

УДК 550.4.42.423

Ф. В. ЧУХРОВ

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СРЕДА И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ
СЕРЫ РУД И ГОРНЫХ ПОРОД

В последние десятилетия в различных странах проделана огромная работа по определению изотопного состава природной серы. Ее результаты освещены в многочисленных публикациях. Они не только характеризуют особенности геохимии серы, но и создают основы для уточнения представлений о генезисе руд и горных пород. Задачей автора является рассмотрение примеров генетического значения изотопного состава серы с использованием данных исследователей Советского союза и других стран.

Общепризнанным является положение о том, что первичной серой Земли является сера ее глубинных зон, не подвергавшаяся изотопному фракционированию; по изотопному составу она не отличается от серы метеоритов. В соответствии с этим величина, характеризующая соотношение в сере изотопов ^{32}S и ^{34}S , у первичной серы Земли, как и у серы метеоритов, близка к нулю. Более низкие отрицательные значения $\delta^{34}\text{S}$ указывают на накопление в сере изотопа ^{32}S , а более высокие (положительные) — изотопа ^{34}S . Современная генетическая интерпретация изотопного состава природной серы основана на теоретических построениях и экспериментальных исследованиях.

Главными процессами фракционирования изотопов серы ^{32}S и ^{34}S являются изотопный обмен между различными сосуществующими соединениями серы и бактериальная сульфатредукция.

Изотопный обмен между различными соединениями серы определяется тенденцией к установлению термодинамического изотопного равновесия между серой, содержащейся в различных соединениях. Значительное число публикаций посвящено различиям в изотопном составе серы совместно образовавшихся и сосуществующих сульфидов. Экспериментально показано, что фракционирование в парах FeS_2 — PbS , FeS_2 — ZnS , PbS — ZnS уменьшается с ростом температуры, а содержание изотопа ^{34}S в сере сульфидов падает в порядке: галенит—сфалерит—пирит [38]. Обоснована возможность использования изотопного состава серы сосуществующих сульфидов для геологической термометрии [21, 41, 46, 55, 5]. Х. Тоде с соавторами [57] обратили внимание на важную роль в геохимии изотопов серы реакции обмена изотопа ^{34}S и ^{32}S между SO_2 и H_2S . Значительный интерес представляет накопление данных об изотопном обмене между сульфатной и сульфидной серой [10, 8, 53].

Огромное значение для формирования изотопного состава серы в природе имеет бактериальная сульфатредукция, приводящая к образованию остаточного сульфата с утяжеленной серой и сероводорода, сера

которого облегчена, т. е. характеризуется более низкими значениями $\delta^{34}\text{S}$ в сравнении с исходным сульфатом. В литературе последних лет приведены сведения, освещающие детали этого процесса, который связан с активностью бактерий групп *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum* [48, 49, 36]. Е. П. Розанова [20] установила существование в природе новой сульфатредуцирующей бактерии *Desulfovibrio thermophilus*, оптимальное развитие которой происходит при 65°.

Аномально высокие значения $\delta^{34}\text{S}$ природной серы объясняются вовлечением бактериально утяжеленного сульфата в новый цикл сульфатредукции. Причиной весьма низких значений $\delta^{34}\text{S}$ природных сульфатов следует считать регенерацию сульфата из сероводорода тионовыми бактериями; неоднократное чередование регенерации сульфата из сероводорода и редукции этого сульфата может приводить к появлению сульфидной и сульфатной серы с очень низкими значениями $\delta^{34}\text{S}$.

Получены данные о влиянии на разделение изотопов в уже сформировавшихся рудах процессов метаморфизма. Изучение докембрийских колчеданных руд Карелии привело к заключению, что при их метаморфизме происходило лишь перераспределение изотопов в пределах рудных тел или близ них [5]. Для палеозойских колчеданных руд Урала отмечено выравнивание изотопного состава серы при региональном динамометаморфизме, особенно при высоких температурах; воздействие на колчеданные руды гидротермальных растворов вызывало усиление неоднородности изотопного состава их серы [2].

Традиционные представления об ювенильной, т. е. мантийной или глубинно-магматической природе водных растворов, из которых отлагались содержащие серу минералы, не может быть признанным как вполне доказанное; более того, становится все более очевидной огромная роль в рудообразовании вадозных растворов, которые являются не только переносчиками компонентов руд, но и их энергичными экстракторами из различных горных пород. Источниками главной массы серы вадозных растворов являются атмосферные осадки. Часть серы поступает в такие растворы из выветривающихся сульфидов, растворимых сульфатов и продуктов разложения растений.

Магматические породы и руды

Сера сульфидов изверженных горных пород, образовавшихся из существенно не контаминированного биогенной серой вещества мантии, по общему мнению, характеризуется значениями $\delta^{34}\text{S}$, близкими к нулевым, т. е. свойственными сере метеоритов. У основных и ультраосновных пород такие значения $\delta^{34}\text{S}$ однозначно указывают на мантийное происхождение вещества магмы. Что же касается кислых пород, то их сера может быть близкой к метеоритной по значениям $\delta^{34}\text{S}$ и в случае образования магмы в земной коре путем переплавления первично осадочного материала, хотя этот процесс местами имел следствием появление гранитов, обогащенных изотопом $\delta^{34}\text{S}$. Так, по данным У. Гросса и Х. Тода, в Канаде некоторые архейские кислые интрузивы по значениям $\delta^{34}\text{S}$ мо-

гут рассматриваться как имеющие «коровое» происхождение: $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов из таких интрузивов составляет от $+6,9$ до $+30,2\text{‰}$ (среднее $18,18\text{‰}$). На той же территории имеются и кислые интрузивы, сульфидная сера которых характеризуется близкими к метеоритным значениями $\delta^{34}\text{S}$, источником этой серы может быть как верхняя мантия, так и осадочные толщи земной коры.

Вероятность мантийного происхождения магмы, давшей гранитные интрузивы Саксонии и Тюрингии в ГДР, обоснована данными Х. Рёслера с соавторами [51]; например, у пирита из гранитов Нидербобрича (Саксония) значения $\delta^{34}\text{S}$ составляют от $+1,5$ до $+3,1\text{‰}$ (среднее $+2,6\text{‰}$).

