы как показателе возможности некоторых геохимических процессов в древнем докембрии. - Изв. АН СССР, серия геол., № 9, 1969.
- Шейнманн Ю.М. Возможные связи магм со строением внешних оболочек Земли. - В сб. "Химия земной коры", т. 2, Изд-во "Наука", 1964.
- Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. ИЛ, 1958.
- Шипулин Ф.В., Виноградов В.И. Об изотопах серы в рудах Дашкесана. - В сб. "Изотопы серы и вопросы рудообразования". Изд-во "Наука", 1967.
- Шишкина О.В. Сульфаты в иловых водах Черного моря. - Труды ин-та океанологии АН СССР, 33, 1959.
- Юстер Г.П. Реакции восстановления и окисления при метаморфизме горных пород. - В сб. "Геохимические исследования". ИЛ., 1961.
- Юшкин Н.П. Геологические особенности и генезис серных месторождений Шор-Су (Узбекская ССР). - Изв. АН СССР, серия геол., № 4, 1962.
- Юшкин Н.П. Минералогические отнесы и уровни на месторождении серы Шор-Су. - Записки Всес. мин. об-ва, 92, вып. 1, 1963.
- Юшкин Н.П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Л., Изд-во "Наука", 1968.
- Яковлев Г.Ф. О возрасте и генезисе Алтайских полиметаллических месторождений. - Вестник МГУ, серия 4, геол., 1971.
- Agarwala U., Rees C.E., Thode H.G. Sulfur isotope effect in the hydrogen ion decomposition of thiosulfate. - Can. J. Chem., 10, 1965.
- Agarwala U., Rees C.E., Thode H.G. Sulfur isotope effect in the hydrogen ion decomposition of polithionates. - Can. J. Chem. 45, 1967.
- Ames R.L. Sulphur isotopic study of the Tintic mining districts, Utah. - Ph. D. Dissert., Yale Univ., 1962.
- Amstutz G.C. New sulfur isotope ratios from South American volcanoes. Tschermak mineral. and petrogr. - Mitt., 7, N 1-2, 1959.
- Anders E. On the origin of carbonaceous chondrites. - Ann. N.Y. Acad. Sci., 108, N 2, 1963.
- Anger G., Nielsen H., Puchelt H., Ricke W. Sulfur isotopes in the Rammelsberg ore deposit. - Econ. Geol., 61, N 1, 1969.
- Ault W.U., Kulp I.L. Isotopic geochemistry of sulphur. - Geochem. Cosmochim. Acta, 16, N 4, 1959.
- Ault W.U., Kulp I.L. Sulfur isotopes and ore deposits. - Econ. Geol., 55, N 1, 1960.
- Bachinski D.J. Bond strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides. - Econ. Geol., 64, N 1, 1969.
- Bastin E.S., Greek F.E. Additional data on sulphate-reducing bacteria in soils and waters of Illinois oil fields. - Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 14, 1930.
- Bayer H., Nielsen H., Schachner D. Schwefelisotopen verhältnisse in Sulfiden aus Lagerstätten der Nordeifel im Raum Aachen-Stolberg und Maubach-Mechernich. - N. Jb. Miner. Abh., 113, N 3, 1970.
- Bigeleisen J. The relative reactions of isotopic molecules. - J. Chem. Phys., 17, 1949.
- Bigeleisen J., Mayer M.G. Calculation of the equilibrium constants for the isotopic exchange reactions. - J. Chem. Phys., 15, 1947.
- Begeleisen J., Wolfsberg M. Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics. - Advances Chemical Physics, 1, N 15, 1958.
- Briggs M.N. Evidence of an extraterrestrial origin for some organic constituents of meteorites. - Nature, 197, N 4874, 1963.
- Brookins D.E., Brown L.E. Sulfur isotopic analyses from Parc Country, Montana. - Econ. Geol., 61, N 3, 1966.
- Buddington A.F., Jensen M.L., Mayer R.L. Sulfur isotopes and origin of Northwest Adirondack sulfide deposits. - Geol. Soc. Amer., Memoir, 115, 1969.
- Buschendorf F., Nielsen H., Puchelt H., Ricke W. Schwefel-Isotopen-Untersuchungen am Pyrit-Sphalerit-Barit-Lager Meggen (Lenne Deutschland) und an verschiedenen Devon-Evaporiten. - Geochim. Cosmochim. Acta, 27, N 5, 1963.
- Butlin K.R. The bacterial sulphur cycle. - Research, 6, N 5, 1953.
- Butlin K.R., Postgate J.R. The microbiological formation of sulphur in Cyrenaican Lakes. In: Biology, London, 1954.
- Cheney E.S., Jensen M.L. Stable isotope geology of the Gas Hills, Wyoming, Uranium district. - Econ. Geol., 61, N 1, 1966.
- Cheney E.S., Lange J.M. Evidence for sulfurization and the origin of some Sudbery-type ores. - Mineralium Deposita, N 2, 1967.