Сера магматических медно-никелевых сульфидных руд месторождений Садбёри ($\delta^{34}\text{S}$ от $+0,2$ до $2,5\text{‰}$) и Стиллуотер (от 0 до $+1,2\text{‰}$) по изотопному составу может рассматриваться их мантийная. В Талнахском и Октябрьском месторождениях (Норильская группа), которые относятся к тому же типу, вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ сульфидной серы соответственно составляют от $+9,1$ до $+9,4$ и от $+10,4$ до $+12,1\text{‰}$, что объясняется ассимиляцией рудоносной магмой серы из пластов осадочных сульфатов [13]. В Маймечинском районе (северо-восточная часть Тунгусской синеклизы) в интрузивных породах (долериты, габбро-пегматиты толейитового долерита) значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидной серы отвечают метеоритным, но там, где содержание серы является повышенным, возрастают и значения $\delta^{34}\text{S}$ (до $27,7\text{‰}$), что говорит о поглощении магмой серы осадочных толщ [6].

В Ловозерском щелочном массиве (Кольский полуостров) значения $\delta^{34}\text{S}$ серы минералов сиенитов, фояитов, уртитов и пегматитов составляют: в сульфидах—от $-2,0$ до $+0,4\text{‰}$, в нозеане (сульфатная сера)— $+4,9\text{‰}$; эти данные указывают на глубинную природу серы; сульфатная сера нозеана несколько обогащена изотопом ^{34}S , что находит объяснение в термодинамическом изотопном обмене между разными формами серы в расплаве [14]. В вишневите из Вишневых гор на Урале повышенное значение $\delta^{34}\text{S}$ сульфатной серы ($6,3\text{‰}$, данные автора) объясняется теми же процессами изотопного обмена.

В Хибинском щелочном массиве [29], значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидной серы пород пегматитов и гидротермальных образований (от $-2,1$ до $+2,2\text{‰}$) также могут рассматриваться как указание на ее глубинный источник.

Изучение изотопного состава сульфидной серы неизменных глубинных пород (перидотиты с гранатом и без него, эклогиты, гранатовые пироксениты), которые образуют включения в кимберлитах трубки «Обнаженная» (Якутия) и рассматриваются как происходящие из вещества верхней мантии, показало, что значения $\delta^{34}\text{S}$ этой серы очень низки и варьируют в весьма небольших пределах—от $+0,4$ до $+2,1\text{‰}$; у сульфидов серпентинизированных лерцолитов и серпентинов $\delta^{34}\text{S}$ достигает $23,8\text{‰}$, что указывает на привнос биогенной серы [8].

Данные об изотопном составе сульфидной серы карбонатитов разных регионов СССР послужили основанием для вывода о магматической

природе вещества этих пород: значения $\delta^{34}\text{S}$ карбонатов СССР изменяются от $-6,4$ до $+2,0\%$. Отмечена тенденция к понижению значений $\delta^{34}\text{S}$ в конечные стадии карбонатитового процесса [4].

М. Мякиля и Х. Вартиайнен [47] показали, что в карбонатитовом массиве Сокли (Финляндия), который, как и советские массивы Ковдор и Вуорнярви, находится в щелочной провинции Кольского полуострова, значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов варьируют от $-0,6$ до $-5,6\%$; это близко к данным для Ковдора от $-1,9$ до $-6,4\%$ и Вуорнярви (от $-1,0$ до $-4,3\%$). Каждой из пяти стадий формирования массива Сокли отвечает свой средний изотопный состав серы.

Гидротермальные руды с мантийной серой

Сульфидная сера, которая по изотопному составу может рассматриваться как мантийная, характерна для месторождений жильного или прожилкового типа в телах гранитоидов и во вмещающих их толщах. Столь же характерна ювенильная сера для сульфидных минералов скарнов. Так, в пирите, халькопирите, галените, молибдените и кобальтине Саякской группы скарновых тел (Северное Прибалхашье) значения $\delta^{34}\text{S}$ составляют от $-2,1$ до $-3,4\%$ [22]. Другими примерами могут служить минерализация гранитных массивов ГДР [51] и Центрального Казахстана [23]. Большие количества ювенильной серы содержатся в колчеданных залежах, среди вулканогенных толщ различных стран.

В формировании рудных залежей данного типа большая роль принадлежит процессам замещения вулканогенного материала, железо которого при воздействии содержащих сероводород глубинных эманаций входит в состав пирита. Местами проявления этого процесса на суше являются вулкан Менделеева (остров Кунашир, Курилы), а на дне моря—район острова Вулкано в Тирренском море. Характерно, что на вулкане Менделеева и у острова Вулкано под воздействием глубинных сероводородсодержащих эманаций образовался только дисульфид железа. Как более поздний минерал в колчеданных залежах вулкана Менделеева наблюдается киноварь, сера которой имеет такой же изотопный состав, что и сера слагающего главную массу залежей пирита. В более древних колчеданных залежах имеются промышленные скопления более поздних, чем пирит сульфидов меди (преимущественно халькопирита), реже сфалерита практически с тем же изотопным составом серы, что и у пирита. Отложение поздних сульфидов в колчеданных залежах связано с приносом в них меди и цинка после проявления тектонических воздействий и носило характер замещения пирита, в основном с наследованием изотопного состава его серы. Источниками небольших количеств ртути в колчеданных залежах следует считать глубинные эманации; что же касается меди и цинка, то их более вероятным источником можно считать различные породы, в которых циркулировали нагретые кислые растворы с повышенным или высоким содержанием хлоридов. Представители месторождений типа колчеданных залежей в вулканогенных тол-

щих имеются в СССР (Карелия, Урал, Кавказ), Норвегии (Сулительма, Скоровас, Лёккен), на Кипре и в других странах.

Ювенильная сера, происходящая из верхней мантии наиболее глубоких частей земной коры, весьма характерна для сульфидов так называемой порфировой формации или формации вторичных кварцитов в областях складчатости палеозоя, мезозоя и кайнозоя (СССР, Северная и Южная Америка и другие регионы). Примеры медных и молибденово-медных месторождений этого типа: в СССР—Коунрад, Бошекуль, Борлы, Карабас в Казахстане, Алмалык в Узбекистане, Урупское на Сев. Кавказе и др.; в США—Бьютт в шт. Монтана, Бингэм в шт. Юта, в Австралии—месторождения Новой Англии.

Данные об изотопном составе серы многих среднетемпературных жильных месторождений с различным содержанием кварца, образовавшихся в различных породах, указывают на исключительную или главную роль в их сульфидных рудах ювенильной серы. В качестве примера золото-мышьяково-вольфрамовых руд такого типа могут служить руды месторождения Парк-Каунти в шт. Монтана (США), где значения $\delta^{34}\text{S}$ варьируют от $+1,0$ до $+4,7\text{‰}$ [33]. В Березовском золоторудном месторождении на Урале, кварцевые жилы которого секут дайки разновозрастных гранитондов в вулканогенно-осадочной толще, значения $\delta^{34}\text{S}$ главного сульфидного минерала—пирита ранней стадии минерализации составляют от $-1,0$ до $+1,5\text{‰}$; в позднюю стадию отлагается пирит с $\delta^{34}\text{S}$ от $+7,0$ до $+10,0\text{‰}$, что указывает на поступление серы из другого источника [12].