- Christmas L., Baadsgaard H., Folinsbee R.E., Fritz P., Krouse H.R., Sasaki A. Rb/Sr, S and O isotopic analysis indicating source and date of contact metasomatic copper deposits Craigmont, British Columbia, Canada. — *Econ. Geol.*, **64**, N 5, 1969.
- Clark F.W. The data of geochemistry, 1924.
- Cragg S.B. The equilibrium constant the exchange of the sulfur isotopes between hydrogen sulfide and sulfur dioxide. Thesis Ph. D., McMaster Univ., 1961.
- Craig H. Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines. — *Science*, **154**, N 3756, 1966.
- Crocet J.H., Lusk J. Sulfur isotope variations in the Heath Steele B-I orebody, Newcastle, New Brunswick, Canada. Report twenty third session. Czechoslovakia, 1968.
- Dechow E. Geology sulfur isotopes and the origin of the Heath Steele ore deposits, New Castle, NB., Canada. — *Econ. Geol.*, **55**, N 4, 1960.
- Dechow E., Jensen M.L. Sulfur isotopes of some central African sulfide deposits. — *Econ. Geol.*, **60**, N 5, 1965.
- Deevey E.S., Nakai N. Fractionation of sulfur isotopes in lake waters. — *Biogeochemistry sulfur isotopes*, 1962.
- Deevey E.S., Nakai N., Stuiker M. Fractionation of sulfur and carbon isotopes in the meromictic lake. — *Science*, **139**, N 3553, 1963.
- Deguasil H.L., Grey D.C. Stable isotopes applied to pollution studies. — *Amer. Laboratory*, December, 1970.
- Dunford H.B., Harrison A.G., Thode H.G. Equilibrium constants for the sulphur isotope exchange between  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — *Can. J. Chem.*, **35**, 1957.
- Dessau C., Jensen M.L., Nakai N. Geology and isotopic studies of Sicilian sulfur deposits. — *Econ. Geol.*, **57**, N 3, 1962.
- Ellis A.J. Chemical equilibrium in magmatic gases. — *Amer. J. Sci.*, **255**, 1957.
- Evans T.L., Campbell I.A., Krouse H.R. A reconnaissance study of some western Canadian lead-zinc deposits. — *Econ. Geol.*, **63**, N 4, 1968.
- Feely H.W., Kulp J.L. Origin of Gulf Coast salt dome sulphur deposits. — *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, **41**, N 8, 1957.
- Field C.W. Sulfur isotopic method for discriminating between sulfates of hypogene and supergene origin. — *Econ. Geol.*, N 8, 1966.
- Field C.W., Moore W.J. Sulfur isotope study of the "B" limestone and galena fissure ore deposits of the U.S. Mine, Bingham mining district, Utah. — *Econ. Geol.* **66** (1), 1971.
- Folinsbee R.E., Krouse H.R., Sasaki A. Sulfur isotopes and the Pine Point lead-zinc deposits Northwest territories, Canada. — *Econ. Geol.* **61**, N 10, 1966.
- Ford R.W. Sulfur isotope effects in chemical and biological processes. — Ph. D. Thesis, McMaster Univ., Hamilton, Ontario, Canada, 1960.
- Friedrich G., Schachner D., Nielsen H. Schwefelisotopen-Untersuchungen an sulfiden aus den Erzvorkommen der Sierra. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, N 5, 1964.
- Garrels R.M. The Mississippi Valley type lead-zinc deposits and the problem of mineral zoning. — *Econ. Geol.*, **36**, N 6, 1941.
- Gavelin S., Parwel A., Ryhage R. Sulfur isotope fractionation in sulfide mineralization. *Econ. Geol.*, **55**, N 3, 1960.
- Gehlen K.V. Schwefel-Isotope und die Genese von Erzlagerstätten. — *Geol. Rundschau*, **55**, (1), 1965.
- Gehlen K.V., Nielsen H. Schwefel-Isotope aus Blei-Zink-Erzen von Oberschlesien. — *Mineralium deposita*, **4**, N 3, 1969.
- Grinenko V.A. Untersuchung der Bildungsverhältnisse sedimentärer Schwefelagerstätten mit Hilfe der Isotopenanalyse. — *Ber. Deutsch. Ges. Geol. Wiss. B. Miner. Lagerstätten*, **12**, N 1, 1967.
- Grinenko V.A., Thode H.G. Isotope fractionation in the process of disproportionation of elemental sulfur by carbonates (unpublished data), 1967.
- Grinenko V.A., Thode H.G. Sulfur isotope effects in volcanic gas mixtures. — *Can. J. Earth Sci.*, N 5, 1970.
- Gross N.H., Thode H.G. Ore and source of Acid intrusives using sulfur isotopes. — *Econ. Geol.*, N 3, 1965.
- Grotenboer I., Schwarz H. Temperature dependent sulfur isotope fractionation between sulfide minerals. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, **7**, N 12, 1969.
- Groves D.I., Solomon M., Rafter T.A. Sulfur isotope fractionation and Fluid Inclusion studies at the Rex Hill Mine Tasmania. — *Econ. Geol.* **65**, N 4, 1970.
- Harrison A.G. Isotope effects in the chemical and bacterial reduction of sulphur compounds. — Ph. D. Thesis, McMaster Univ., 1956.
- Harrison A.G., Thode H.G. The kinetic isotope effect in the chemical reduction of sulphate. — *Trans. Faraday Soc.*, **53**, N 12, 1957.
- Harrison A.G., Thode H.G. Sulphur isotope abundances in hydrocarbons and source rocks of United Basin Utah. — *Bull. Amer. Assoc. Petr. Geol.*, **42**, N 11, 1958.
- Harrison A.G., Thode H.G. Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. — *Transactions Faraday Soc.*, **54**, pt 1, 1958.