На Алдане руды золота с сульфидами не обнаруживают пространственных связей с телами магматических пород. В юдомской доломитовой толще (нижний кембрий) имеются секущие жилы и залежи золото-кварцевой формации; значения $\delta^{34}\text{S}$ их пирита составляют от $-0,8$ до $+3,4\text{‰}$ [15].

На Южном Урале сера с значениями $\delta^{34}\text{S}$ от $+0,3$ до $+1,2\text{‰}$ характерна для пирита хрусталеносных кварцевых жил и вмещающих их метасоматических альбититов, которые приурочены к зонам нарушений в метаморфизованных силур-девонских вулканогенных породах [16].

В Донбассе близкие к метеоритным значения $\delta^{34}\text{S}$ отмечены для гидротермальных месторождений Никитовского рудного поля (киноварь, антимонит) и Острого бугра (золотоносный пирит, арсенопирит), которые пространственно связаны с Центрально-Донбасским глубинным разломом [19].

По автору, ювенильная сера характерна для гидротермальных свинцово-цинковых и медных руд следующих месторождений Югославии: Майданпек, Злетова, Трепча, Рудник, Бор, Сребреница, Ново-Брдо.

Имеющиеся данные служат достаточным основанием для вывода о поступлении ювенильной (мантийной) серы в верхние горизонты земной коры как в зонах проявления магматизма и в связи с ним, так и вне участков магматической активности, приуроченных к зонам глубинных разломов, где к поверхности, как и в зонах формирования магматических

тел и накопления продуктов вулканизма, перемещаются глубинные эманации.

Гидротермальные руды с биогенной серой

Существует большое количество гидротермальных месторождений, сульфатная сера которых может в значительной части или полностью быть биогенной, т. е. участвовавшей в бактериальной сульфатредукции.

Об этом говорят как существенно повышенные, так и существенно пониженные значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидных минералов многих месторождений, особенно образовавшихся при пониженных или низких температурах.

В Грузии в области складчатой системы южного склона Большого Кавказа в байосской вулканогенной осадочной толще имеется ряд низкотемпературных свинцово-цинковых месторождений с колломорфными текстурами сульфидных руд, сера которых значительно облегчена ($\delta^{34}\text{S}$ от $-0,5$ до -20%) или утяжелена ($\delta^{34}\text{S}$ от $+2,6$ до $+25\%$) [9].

В Ньюфаундленде (Канада) в слабо метаморфизованных медьсодержащих колчеданных рудах, приуроченных к подушечным лавам офиолитовой формации месторождений Тилт-Коув и Ренделл-Джекман, образование которых связывается с подводным мафическим вулканизмом, значения $\delta^{34}\text{S}$ пирита варьируют соответственно от $+5,5$ до $+23,0\%$ и от $+9,1$ до $+18,0\%$, а в месторождении Литтл-Бэй в том же районе — от $-9,9$ до $+13,8\%$. По заключению Д. Бачинского [31], обогащенная изотопом ^{34}S сера сульфидов этого месторождения происходит из сульфата ордовикского моря.

В известном медном месторождении Кеннекотт на Аляске (США), где тела богатых халькозинных руд образуют метасоматические залежи в доломитах, значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов меди варьируют от $-19,4$ до $+16,2\%$ [42], что свидетельствует о поступлении в зону рудообразования биогенной серы из осадочных толщ.

Важнейшим путем образования жильных и прожилковых месторождений с биогенной сульфидной серой следует считать смешение металлоносных бессероводородных рассолов и вод, обогащенных сероводородом. Моделью этого процесса можно считать отложение сульфидов в чанах, в которые на полуострове Челекен из разных буровых скважин поступают воды этих двух типов.

Специального внимания заслуживает вопрос об источниках серы гидротермальных месторождений ртути. Значения $\delta^{34}\text{S}$ киновари ряда месторождений отвечают метеоритным (или очень близким к ним). Примерами могут служить Вышковское рудное поле в Закарпатье, Никитовское рудное поле в Донбассе, месторождения Кавказа. В месторождениях Средней Азии изотопный состав сульфидной серы сульфидов ртутных месторождений сильно варьирует, а значения $\delta^{34}\text{S}$ киновари составляют от $-9,8$ до $+14,0\%$ [17]. В месторождениях Южной части Сибирской платформы и ее обрамления сера киновари характеризуется зна-

чениями $\delta^{34}\text{S}$ от $+0,3$ до $+26,7\%$; источником утяжеленной серы считаются нижнекембрийские эвапориты, из которых образовались огромные массы сероводорода [18]. По-видимому, источником ртути во всех случаях в зонах вулканизма и глубоких разломов служит верхняя мантия, а сера в значительной части является биогенной.

Большое количество биогенной серы заключено в эпигенетических стратиформных свинцово-цинковых месторождениях среди карбонатных пород. Образование их сульфидов могло происходить в результате приноса металлов нагретыми рассолами или рассольными водами в сероводородсодержащие породы или сероводорода в породы, содержащие металлы; однако образование промышленных месторождений следует приписать первому из этих процессов. Такие месторождения имеются в разных странах мира. В СССР их типичным представителем является Миргалымсай в хребте Каратау (Казахстан), в котором рудоносными являются девонские (фаменские) карбонатные породы; $\delta^{34}\text{S}$ сульфидной серы месторождения: пирит—от $-15,2$ до $+14,1\%$, галенит—от $-9,7$ до $+6,4\%$, сфалерит—от $+1,5$ до $+7,3\%$ [1].

Широко известные месторождения этого типа в США находятся в долине р. Миссисипи ($\delta^{34}\text{S}$ галенита от $+6,3$ до $+11,4\%$, сфалерита—от $+11,4$ до $+15,9\%$).

В Канаде подобные свинцово-цинковые руды характерны для девонских карбонатных пород района Пайн-Пойнт; средние значения $\delta^{34}\text{S}$ их сульфидной серы—от $+18,4$ до $+21,6\%$ [32].

На территории Западных Карпат в триасовых известняках имеется ряд месторождений эпигенетических свинцово-цинковых руд; наибольшие вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ (от $-18,1$ до $+14,7\%$) отмечены для месторождения Поники [43].

В особую группу эпигенетических стратиформных месторождений следует выделить те, в которых сульфиды Cu, Zn, Pb формировались путем замещения ранее образовавшегося пирита. Таковы, по мнению автора, меднорудные месторождения Джезказган в Казахстане и Удокан в Восточной Сибири. Оруденение в них приурочено к осадочным породам—в Джезказгане ($\delta^{34}\text{S}$ от $-4,7$ до $-20,1\%$) пермокарбоновым, в Удокане ($\delta^{34}\text{S}$ от $-7,7$ до $-22,7\%$)—протерозойским. Вероятно такое же происхождение для некоторых месторождений Замбии и Заира.

Значительное число стратиформных месторождений относится к категории термально-осадочных, т. е. образовавшихся в бассейнах седиментации в результате поступления в их илы, содержащие сероводород и сульфатную серу, нагретых металлоносных растворов. В зависимости от локальных условий сульфидная сера илов обогащена или легким, или тяжелым изотопом серы. Минеральный состав руд определяется составом растворов, изливающихся на дно бассейна. Широко известной моделью такого процесса может служить отложение сульфидов во впадинах Красного моря. Классическими примерами являются Раммельсберг (свинцово-цинково-медные руды, $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов от 7 до $+20\%$) [30]

и Мегген (цинково-серноколчеданные и баритовые руды, $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов от +11,9 до +24,1‰) [34].

В Атасуйском районе Казахстана термально-осадочные свинцово-цинковые руды представляют фаменские углисто-кремнистые карбонатные породы с вкрапленностью сульфидов (галенит, сфалерит, пирит), для которых характерны значительные вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ (у пирита из месторождения Бестюбе от -8,2 до +16,2‰). В месторождениях этой группы имеются также более поздние линзовидные и жиллообразные рудные тела—свинцово-цинково-баритовые и медно-баритовые; значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов изменяются от -7 до +7‰. Образование этих тел следует связать с внутренней разгрузкой термальных растворов, т. е. с их разгрузкой под осадками морского дна. В той же фаменской толще среди яшмовидных и кремнисто-карбонатных пород с низким содержанием углерода имеются залежи окисных железо-марганцевых руд (гематит, магнетит, гаусманит и др.). Нахождение в одной и той же толще сульфидных и окисных руд свидетельствует о существовании в Атасуйском районе в фаменском море условий для образования как сульфидных (повышенное содержание органического вещества в илах), так и окисных (пониженное содержание органического вещества в илах) руд. В девонское время образовались также термально-осадочные свинцово-цинковые руды Лениногорского ($\delta^{34}\text{S}$ до -12‰) месторождения на Алтае.

В Енисейском крае на площади Рассохинского рудного поля в отложениях верхнего рифея колчеданные руды с галенитом и сфалеритом содержатся в углеродисто-глинисто-карбонатных породах и углеродисто-карбонатно-глинисто-кремнистых породах; значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов—от -22,2 до +17,1‰ [6].

В Замбии к термально-осадочной группе относится одно из наиболее крупных медных стратиформных месторождений—Шэврок, руды которого приурочены к линзам известковистых метааркозов среди графитистых сланцев; для сульфидной серы характерны значения $\delta^{34}\text{S}$ от +3,0 до +14,8‰ [59].

Особенностью крупнейшего термально-осадочного свинцово-цинкового и баритового месторождения Ирландии Силвермайнз, которое приурочено к карбонатным породам нижнего карбона, является наличие наряду со стратиформными термально-осадочными рудами ($\delta^{34}\text{S}$ пирита—от -13 до -36‰) руд жильного типа, сульфиды которых содержат значительно меньше изотопа ^{32}S ($\delta^{34}\text{S}$ от -8 до +4‰); П. Кумер и Б. Робинсон [37] допускают, что сера жильных сульфидов в отличие от серы стратиформных тел происходит из глубинного источника, хотя к аналогичным результатам могла привести разгрузка растворов под осадками морского дна.

При образовании колчеданных стратиформных руд месторождения Батерст в Канаде (средние $\delta^{34}\text{S}$ от +6,5 до +16,5‰) в ордовикских вулканитах, по Дж. Ласку [45], главная масса серы привносилась с глуби-

ны, но часть ее, возможно, поступала в зону рудообразования в виде морского сульфата.

Одним из крупнейших стратиформных свинцово-цинковых месторождений Канады является Салливан; его руды залегают среди пород протерозоя; значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов—от $-10,4$ до $+4,7\text{‰}$ [35].

В Австралии (Западная Тасмания) среди кембрийских или поздне-протерозойских вулканитов залегают медно-свинцово-цинковые или серебро-свинцово-цинковые руды, сходных по геологической позиции месторождений Розберри ($\delta^{34}\text{S}_{\text{ср.}} = +10,9\text{‰}$), Маунт-Фаррелл ($+14,1\text{‰}$) и Манут-Лайелл ($+7,0\text{‰}$). Сера этих месторождений частью является глубинной и частью происходит из метеорных (вадозных) растворов [56].

В рудах типа куроко, которые в основном приурочены к третичным зеленым туфам и представлены сингенетичными стратиформными телами, эпигенетичными прожилками и штокверками, значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов (пирит, халькопирит, сфалерит, галенит) варьируют в более узких пределах (от $+1,0$ до $+8,2\text{‰}$) [44], что совместимо с представлением о происхождении их серы как из глубинного источника, так и из вадозных растворов.

Весьма детально изучен изотопный состав серы стратиформного медного (пирит, халькопирит, пирротин) месторождения Рауль-Майн в Перу, которое заключено в верхнемеловой толще андезитовых вулканитов, граувакк, тонкозернистых песчаников и алевроитов. Образование руд отдельных участков происходило в разное время и при разных физико-химических условиях. Руды подверглись метаморфизму в условиях зеленосланцевой амфиболитовой фации. Гю Э. Рилли и Х. Омото [50], $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов этих руд составляет от -10 до $+23\text{‰}$. Сульфиды в граувакковой толще ($\delta^{34}\text{S}$ от 0 до $+9\text{‰}$) и в толще вулканитов ($\delta^{34}\text{S}$ от $+9$ до $+23\text{‰}$) образовались при pH $4-7$ и температуре $320-360^\circ\text{C}$, в толще тонкозернистых песчаников и алевроитов ($\delta^{34}\text{S}$ от 0 до $+14\text{‰}$)—при температуре $70-350^\circ\text{C}$. В главной массе руды представляют отложения в местах разгрузки термальных вод источника на морском дне. Прожилки и вкрапленные выделения сульфидов в вулканических породах месторождения Рауль рассматриваются как образовавшиеся на некоторой глубине под морским дном (внутренняя разгрузка восходящих термальных вод). Предполагается, что сера сульфидов этого месторождения в основном происходит из сульфата морской воды и образовалась благодаря сульфатредукции содержащими закисное железо компонентами вулканических пород при повышенных температурах.