- Hartmann M., Nielsen H. Sulfur isotopes in the hot brine and sediments of Atlantic II Deep (Red Sea). – *Marine Geol.*, 4, N 4, 1966.
- Hartmann V.M., Nielsen H.  $^{34}\text{S}$ -Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofil ans der Westlichen Ostsee. – *Geol. Rundschau*, 58, N 3, 1969.
- Harzer D., Pilot J. Isotopen geochemische Untersuchungen an Ganglagerstätten des Harzes. – *Ber. Deutsch. Ges. Geol. Wiss. B. Miner. Lagerstättenf.*, 14, N 2, Berlin, 1969.
- Hevl K.R., Nielsen H., Rambow D. Zur S-Isotopenverteilung im Sulfatschwefel von Mineralwassem aus dem Moselgebiet dem Maintier Bechen, dem Westlichen Oberrheigraben und dem Nahegebiet. – *Notizbl. hess. L.-Amt. Bodenforsch.*, 98, taf. 15, 1970.
- Hoefs J., Graeser S. Schwefelisotopenuntersuchungen an Sulfiden und Sulfo-salzen des Binnatales. – *Contr. Min. Petrol.*, 17, N 3, 1968.
- Holser W.T., Kaplan I.R. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. – *Chem. Geol.*, 1, 1966.
- Hulston J.R. New Zealand sulfur standards in relation to meteoritic sulfur. *Biogeochemistry of sulfur isotopes*, 1962.
- Hulston I.R. Variations in the ratios of the four stable sulphur isotopes in meteorites and their relations to chemical and nuclear effects. – A. Thesis Ph.D., McMaster Univ., 1964.
- Hulston J.R., Thode H.G. Variations in the  $\text{S}^{33}$ ,  $\text{S}^{34}$  and  $\text{S}^{36}$  contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. – *J. Geophys. Research*, 70, N 14, 1965.
- Hulston J.R., Thode H.G. Cosmic-ray-produced  $\text{S}^{36}$  and  $\text{S}^{33}$  in the metallic phase of iron meteorites. – *J. Geophys. Research*, 70, N 18, 1965a.
- Ishii M.M. The fractionation of sulfur isotopes in the plant metabolism of sulfates. – Thesis McMaster Univ. Canada, 1953.
- Issatchenco B. Sur la fermentation sulfhydrique la mere Naira. – *Compt. Rend. Acad. Sic. (Paris)*, B., 178, N 26, 1924.
- Iwatsuka H., Mori T. Studies on the metabolism of a sulfuroxidizing bacterium. Oxidation of sulfur. *Plant Cell Physiol.*, Tokyo Univ., Plan 1, 1960.
- Jayanto G. Sulfur isotope study of the pyrite deposit of Amjhore, Shahbad, Bihar, India. – *Econ. Geol.*, 66, N 2, 1971.
- Jensen M.L. Sulfur isotopes and mineral paragenesis. – *Econ. Geol.*, 52, N 2, 1957.
- Jensen M.L. Sulfur isotopes and the origin of sandstone-type uranium deposits. – *Econ. Geol.*, 53, N 5, 1958.
- Jensen M.L. Sulfur isotopes and hydrothermal mineral deposits. – *Econ. Geol.*, 54, N 3, 1959.
- Jensen M.L. 1. Sulfur isotopes. *Science*, 137, N 3528, 1962.
- Jensen M.L. 2. Biogenic sulfur and sulfide deposits. – *Biogeochem. Sulf. Isot.*, 1962.
- Jensen M.L. Sulfur isotopes in the marine environment. Symposium on marine geochemistry. – Univ. Rhode Island, 1965.
- Jensen M.L. Provenance of Cordilleran Intrusives and associated Metals. – *Econ. Geol.*, 66, N 1, 1971
- Jensen M.L., Ashley R.P., Alberts J.P. Primary and secondary sulfates at Goldfield, Nevada. – *Econ. Geol.*, 66, N 4, 1971.
- Jensen M.L., Dechow E. The bearing of sulphur isotopes on the origin of the Rhodesian copper deposits. *The Transactions of the Geol. Soc. S. Africa*, 65, pt 1, 1962.
- Jensen M.L., Dessau G. Ore deposits of Southwestern Sardinia and their sulfur isotopes. – *Econ. Geol.*, 61, N 5, 1966.
- Jensen M.L., Nakai N. Sources and isotopic composition of atmospheric sulfur. – *Science*, 134, N 3496, 1961.
- Jensen M.L., Nakai N. Large-scale bacteriogenic fractionation of sulfur isotopes. – *Pure applied Chem.*, 8, 1964.
- Jensen M.L., Oana S., Nakai N., Dessau G. Sulfur isotopic Geochemistry of volcanic and fumarolic fluids. – *Soc. Mining. Geol. Japan, Spec. Issue*, 2, 1971.
- Jensen M.L., Whittles A.W. Sulfur isotopes of the Naime pyrite deposit South Australia. – *Deposita* 4, N3, 1969.
- Jones G.E., Starkey R.L. Fractionation of stable isotope of sulfur by microorganisms and their role in deposition of native sulphur. – *Appl. Microbiol.*, 5, N2, 1957.
- Jones G.E., Starkey R.L. Some necessary conditions for fractionation of stable isotopes of sulfur by *Desulfovibrio desulfuricans*. – *Biogeochem. Sulf. Isot.*, 1962.
- Junge C.E. Sulfur in the atmosphere. – *J. Geophys. Research*, 65, 1960.
- Kajiwarra I. Sulfur isotope study of the Kuroko-ores of the Shanakai N 1 deposits, Acita Pref., Japan. – *Geochim. J.*, 4, N 4, 1971.
- Kajiwarra J., Date J. Sulfur isotope study of Kuroko-type and Kieslager-type strata-bound massive sulfide deposits in Japan. – *Geochemical J.*, 5, N 3, 1971.
- Kajiwarra I., Krouse H.R. The sulfur pressure dependence of the rate of isotopic equilibration in metallic sulfide systems. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1971a (submitted for publication).
- Kajiwarra I., Krouse H.R. Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. – *Can. J. Earth Sci.*, 8, N 11, 1971.
- Kajiwarra I., Krouse H.R., Sasaki A. Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexistent sulfide minerals. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 7, N 3, 1969.

- Kantor J., Rybar M. Sulphur isotopes at the Smolnik and Mnisek nad Hnilcom sulphide deposits of the Cambro-silurian series Spis-Gemer ore Mts, Czechoslovakia. - *Geol. Zbornik - Geol. Carpathica*, 21, 1970.
- Kaplan I.R., Hulston J.R. The isotopic abundance and content of sulfur in meteorites. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, N 5, 1966.
- Kaplan I.R., Emery K.O., Rittenberg S.C. The distribution and isotopic abundance in recent marine sediments of sulphur of southern California. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, N 4, 1963.
- Kaplan I.R., Petrowsky C. Carbon and sulfur isotope studies in Apollo 12 lunar samples. Proceeding of the second Lunar science conference, v. 2. The MIT Press, 1971.
- Kaplan I.R., Rittenberg S.C. The microbiological fractionation of sulfur isotopes. - *Biogeochem. Sulf. isot.*, 1962.
- Kaplan I.R., Rittenberg S.C. The microbiological fractionation of sulfur isotopes. - *J. Gen. Microbiol.*, 34, 1964.
- Kaplan I.R., Rafter T.A. Fractionation of stable isotopes of sulfur by *Thiobacillus*. - *Science*, 127, N 3297, 1958.
- Kaplan I.A., Rafter T.A., Hulston J.R. Sulphur isotopic variation in nature. 8. Application to some biogeochemical problems. - *N Z J Sci.*, 3, N 1, 1960.
- Kaplan I.R., Smith J.W. Concentration and isotopic composition of carbon and sulfur in Apollo 11 Lunar samples. - *Science*, 167, 1970.
- Kaplan I.R., Sweeney R.E., Nissenbaum A. Sulfur isotope studies on the Red Sea geothermal brines and sediments. Hot brines Recent Heavy Metal Deposits Red Sea, 1969.
- Kemp A.L., Thode H.G. The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and sulphite from isotope fractionation studies. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 1968.
- Kinkel A. Observation on the pyrite deposits of Huelva district, Spain, and their relation to vulcanism. - *Econ. Geol.*, N 7, 1962.
- Kouvo O. Radioactive age of some Finnish Pre-Cambrian minerals. - *Bull. Commis. Geol. Finlande* N 182, 1958.
- Kraume E. Die Erzlager des Rammelsberg bei Goslar Beihefte zum Geologischen Jahrbuch. H. 18. Monographien der Deutschen Bergbau- und Geologieverwaltung. 4. Hannover, 1955.
- Krauskopf K.B. The heavy metal content of magmatic vapor at 600°C. - *Econ. Geol.*, 52, 1957.
- Krouse H.R., Cook F.D., Sasaki A., Smejkal V. Microbiological isotope fractionation in springs of western Canada. Proceedings. International Conference on Mass Spectroscopy, Kyoto, Japan, 1969.
- Krouse H.R., Folinsbee R.E. The  $S^{32}/S^{34}$  ratio in troilite from the Bruderheim and Peace River meteorites. - *J. Geophys. Res.* 69, N 9, 1964.
- Krouse H.R., McCready R.G.L., Campbell J.N. Sulfur isotope fractionation and kinetic studies of sulfite reduction in growing cells of *Salmonella Heidelberg*. - *Biophysic. J.*, 8, N 1, 1968.
- Krouse H.R., McCready R.C.L., Husain S.A., Campbell J.N. Sulfur isotope fractionation by *Salmonella* species. - *Can. J. Microbiol.*, 13, 1967.
- Krouse H.R., Sasaki A. Sulfur and carbon isotopic fractionation by *salmonella Heidelberg* during anaerobic sulfite ion reduction in trypticase soy broth medium. - *Can. J. Microbiol.*, 14, 1968.
- Kullerud G. Sulfide-carbonate reactions. - *Carnegie Inst. Book*, 64, N 1, 1964-1965.
- Kulp J.L., Ault W.U. Sulfur isotopes and the origin of ore-forming fluids. *Econ. Geol.*, 51, N 1, 1956.
- Kulp J.L., Ault W.U., Feely H.W. Sulfur isotope abundances in sulfide minerals. - *Econ. Geol.*, 51, N 2, 1956.
- Kulp J.L., Ault W.U., Miller D.S. Relation of lead and sulfur isotopes to the origin of Mississippi Valley ores. - *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 67, N 12, 1956.
- Lange I.M., Cheney E.S. Sulfur isotopic reconnaissance of Butte, Montana. - *Econ. Geol.*, 66, (1), 1971.
- Lawrence L.J., Rafter T.A. Sulfur isotope distribution in sulfides and sulfates from Broken Hill South, N.S.W. - *Econ. Geol.*, 57, 1962.
- Lindsay I., Bowrn A.N., Thode H.G. Influence of temperature on the intermolecular  $C^{13}$  isotope effect in the decarboxylation of the normal malonic acid. - *Can. J. Chem.*, 29, 1951.
- Longanelli A., Corcecci G. Isotopic abundance of oxygen and sulfur in sulfate ions from river water. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, 7, 1970.
- Lusk J. Sulfur isotope abundances and base metal zoning in the Heath Steel B-1 orebody, Newcastle New Brunswick. - Ph. D. Thesis, McMaster Univ., Hamilton, Canada, 1968.
- Lusk J. Examination of volcanic-exhalative and biogenic origin for sulfur in the stratiform massive sulfide deposits of New Brunswick. - *Econ. Geol.*, 67, N 2, 1972.
- Lusk J., Crockett J.H. Sulfur isotope fractionation in coexisting sulfides from the Heath Steele B-1 ore body, New Brunswick Canada. - *Econ. Geol.*, 64, N 2, 1969.
- Macnamara J., Fleming W., Szabo A., Thode H.G. The isotopic constitution of igneous sulphur and the primordial abundance of the terrestrial sulphur isotopes. - *Can. J. Chem.*, 30, 1952.
- Macnamara J., Thode H.G. Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulfur. - *Phys. Rev.*, 78, 1950.