Сера зоны гипергенеза

Появление и накопление серы в зоне гипергенеза связано с процессами дегазации мантии, в частности, в районах вулканической деятельности. В течение продолжительного периода, предшествовавшего началу процессов бактериальной сульфатредукции, т. е. до появления существ-

венных количеств свободного кислорода и некоторого накопления органического вещества в водных бассейнах, сера зоны гипергенных процессов (в основном сульфидная, частью сульфитная и сульфатная) по изотопному составу практически не отличалась от серы мантии, т. е. практически была ювенильной. В этот период не могли образоваться как сульфиды, так и сульфаты с заметно утяжеленной серой. Несомненно проявление бактериальной сульфатредукции по крайней мере около 2 млрд. лет назад. По данным А. Гудвина с соавторами [39], несомненно проявление этого процесса в архее, об этом говорят значения $\delta^{34}\text{S}$ двух первоначально осадочных архейских железорудных месторождений Канады—Мичипикотен (от $-10,5$ до $+10,1\text{‰}$) и Умен—Ривер (от $-6,8$ до $+8,2\text{‰}$). По мере развития растительности в морских бассейнах роль процессов бактериальной сульфатредукции усиливалась, а связывание ее продукта—сульфидной серы железом и отчасти другими металлами привело к постепенному утяжелению остаточного морского сульфата. К началу появления наземной растительности, вероятно в силуре, значения $\delta^{34}\text{S}$ морского сульфата оказались весьма высокими; об этом говорят данные об изотопном составе серы эвапоритов.

На континентах до появления наземных растений процессы бактериальной сульфатредукции практически не проявились, поэтому утяжеление сульфатной серы здесь происходило лишь вследствие ее смешения с атмосферной серой, поступавшей в составе облачных вод с мирового океана. Поэтому сера вод суши и атмосферы над ней еще в весьма отдаленные эпохи была значительно более легкой, чем сера океана и его атмосферы.

С развитием процессов фотосинтеза на суше, количество кислорода в атмосфере резко возросло, в геохимии изотопов серы большую роль стали играть процессы бактериального окисления сульфидной серы с образованием изотопно легкого сульфата. Этот процесс стал в той или иной степени уравнивать результаты бактериальной сульфатредукции в мировом океане. Возможно, что он же является причиной отмеченной в литературе общей тенденции к понижению $\delta^{34}\text{S}$ нефтей из более молодых осадочных толщ [57].

Установившееся до начала процессов интенсивной регенерации сульфата из сероводорода значительное различие между изотопным составом серы континентальных вод и атмосферы над сушей, с одной стороны, и серы мирового океана с атмосферой над ним, с другой, существует и в современную эпоху. Значения $\delta^{34}\text{S}$ океанической воды близки к $+20\text{‰}$. По данным автора и его сотрудников, участвовавших в экспедиции на судне «Академик Курчатов» в 1976—1977 г.г., значения $\delta^{34}\text{S}$ воды в Атлантическом и Тихом океанах соответственно составляют от $+18,2$ до $+20,2\text{‰}$ (средн. по 22 пробам $+19,3\text{‰}$) и от $+17,7$ до $+20,2\text{‰}$ (средн. по 36 пробам $+19,2\text{‰}$): значения $\delta^{34}\text{S}$ атмосферных осадков, выпавших в тот же период на акваториях этих двух океанов изменяются в пределах: Атлантический от $+12,1$ до $+15,0$, среднее по

6 пробам $+13.4\text{‰}$. Тихий—от $+9.4$ до $+16.3\text{‰}$, среднее по 20 пробам $+13.3\text{‰}$ [27].

На территории СССР значения $\delta^{34}\text{S}$ речных вод большей частью ниже 5‰ ; это же характерно и для почв [25]. Среднее значение $\delta^{34}\text{S}$ проб атмосферных осадков на территории СССР составляет $+5.9\text{‰}$ [26]. Особое место занимает в районе Якутска река Лена, в которую разгружаются подземные воды, обогащенные утяжеленной сульфатной серой из эвапоритов нижнего кембрия Центральной Якутии. Значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфата реки Лены составляют от 21.6 до $+25.9\text{‰}$. Благодаря тому, что та или иная часть сульфата этой реки поступает в атмосферу, значения $\delta^{34}\text{S}$ атмосферных вод этого района частью являются аномально высокими (от $+4.9$ до $+21.6$, среднее $+10.6\text{‰}$) [28].

В соответствии с значениями $\delta^{34}\text{S}$ атмосферных осадков $\delta^{34}\text{S}$ растений с хорошо дренируемых почв континентов также являются довольно низкими и частью (вследствие бактериальной регенерации сульфата из сероводорода)—отрицательными [28]. В растениях океанических островов Сан-Мигель в Атлантическом и Кокос в Тихом океане содержание изотопа ^{34}S значительно выше.

Дж. Смит и Б. Бэттс [54], основываясь на значениях $\delta^{34}\text{S}$ австралийских каменных углей разного возраста с низким общим содержанием органической серы (от $+4.6$ до $+7.3\text{‰}$), сделали вывод, что изотопный состав серы пресных вод был постоянным с пермского периода и до наших дней.

К настоящему времени накопилось много данных, которые служат основой понимания особенностей формирования изотопного состава серы в ходе литогенеза. Важнейший вывод из этих данных заключается в том, что сульфатредукция, определяющая значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов и сульфатов осадочных пород, зависит от количества и усвояемости микроорганизмами органического вещества в осадках. Очевидно, что изотопный состав сульфидной и сульфатной серы минералов, образующихся в раннюю и позднюю стадии диагенеза, будет неодинаковым. В раннюю стадию, когда в донный илистый осадок может неограниченно поступать морской сульфат, образуется сероводород, а, следовательно, и сульфиды (преимущественно пирит или марказит) с облегченной сульфидной серой, сульфатная сера в сфере бактериальной сульфатредукции вследствие регенерации сульфата из сероводорода становится все более легкой. В позднюю стадию диагенеза илистый осадок оказывается под слоем более молодого ила и изолирован от морской воды: благодаря этому система является замкнутой, сульфидная и сульфатная сера все более утяжеляются. Благодаря этому в раннедиагенетических конкрециях проявляется тенденция к уменьшению значений $\delta^{34}\text{S}$, а в позднедиагенетических—к их возрастанию от ядра к внешним зонам.