- Macnamara J., Thode H.G. The distribution of  $S^{34}$  in Nature and origin of native sulfur deposits. — Research, 4, N 12, 1951.
- Marmo V. On the sulphide and sulphide-graphite schists of Finland. — Bull. Com. Geol., N 100, 1960.
- Matsuo S. On the origin of volcanic gases. — J. Earth Sci., 8, N 2, 1960.
- Marowsky G. Schwefel-, Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen am Kupferschiefer als Beitrag zur genetischen. — Deutung. Contr. Mineral. Petrol., 22, 1969.
- Mauger R.L. A sulfur isotope study of the Ducktown Tennessee District U S A. — Econ. Geol., 67, N 4, 1972.
- Mitchell R.H., Krouse H.R. Isotopic composition of sulfur and lead in galena from the Greenhow-Skyreholme area, Yorkshire, England. — Econ. Geol., 66, N 2, 1971.
- Mitchell R.H., Krouse H.R. Isotopic composition of sulphur in carbonatites at Mountain Pass, California. — Nature Phys. Sci., 231, N 25, 1971a.
- Monster J. Isotope effect in two-step consecutive first order irreversible reaction. Report N 44, Department Chemistry, McMaster Univ., Canada, 1967.
- Monster J. Homogeneity of sulfur and carbon isotope ratios  $S^{34}/S^{32}$  and  $C^{13}/C^{12}$  in petroleum. — Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull., 56, N 5, 1972.
- Monster J., Anders E., Thode H.G.  $S^{34}/S^{32}$  ratios for the different forms of sulphur in the Orqu-eil meteorite and their mode of formation. — Geochim. Cosmochim. Acta, 29, N 5, 1965.
- Mukajyama H. Genesis of sulphur deposits in Japan. — J. Fac. Sci. Univ. Tokyo., Ser. II, N 11, 1959.
- Muller G., Nielsen H., Ricke W. Schwefel-Isotopen-Verhältnisse in Formationswasser und Evaporiten Nord- und Süddeutschlands. — Chem. Geol., 1, 1966.
- Nakai N. Isotopic ratios of sulfur in sulfide deposits. Presented at the annual meeting of the Geochemical Soc. of Japan held at Nagoya University, 1967.
- Nakai N., Jensen M.L. Biogeochemistry of sulfur isotopes. — J. Earth Sci., Nagoya Univ., 8, 1960.
- Nakai N., Jensen M.L. The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. — Geochim. Cosmochim. Acta, 28, N 10, 1964.
- Nakai N., Jensen M.L. Sources of atmospheric sulfur compounds. Geochim. J., 1, N 4, 1967.
- Nielsen H. Sulfur isotopes in the Rhinegraben evaporite sulfates. — Rhihegraben Progress rep., 27, 1967.
- Nielsen H., Schwefel-Isotopenverhältnisse aus st. Andreasberg und anderen Errvorkommen des Harzes. — N. Jb. Miner. Abh., 109, N 3, 1968.
- Nielsen H., Rambo w D. S-Isotopenuntersuchungen an Sulfaten hessischer mineralwasser. Notizbl. — Hess. L. — Amt. Bodenforsch., 27, 1969.
- Nielsen H., Ricke W. Schwefel-Isotopenverhältnisse von Evaporiten aus Deutschland. Ein. Beitrag zur Kenntnis von  $S^{34}$  im Meerwasser-Sulfat. — Geochim. Cosmochim. Acta, 28, N 5, 1964.
- Nissenbaum A., Rafter T.A. Sulfur isotopes in altered pyrite concretions from Israel. — J. Sediment. Petrol., 37, N 3, 1967.
- Nissenbaum A., Kaplan I.R. Origin of the Beeri (Israel) sulfur deposit. — Chem. Geol., 1, 1966.
- Nissenbaum A., Presley B.J., Kaplan I.R. Early diagenesis in a reducing fjord Saanish Inlet, British Columbia — L. Chemical and isotopic changes in major components of interstitial water. — Geochim. Cosmochim. Acta, 36, N 9, 1972.
- Noetzelin J. Composition isotopique de sulfures d'origine volcanique. — Rev. geogr. phys., geol. dynam., 3, N 4, 1960.
- Oana S., Ishikawa H. Sulfur isotopic fractionation between sulfur and sulfuric acid in the hydrothermal solution of sulfur dioxide. — Geochem. J., 1, N 1, 1966.
- Ohmoto H. Influence of pH and  $fO_2$  of hydrothermal fluids on the composition of sulfur species. — Geol. Soc. Amer., abstract, 1970.
- Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. — Econ. Geol., 67, N 5, 1972.
- Ostlund G. Isotopic composition of sulfur in precipitation and sea-water. Tellus 11, 1959.
- Peck H.D. Evidence for the reversibility of adenosime-5'-phosphosulphate reductase. — Biochim. Biophys. Acta, 49, 1961.
- Peck H.D. Comparative metabolism of inorganic sulphur compounds in microorganisms. — Bacter. Rev., 26, 1962.
- Perry E.C., Monster J., Reimer T. Sulfur isotopes in Swaziland system Barites and the Evolution of the Earth's atmosphere. — Science, 171, 1971.
- Pilot J., Harzer D.  $\delta^{18}O$ - und  $\delta^{34}S$ -Untersuchungen an sulfaten. — Isotope Titles, Special Paper, 1, 1970.
- Pinckney D.M., Rafter T.A. Fractionation of sulfur isotopes during ore deposition in the Mississippi Valley zinc-lead district. — Econ. Geol., 67, N 3, 1972.
- Postgate J. The economic activities of sulphate-reducing bacteria. In "Progress in industrial microbiology", 2, London, 1960.
- Puchelt H., Kullerud G. Sulfur isotope fractionation in the Pb-S system. — Earth Plan. Sci. Lett., 7, 1970.
- Rafter T.A. Sulfur isotope measurements on New Zealand, Australia and Pacific Islands specimen. Biogeochem. Sulf. Isot., 1962.

- Rafter T.A., Kaplan I.R., Hulston J.R. Sulfur isotopic measurements on sulphur and sulphates in New Zealand geothermal and volcanic areas. – *N Z J. Sci.*, **3**, N 2, 1960.
- Rafter T.A., Solomon N. Sulphur isotope and oxygen isotope studies of Tasmanian ore deposits. Symposium on Geology of West Tasmania, Hobart, nov., 1967.
- Rafter T.A., Wilson S.H., Shilton W.B. 1. Sulphur isotopic variations in Nature. Pt 5. Sulphur isotopic variations in New Zealand Geothermal Bore Waters. – *N Z J. Sci.*, N 1, 1958.
- Rafter T.A., Wilson S.H., Shilton B.W. 2. Sulphur isotopic variations in Nature. Pt 6. Sulphur isotopic measurements on the discharge from fumaroles on White Island. – *Geophys. abstracts, Geol. Surv. bull.*, **174**, 1958.
- Rees C.E., Thode H.G. Sulphur concentrations and isotope ratios in Lunar samples. Proceedings of the third Lunar Science conference 2, The MIT Press, 1972.
- Rouhonkousky P. On the geology and geochemistry of the Vihanti Zinc ore deposit, Finland. – *Bull. Commis. Geol. Finland*, N 236, 1968.
- Rentzsch J., Pilot J. Schwefelisotopenuntersuchungen an Pb–Zn–Erzen aus der Trias Nordwestburlariens. – *Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. B. Mineg. Lagerstättenf.*, **11**, N 3, 1966.
- Richards J.R., Pidgeon R.I. Some age measurements on micas from Broken Hill, Australia. – *J. Geol. Soc. Australia*, **10**, 1963.
- Roedder E. Temperature, salinity and origin of the ore-forming fluids at Pine Point, Northwest Territories, Canada, from fluid inclusion studies. – *Econ. Geol.*, **63**, 1968.
- Rosler H.J., Pilot J., Gebhardt R. Schwefel-Isotopenuntersuchungen an Magmatiten und postmagmatischen Lagerstätten des Erzgebirges und Thuringens. – Sonderdruck "Bergakademie", **5**, 1966.
- Rosler H., Pilot J., Harzer D., Krieger P. Report on the 23 Session, Czechoslovakia, Proceedings of section 6, Geochemistry, 1968.
- Russell R.D., Farguhar R.M. Dating galenas by means of their isotopic constitutions. – *Geoch. Cosmochim. Acta*, **19**, 1960.
- Rye R.O., Czamanske G.K. Experimental determination of sphalerite–galena sulfur isotope fractionation and applications to the ores at Providencia, Mexico. – *Ann. Mtgs. Geol. Soc. Amer. abstract*, 1969.
- Ryznar G., Campbell F.A., Krouse H.R. Sulfur isotopes and the origin of the Quemont ore body. – *Econ. Geol.*, **62**, N 5, 1967.
- Sakai H. Fractionation of sulfur isotopes in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, N 2, 1957.
- Sakai H. Sulfur isotope chemistry of polysulphide solution. Kinetic isotope effect in the thiocyanization. – *Nucl. Chem.*, **28**, 1966.
- Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. – *Geochem. J.*, **2**, N 1, 1968.
- Sakai H., Nagasawa H. Fractionation of sulphur isotopes in volcanic gases. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **15**, 1958.
- Sakai H., Osaki S., Tsukagishi M. Sulfur and oxygen isotopic geochemistry of sulfate in the black ore deposits of Japan. *Geochim. J.*, **4**, 1970.
- Sangster D.F. Relative sulphur isotope abundances of ancient seas and strata-bound sulphide deposits. – *Geol. Assoc. Canada, Proceedings.*, **19**, 1968.
- Sasaki A. Sulphur isotope study of the Muskox intrusion, district of Mackenzie. – *Geol. Surv. Canada, Department energy, min. resources, Paper* 46–68, 1969.
- Sasaki A., Kajiwara J. Evidence of isotopic exchange between Seawater sulfate and some syngenetic sulfide ores. – *Soc. Mining. Geol. Japan. Spec. Issue*, N 3, 1971.
- Sasaki A., Krouse H.R.  $S^{32}/S^{34}$  variations in springs of the Canadian Rockies. – *Trans. Amer. Geophys. Union*, **47**, N 3, 1966.
- Sasaki A., Krouse H.R. Sulfur isotopes and the Pine Point lead–zinc mineralization. – *Econ. Geol.*, **64**, N 7, 1969.
- Sawkins F.J., Rye R.O. Fluid inclusion and stable isotope studies of the Casapalca silver–lead–zinc–copper deposit, Centra–Andes. Pery.–*Soc. Mining Geol. Japan, spec. Issue*, **2**, 1971.
- Schiller W.R., Gehlen K., Nielsen H. Hydrothermal exchange and fractionation of sulfur isotopes in synthesized ZnS and PbS. – *Econ. Geol.*, **65**, N 3, 1970.
- Schneider A. The sulfur isotopic composition of Basaltic rocks. – *Contr. Mineral. Petrol.*, **25**, 1970.
- Schneider A., Nielsen H. Zur Genese des elementaren Schwefels in Gips von Weenzen (Hils). – *Beitzge Min. Petrograph.*, **11**, 1965.
- Schoen R., Rye R.O. Sulfur isotope distribution in solfataras Yellowstone National Park. – *Science*, **170**, 1970.
- Shima M., Gross W.H., Thode H.G. Sulfur isotope abundances in basic sills, differentiated granites and meteorites. – *J. Geophys. Res.*, **68**, N 9, 1963.
- Shima M., Thode H.G. The sulfur isotope abundances in Abee and Bruderheim meteorites. – *J. Geophys. Res.*, **66**, N 10, 1961.
- Slater N.B. Theory of unimolecular reactions. – *Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y.*, 1959.
- Smejkal V., Cook F.D., Krouse H.R. Sulfur and carbon isotope fractionation with microorganisms isolated from springs of Western Canada. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, N 8, 1971.
- Smejkal V., Michalicek M., Krouse H.R. Sulfur isotope fractionation in some springs of the Carpathian mountain system in Czechoslovakia. – *Casopis min. geol., roc.*, **16**, 1971.