Раннедиагенетический пирит с сильно облегченной серой обнаружен в киммерийских железных рудах Нового Карантина на Керченском полуострове ($\delta^{34}\text{S}$ до -37.9‰) и в триасовой угленосной толще Сухого

лога на Урале ($\delta^{34}\text{S}$ до -45.2‰). У позднедиагенетического пирита из пермо-карбоновых отложений Дзезказгана (Казахстан) и барита из киммерийских отложений Керченского полуострова значения $\delta^{34}\text{S}$ достигают $+70\text{‰}$ [24]. В Японском море встречены конкреции позднедиагенетического барита с $\delta^{34}\text{S}$ от $+47.5$ до $+86.7\text{‰}$ [52].

Заключение

Сера различных геологических образований может быть чисто абигенной (мантийной), абигенной с примесью биогенной, биогенной с примесью абигенной и чисто биогенной.

Абигенной является сера большинства магматических горных пород; в некоторых из них она контаминирована биогенной серой осадочных толщ. Сера палингенных гранитов, по-видимому, нацело является биогенной. Абигенная сера характерна также для руд, образовавшихся в местах поступления с больших глубин высокотемпературных эманаций в связи с внедрением интрузивных магм, вулканической активностью или образованием глубинных разломов вне зон проявления магматизма. Месторождения с абигенной серой образуются в широком диапазоне температур—от высокотемпературных до низкотемпературных; контаминация мантийной серы биогенной серой наименее характерна для глубинных высокотемпературных месторождений и месторождений типа медно-молибденовых порфировых руд (месторождений во вторичных кварцитах).

Выводы о мантийной природе серы, основанные на ее изотопном составе, не распространяются на металлы, с которыми она связана в минералах.

Биогенная сера, которая может резко отличаться по изотопному составу от серы абигенной, генерируется в земных условиях, начиная с древнего докембрия. Содержащие ее нагретые нисходящие вадозные растворы участвуют в многообразных процессах формирования гидротермальных (вадозно-гидротермальных) месторождений, особенно многих стратиформных месторождений свинцово-цинковых руд. При сильном охлаждении такие растворы по физико-химической характеристике не отличаются от растворов зоны гипергенеза; их целесообразно именовать вадозными фригидно-гидротермальными. Металлы вадозных растворов в основном происходят из различных горных пород. Их осаждение на дне бассейнов с сероводородсодержащими илами приводит к образованию термально-осадочных сульфидных месторождений; очевидно, вдали от прибрежных частей океана, где органические вещества и бактериальная сульфатредукция с образованием сероводорода почти не проявляются, условия для формирования подобных месторождений неблагоприятны.

Огромное количество серы фиксируется в осадочных породах. Изотопный состав ее минералов, образующихся в разные стадии литогене-

за, неодинаков. Поэтому даже в небольшом объеме осадочной породы могут устанавливаться значительные вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ серы. Ее полная изотопная гомогенизация возможна лишь при специфических условиях метаморфизма или при образовании палингенных магм.

ИГЕМ АН СССР

Поступила 23.1.1979.

Յ. Վ. ԶՈՒԽՐՈՎ

ԳԵՈԲԻՄԻԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԸ ԵՎ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹՅՆՐԻ ՈՒ ԼՆՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐԵՆՐԻ ՄԵՄԲԻ ԻՋՈՏՈՊԱՅԻՆ ԿԱԶՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տարբեր երկրաբանական առաջացումների ծծումբը կարող է լինել զուտ արիոգեն (մանտիայից եկած), արիոգեն՝ բիոգեն ծծմբի խառնուրդով, բիոգեն՝ արիոգեն ծծմբի խառնուրդով և զուտ բիոգեն:

Հրային ապարների մեծամասնության ծծումբն արիոգեն է. դրանցից որոշ մասի մեջ արիոգեն ծծումբը կարող է կոնտամինացվել նստվածքային ապարների բիոգեն ծծմբով: Պալինգեն գրանիտների ծծումբն, ըստ Լրևույթին, լիովին բիոգեն է: Արիոգեն ծծումբը բնորոշ է նաև այնպիսի հանքանյութերի համար, որոնք առաջացել են մեծ խորություններից եկած բարձր ջերմաստիճանային էմանացիաներից՝ կապված ինտրուզիվ հալոցքների, հրաբխային գործունեության կամ մագմատիզմի զարգացման զոնաների հետ շառնչվող խորքային բեկվածքների հետ:

Բիոգեն ծծումբը, որն իր իզոտոպային կազմով կարող է խիստ տարբերվել արիոգենից, առաջանում է երկրային պայմաններում՝ սկսած վաղ մինչքեմբրյան ժամանակաշրջանից: Այդպիսի ծծումբ պարունակող վայրընթաց տաքացած վադող լուծույթները մասնակցում են վադող-հիդրոթերմալ հանքավայրերի առաջացման բազմազան պրոցեսներին. հատկապես մեծ է դրանց դերը կապար-ցինկային շերտաձև (ստրատիֆորմ) հանքավայրերի ձևավորման մեջ: Վադող լուծույթներում առկա մետաղները հիմնականում փոխառնվում են տարբեր լեռնային ապարներից, որոնց միջով ներթափանցում են այդ լուծույթները: Այդ մետաղների նստեցումն ծծմբաջրածնով հարուստ տիղմեր պարունակող ջրավազանների հատակում բերում է թերմալ-նստվածքային սուլֆիդային հանքավայրերի առաջացմանը:

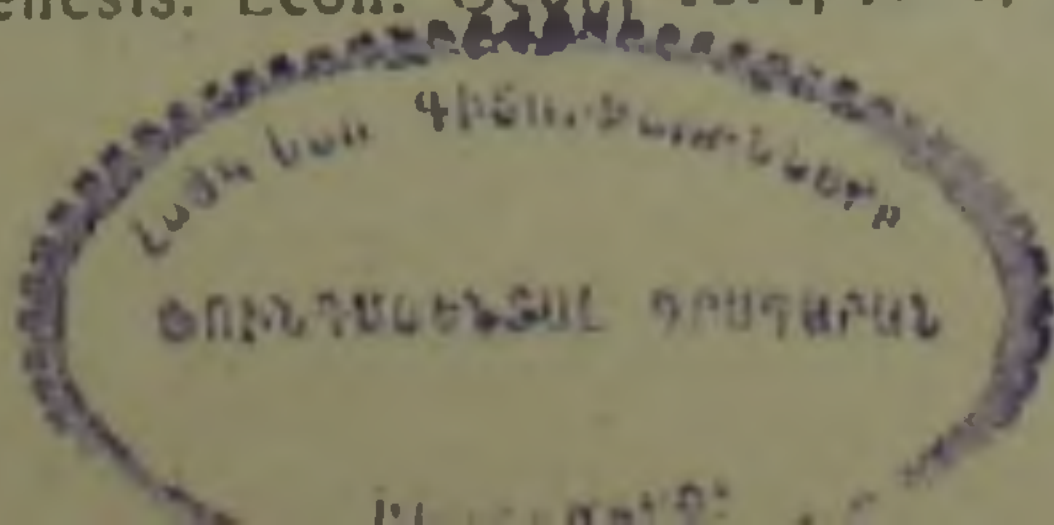
Ծծմբի հսկայական քանակություններ են կուտակվում նստվածքային ապարներում: Լիթոգենեզի տարբեր ստադիաներում առաջացած միներալների իզոտոպային կազմը կարող է խիստ տարբեր լինել: Նստվածքային ապարների ծծմբի իզոտոպային կազմի համահավասարեցումը կարող է տեղի ունենալ միայն մետամորֆիզմի կամ պալինգեն մագմաների առաջացման պայմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Богданов Ю. В., Голубчик М. Н. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Миргалимсайского свинцово-цинкового месторождения. Геол. рудн. местор. № 3, 1971.