- Smitheringale W.G., Jensen M.L. Sulfur isotopic composition of the Triassic igneous rocks of eastern United States. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, N 12, 1963.
- Solomon P.J. Investigations into sulfide mineralization at Mount Isa, Queensland. – *Econ. Geol.*, 60, 1965.
- Solomon P.J., Jensen M.L. Sulfur isotopic fractionation in nature with particular reference to Mt. Isa, Queensland. – 8<sup>th</sup> Common wealth Mining Met. Congr. 6, 1965.
- Solomon P.J., Rafter T.A., Jensen M.L. Isotope studies on the Rosebery, Mount Farrell and Mount Lyell ores, Tasmania. – *Mineral Deposita*, N 4, 1969.
- Stanton R.L., Rafter T.A. The isotopic constitution of sulphur in some stratiform lead–zinc ores. – *Mineral Deposita*, 1, N 1, 1966.
- Stanton R.L., Rafter T.A. Sulfur isotope ratios in co-existing galena and sphalerite from Broken Hill, New South Wales. – *Econ. Geol.*, 62, N 9, 1967.
- Steiner A., Rafter T.A. Sulfur isotopes in pyrite, pyrrhotite, alunite and anhydrite from steam wells in the Taupo volcanic zone, New Zealand. – *Econ. Geol.*, 61, N 6, 1966.
- Szabo A., Tudge A., Macnamara J., Thode H.G. The distribution of S<sup>34</sup> in nature and the sulphur cycle. – *Science*, 113, N 3, 1950.
- Tatsumi T. Sulfur isotopic fractionation between co-existing sulfide minerals from some Japanese ore deposits. – *Econ. Geol.* 60, N 8, 1965.
- Taylor R.E. Origin of the cap rock of Louisiana salt plugs. – *Louis. Geol. Surv. Bull.*, N 11, 1938.
- Thode H.G. Variations in abundances of isotopes in nature. – *Res.* 2, 154, 1949.
- Thode H.G. Sulfur isotope fractionation studies and their relation to geological problems. – *Can. Mining Met. Bull.*, 507, 1954.
- Thode H.G. Geochemistry of sulphur isotopes and petroleum exploration. – *Bull. Amer. Assoc. Petr. Geol.*, 48, N 4, 1964.
- Thode H.G. Stable isotopes a key to our understanding of natural processes. – *Bull. Can. Petrol. Geol.*, 12, 1964.
- Thode H.G. Sulfur isotope geochemistry and fractionation between coexisting sulfides. – *Mineral Soc. Amer.*, Spec. Pap. 2, 1970.
- Thode H.G., Cragg C.B., Hulston I.R., Rees C.E. Sulphur isotope exchange between sulphure dioxide and hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, N 1, 1971.
- Thode H.G., Dunford H.B., Shima M. Sulfur isotope abundances in rocks of the Sudbery district and their geological significance. – *Econ. Geol.*, 57, N 4, 1962.
- Thode H.G., Harrison A.G., Monster J. Sulfur isotope fractionation in early diagenesis of recent sediments. – *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 44, N 11, 1960.
- Thode H.G., Kleerekoper H., McElcheran D. Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulphate. – *Res.* 4, 1951.
- Thode H.G., Macnamara I. Distribution of sulfur S<sup>34</sup> in nature. – *Natl. Bur. standarts (US). Circ.*, N 522, 1953.
- Thode H.G., Macnamara I., Collins C. Natural variations in the isotopic content of sulfur and their significance. – *Can. J. Res.*, B 27, 1949.
- Thode H.G., Macnamara I., Fleming W.H. Sulfur isotope fractionation in nature and geological and biological time scales. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3, N 2, 1953.
- Thode H.G., Monster J. Sulphur isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas. – *Amer. Assoc. Petr. Geol.*, Mem. 4, 1965.
- Thode H.G., Monster J. Sulfur isotope abundances and genetic relations to oil accumulations in Middle East Basin. – *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 54/4, 1970.
- Thode H.G., Monster J., Dunford H.B. Sulfur isotope abundances in petroleum and associated materials. – *Bull. Amer. Assoc., Petrol. Geol.*, 42, 1958.
- Thode H.G., Monster J., Dunford H.B. Sulphur isotope geochemistry. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 25, N 3, 1961.
- Thode H.G., Rees C.E. Sulphur isotope geochemistry and Middle East oil studies. – *Endéavour*, 29, N 106, 1970.
- Thode H.G., Rees C.E. Measurement of sulphure concentrations and the isotope ratios S<sup>33</sup>/S<sup>32</sup>, S<sup>34</sup>/S<sup>32</sup> and S<sup>36</sup>/S<sup>32</sup> in Apollo 12 samples. – *Earth Planetary Sci. Letters*, 12, N 4, 1971.
- Thode H.G., Wanless R.K., Wallouch R. The origin of native sulphure deposits from isotopic fractionation studies. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5, 1954.
- Toland W.G. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate. – *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960.
- Tudge A.P., Thode H.G. Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulphur. – *Can. J. Res.*, B, 28, 1950.
- Tupper W.M. Sulfur isotopes and the origin of the sulfide deposits of the Bathurst–Newcastle area of Northern New Brunswick. – *Econ. Geol.*, 55, 1960.
- Urey H.C. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc. (London)*, 362, 1947.
- Urey H.C., Rittenberg D.J. Isotope thermodynamic properties of the H<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, H<sup>2</sup>H<sub>2</sub> atom. – *J. Chem. Phys.*, 1, 137, 1933.
- Urey H.C., Greiff L.J. Isotopic exchange equilibria. – *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935.