2. Буслаев Ф. П., Изумнов С. Н., Ярош П. Я. Вариаии изотопного состава серы и метаморфизм колчеданных месторождений Урала. Геол. рудн. местор. № 4, 1976.
3. Голышев С. И., Падалко Н. Л. Теоретическое изучение распределения изотопов серы в сульфидных минералах. Геохимия, № 11, 1978.
4. Гриненко Л. Н., Конюнова В. А., Гриненко В. А. Изотопный состав серы сульфидов из карбонатитов. Геохимия, № 1, 1970.
5. Гриненко В. А., Гриненко Л. Н. Геохимия изотопов серы. «Наука», М., 1974.
6. Гриненко Л. Н., Пономарев В. Г. О природе сульфидной минерализации Рассохинского рудного поля. Геол. рудн. местор., № 4, 1976.
7. Гриненко Л. Н., Старицына Г. Н., Горяинов И. Н. Особенности медно-никелевой минерализации на северо-востоке Тунгусской синеклизы (по изотопии серы руд и пород). Геохимия, № 11, 1976.
8. Гриненко Л. Н., Уханов А. В. Изотопный состав серы и ее содержание в ксенолитах верхней мантии из кимберлитовой трубки Обнаженная. Геохимия, № 12, 1977.
9. Иваницкий Т. В., Кавиладзе М. Ш., Рубинштейн М. М. Изотопный состав серы свинцово-цинковых месторождений Грузии. Геохимия, № 7, 1975.
10. Изумнов С. А. Экспериментальное изучение изотопного обмена между сульфидной и сульфатной серой в гидротермальном растворе. Геохимия, № 4, 1976.
11. Изумнов С. А., Гриненко В. А., Помер Н. Б. Температурная зависимость коэффициента разделения изотопов серы между сероводородом и растворенным сульфатом в интервале температур 260—400°. Геохимия, № 7, 1977.
12. Изумнов С. А., Перкова Р. И., Чесноков Б. В. Зональное распределение изотопов серы в кристаллах пирита и некоторые особенности формирования сульфидной минерализации Березовского золоторудного месторождения на Урале. Геохимия, № 9, 1977.
13. Коваленкер В. А. Минералогия и геохимия селена и теллура. М., «Наука», 1977.
14. Кузнецова С. Я., Загряжская Г. Д. Изотопный состав серы в пороодообразующих минералах Ловозерского щелочного массива. Геохимия, № 12, 1976.
15. Миронюк Е. П., Голубчина М. Н. Об источниках серы при формировании золото-сульфидных руд Алданского щита. Геол. рудн. местор., № 4, 1978.
16. Нейкур Т. Л., Покровский П. В. Изотопный состав серы сульфидов одного из месторождений горного хрусталя на Южном Урале. Геохимия, № 7, 1974.
17. Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х., Виноградов В. И. Изотопный состав серы ртутных месторождений. Сб. «Изотопы серы и вопросы рудообразования». М., «Наука», 1967.
18. Озерова Н. А., Виноградов В. И., Оболенский А. А., Кандер В. М., Тигунов Л. П. Об источниках серы ртутных и сурьмяных месторождений южной части Сибирской платформы и ее обрамления. Сб. «Проблемы эндогенного рудообразования и металлогении», М., «Наука», 1976.
19. Панов Б. С., Корчемагин В. А., Пилот И. Об изотопном составе серы минералов Донецкого бассейна. Геол. рудн. местор., № 3, 1974.
20. Розанова Е. П. Видовой состав и физиологические особенности. Тезисы докладов V съезда Всесоюзного микробиологического общества. Секция «Экология микроорганизмов». Ереван, 1975.
21. Суворова В. А., Текишев А. С. Экспериментальное изучение равновесного распределения изотопов серы между сульфидами Mo, Zr и Sn, Геохимия, № 11, 1976.
22. Сыромятников Н. Г., Трофимова Л. А., Замятин Н. И. Стабильные изотопы и радиоэлементы как индикаторы рудообразования. Алма-Ата. «Наука», Каз. ССР, 1978.
23. Чухров Ф. В., Ермилова Л. П., Виноградов В. И. Изотопный состав и происхождение серы некоторых молибденовых и вольфрамовых месторождений Центрального Казахстана. Сб. «Изотопы серы и вопросы рудообразования». М., «Наука», 1967.