- Vredenburg L.D., Cheney E.S. Sulfur and carbon isotopic investigation of petroleum, Wind River Basin, Wyoming. - *BaaPG*, 55/11, 1971.
- Wanless R.K., Boyle R.W., London J.A. Sulfur isotope investigation of the gold-quartz deposits of the Yelloknife district. - *Econ. Geol.*, 55, N 8, 1960.
- Wedepohl K.H. "Kupferschiefer" a prototype of syngenetic sedimentary ore deposits. - *Int. Min. Assoc., Pap. Proc. Gen. Meet.*, 7<sup>th</sup>, N 3, 1971.
- White D.E., Waring G.A. Volcanic emanations. - *U S Geol. Sur. - Prof. Paper*, 440-k, 1963.
- Wilson A.F., Campston W., Jeffery P.M., Riley G.H. Radioactive ages from the Precambrian rocks of Australia. - *J. Geol. Soc. Australia*, 6, 1960.
- Williams E.G., Keith M.L. Relationship between sulfur in coals and the occurrence of marine roof beds. - *Econ. Geol.*, 58, 1963.
- Yamamoto M., O g u s h i N., Sakai H. Distribution of sulfur isotopes, selenium and cobalt in the Yanahara ore deposits Okayama-ken, Japan. - *Geochim. J.*, 2, 1968.

# Содержание

Введение	3
Глава I. Физико-химические процессы разделения изотопов серы	4
Стабильные изотопы серы	4
Причины разделения изотопов	4
Термодинамический изотопный эффект	5
Кинетический изотопный эффект	10
Внутримолекулярный изотопный эффект	12
Закономерности разделения изотопов при равновесных и направленных процессах	14
Экспериментальные данные по изотопному обмену серы	17
Экспериментальные данные по кинетическим изотопным эффектам	23
Некоторые высокотемпературные процессы разделения изотопов серы	31
Глава II. Метеориты	41
Вариации изотопов в разных формах соединений серы	41
Образование изотопов серы под действием космического излучения	47
Луна	48
Глава III. Биогеохимия изотопов серы	50
Ассимиляция сульфатов	50
Разложение органического вещества	51
Бактериальная редукция сульфатов	52
Бактериальная редукция сульфита	56
Окисление восстановленных форм серы	57
Максимальный изотопный эффект при редукции сульфатов в природных условиях	60
Механизм разделения изотопов серы при бактериальной редукции	63
Глава IV. Восстановленные соединения серы в морских осадках	65
Общие сведения	65
Биогенный сероводород в водоемах	65
Модели фракционирования изотопов серы при формировании осадков	69
Поверхностные осадки сероводородных участков бассейна	70
Поверхностные осадки аэрируемых участков бассейна	72
Вариации изотопного состава серы в толще современных осадков	74
Литификация осадков	78
Осадки платформ и геосинклиналей	80
Глава V. Воды и эвапориты	85
Метеорные осадки	85
Поверхностные воды суши	86
Сульфаты современных морей и океана	90
Современные эвапориты	91
Древние эвапориты	93
Подземные воды и термальные источники	98
Глава VI. Горючие ископаемые	103
Нефть	103
Попутные газы нефтяных месторождений	107
Уголь	109
Глава VII. Экзогенные месторождения самородной серы	111
Общие положения	111
Сингенетические месторождения	112
Эпигенетические месторождения	117
Месторождения спорного генезиса	123
Глава VIII. Продукты вулканической деятельности	127
Общие сведения	127
Высокотемпературные газы	129
Низкотемпературные фумаролы и термальные источники вулканических районов	131
Самородная сера	134
Экзогенное образование сульфатов в районах активного вулканизма	139
Глава IX. Изверженные горные породы	141
Ультраосновные и основные породы	141
Кислые интрузивные породы и пегматиты	146
Эффузивные породы	147

Глава X. Фракционирование изотопов серы в рудных месторождениях	150
Источник серы	150
Характер вариаций и тенденции фракционирования изотопов серы	153
Фракционирование изотопов серы в гидротермальном растворе	158
Гипогенные сульфид-сульфатные ассоциации	164
Поведение изотопов серы в процессе метаморфизма	169
Глава XI. Медно-никелевые месторождения	175
Глава XII. Колчеданные месторождения	186
Представления о генезисе	186
Сульфидные залежи колчеданного типа в породах докембрийского возраста	187
Сульфидные залежи колчеданного типа в вулканогенно-осадочных породах палеозойского, мезозойского и кайнозойского возраста	192
Сульфидные залежи колчеданного типа в осадочных толщах	208
Основные особенности изотопного состава серы колчеданных месторождений	215
Глава XIII. Месторождения молибденовых руд	218
Глава XIV. Стратиформные медные и свинцово-цинковые месторождения	226
Месторождения меди и урана в красноцветных песчаниках	226
Стратиформные свинцово-цинковые месторождения	234
Сравнение изотопных отношений серы в сульфидных месторождениях различных типов	246
Глава XV. Изотопный состав серы в осадочной оболочке и в земной коре	250
Литература	258

Владимир Алексеевич Гриненко,  
Людмила Николаевна Гриненко

ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ

Утверждено к печати Ордена Ленина Институтом  
геохимии и аналитической химии им. В. В. Вернадского

Редактор Г. Х. Ян. Редактор издательства И. А. Клинова  
Художник С. Г. Михайлов. Художественный редактор С. А. Литвак  
Технический редактор С. М. Бякерова

Подписано к печати 12/IV-74 г. Т - 08106. Усл. печ. л. 24,15.

Уч.-изд. л. 26,62. Формат 70 x 108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная № 1

Тираж 1000 экз. Тип. зак. 1067 Цена 3р. 01к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
1-я типография издательства "Наука". 199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

968