24. Чухров Ф. В. К вопросу об изотопном фракционировании серы при литогенезе. Литол. и полезн. ископ., № 2, 1970.
25. Чухров Ф. В., Чуриков В. С., Ермилова Л. П., Носик Л. П. О вариациях изотопного состава серы некоторых природных вод. Геохимия, № 3, 1975.
26. Чухров Ф. В., Чуриков В. С., Ермилова Л. П., Носик Л. П. Изотопный состав атмосферной серы и его возможная эволюция в истории Земли. Изв. АН СССР, сер. геол., № 7, 1977.
27. Чухров Ф. В., Ермилова Л. П., Носик Л. П. Новые данные об изотопном составе серы океанических акваторий. Докл. АН СССР, т. 242, № 4, 1978₁.
28. Чухров Ф. В., Ермилова Л. П., Чуриков В. С., Носик Л. П. К фитогеохимии изотопов серы в некоторых регионах. Геохимия, № 7, 1978₂.
29. Шлюкова З. В., Боруцкий Б. Е., Соколова М. Н., Виноградов В. И. Об изотопном составе серы в минералах Хибинского массива нефелиновых сиенитов. Сб. «Изотопы серы и вопросы рудообразования». М., «Наука», 1967.
30. Anger G. Schwefelisotopen—Untersuchungen in Sedimentären Lagerstätten. Vorträge des Internationalen Symposiums "Erdölmicrobiologie". Abh. Deutsch. Akad. Wiss. zu Berlin, 1966, SS. 216—225.
31. Bachinski D. Sulfur isotopic composition of ophiolitic cupriferous formation iron sulfide deposits, Notre Dame Bay, Newfoundland. Econ. Geol., 1977, № 2, pp. 234—257.
32. Beales F. W., Jackson S. A. Pine Point—a stratigraphical approach. The Canad. Mining a. Metall. Bulletin, 1968, v. 61, № 675, pp. 867—878.
33. Brooks A. G., Brown L. E. Sulfur isotopic analysis from Park County, Montana. Econ. Geol., 1966, v. 61, № 3—4, pp. 613—617.
34. Buschendorf F., Nielsen H., Pachelt H., Rieke W. Schwefel—Isotopen Untersuchungen am Pyrit—Sphalerit—Baryt—Layer Meggen/L inne (Deutschland) und an verschiedenen Devon—Evaporiten. Geoch. Cosmoch. Acta, 1963, v. 27, № 5, pp. 501—523.
35. Campbell F. A., Ethier V. G., Krouse H. R., Both R. A. Isotopic composition of sulfur in the Sullivan orebody, British Columbia. Econ. Geol., 1978, v. 73, № 2, pp. 246—268.
36. Chambers L. A., Trudinger Ph. A. A possible boundary condition in bacterial sulfur isotope fractionation. Geoch. Cosmoch. Acta, 1976, v. 40, pp. 1191—1194.
37. Coomer P. G., Robinson B. W. Sulphur and sulphate—oxygen isotopes and the origin of the Silvermines deposits, Ireland. Min. Deposita, 1976, v. 11, № 2, pp. 155—169.
38. Elcombe M. M., Huiston J. R. Calculation of sulphur isotope fractionation between sphalerite and galena using lattice dynamics. Earth a. Planet. Sci. Letters, 1978, v. 28, pp. 172—180.
39. Goodwin A. M., Monster J., Thode H. G. Carbon and sulfur isotope abundances in Archean Iron formations and early Precambrian life. Econ. Geol., 1976, v. 71, № 5, 1965, pp. 870—891.
40. Gross W. H., Thode G. Ore and source of acid intrusives using sulfur isotopes. Econ. Geol., 1965, pp. 576—580.
41. Groves D. I., Binns R. A., Barret F. M., McQueen K. G. Application of sphalerite geobarometry and sulfur isotope geothermometry to ores of the Quemont Mine, Noranda, Quebec. Econ. Geol., 1976, v. 71, № 5, pp. 949—950.
42. Jensen M. L. Sulfur isotopes and hydrothermal mineral deposits. Econ. Geol., 1959, v. 54, № 3, pp. 374—394.
43. Kantor J. Pb—Zn—ores of the West Carpathian Triassic and the distribution of their sulphur isotopes. In "Time—and strata bound ore deposits". Springer—Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1977, pp. 294—304.
44. Lambert I. B., Samo T. The Kuroko and associated ore deposits of Japan: a review of their features and metallogenesis. Econ. Geol., 1974, № 8, pp. 1215—1236.



45. *Lusk J.* Examination of volcanic-exhalative and biogenic origin for sulphur in the stratiform massive sulphide deposits of New Brunswick. *Econ. Geol.*, 1972, v. 67, № 2, pp. 169—183.
46. *Lusk J.* Application of sphalerite geobarometry and sulfur isotope thermometry, to ores of the Quemont Mine, Noranda, Quebec: a reply. *Econ. Geol.*, 1976, v. 71, № 5, pp. 950—951.
47. *Mäkelä M., Vartiainen H.* A study of sulfur isotopes in the Sokli multistage carbonatite (Finland). *Chem. Geology*, 1978, v. 21, № 3—4, pp. 257—265.
48. *McCready R. G. L.* Sulphur isotope fractionation by *Desulfovibrio* and *Desulfotomaculum* species. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1975, v. 39, pp. 1395—1401.
49. *McCready R. G. L.* Biogeochemical implications of inverse sulfur isotope effects during reduction of sulfur compounds by *Clostridium pasteurianum*. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1976, v. 40, pp. 979—981.
50. *Ripley E. M., Ohmoto H.* Mineralogic, sulphur isotope and fluid inclusion studies of the stratabound copper deposits at the Raul mine, Peru. *Econ. Geol.*, 1977, v. 72, № 6, pp. 1017—1041.
51. *Rösler H. J., Pilot J., Gebhardt R.* Schwefelisotopenuntersuchungen an Magmatiten und postmagmatischen Lagerstätten des Erzgebirges und Thüringens. *Bergakademie*, 1966, H. 5, SS. 266—272.
52. *Sakai H.* Sulfur and oxygen isotopic study of barite concretions from danks in the Japan Sea off the Northern Honshu, Japan. *Geoch. Journal (Japan)*, 1971, v. 5, pp. 79—93.
53. *Sakai H., Dickson F. W.* Experimental determination of the rate and equilibrium fractionation factors between sulfate and sulfide in slightly acid solutions at 300°C and 1000 bars. *Earth Planet. Sci. Letters*, 1978, v. 39, pp. 151—161.
54. *Smith J. W., Batts B. D.* The distribution and isotopic composition of sulfur in coal. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1974, v. 38, pp. 121—133.
55. *Smith J. W., Doolan S., McFarlane E. F.* A sulfur isotope geothermometer for the trisulfide system galena, sphalerite, pyrite. *Chem. Geol.*, 1977, v. 19, № 2, pp. 83—90.
56. *Solomon M., Rafter T. A., Jensen M. L.* Isotope studies on the Rosebery, Mount Farrell and Mount Lyell ores, Tasmania. *Mineral. Deposita*, 1969, v. 4, № 2, pp. 172—199.
57. *Thode H. G., Rees C. E.* Sulphur isotope geochemistry and Middle East oil studies. *Endavour*, 1970, v. 29, № 106.
58. *Thode H. G., Cragg C. B., Hulston Y. R., Rees C. E.* Sulfur isotope exchange between sulphur dioxide and hydrogen sulphide. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1971, v. 35, pp. 35—45.
59. *Thole R. H., Robinson B. W.* Isotopic evidence on the origin of the Shamrocke copper mine, Rhodesia. *Min. Deposita*, 1976, v. 11, № 3, pp. 298—310.