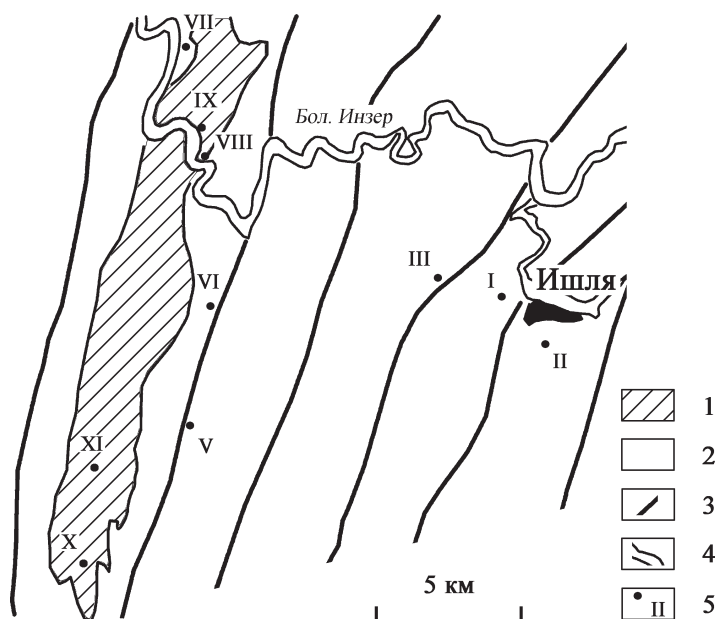


## СУЛЬФИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ НИЖНЕРИФЕЙСКИХ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОГО СКЛОНА ЮЖНОГО УРАЛА

В последние годы в связи с вопросами эволюции атмосферы, гидросферы и биосферы Земли большой интерес у исследователей вызывают изотопно-геохимические характеристики сульфидов из древних архей-протерозойских осадочных отложений [Grassineau et al., 2001; Shen et al., 2002; Hurtgen et al., 2005; Melezhik et al., 2005; Johnston, 2006]. Изотопные соотношения в сульфидах почти не изменяются при постдиагенетических преобразованиях осадочных пород, и поэтому изотопный состав их серы часто привлекают для определения особенностей среды осадконакопления. Вариации  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах из осадочных отложений, как и в сульфатах эвапоритов, отражают геохимический цикл серы [Canfield, Raiswell, 1999; Canfield, 2004; Rickard, Morse, 2005]. В глобальном масштабе круговорот атомов серы в системе материк — океан и изотопный состав сульфидов и сульфатов зависят от планетарных геохимических величин, например, таких как содержание сульфат-иона в Мировом океане и концентрации кислорода в атмосфере Земли [Виноградов, 1980, 2007; Shen et al., 2003; Bekker et al., 2004; Kah et al., 2004; Papineau et al., 2007].

Нами впервые проведено изотопно-геохимическое изучение сульфидной минерализации, встречающейся в нижнерифейских осадочных отложениях Ямантауского антиклинория, расположенного в центральной части Башкирского мегантиклинория. Цель предлагаемой работы — на основе геохимических данных определить условия образования сульфидов в осадочных отложениях нижнего рифея на западном склоне Южного Урала.



### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Среди сульфидов в осадочных породах Ямантауского антиклинория наиболее широко развит пирит, проявления которого в виде мелких рассеянных кристаллов отмечаются по всему разрезу нижнерифейских отложений. Он встречается в песчаниках, известняках и низкоуглеродистых сланцах большеинзерской ( $R_1bi$ ), суранской ( $R_1sr$ ) и юшинской ( $R_1js$ ) свит [Нижний рифей ..., 1989; Маслов и др., 2001]. Иногда в нижнерифейских породах фиксируется присутствие пирротина, халькопирита, галенита и сфалерита [Сергеева, 1988].

Образцы пород с сульфидной минерализацией для изотопно-геохимического изучения были отобраны из естественных обнажений и керна скважин в отложениях большеинзерской и суранской свит (рис. 1). Пирит в них представлен идиоморфными кубическими кристаллами (размером от субмикроскопических до 4 мм), в которых часто отмечаются включения халькопирита. Последний также встречается в виде очень мелких самостоятельных выделений. В одном случае в породах большеинзерской свиты был встречен пирротин.

Геохимическое изучение включало в себя: 1) определение изотопного состава серы пирита и 2) вакуумную декрепитацию пирита и вмещающих его пород. Методика исследований детально описана нами ранее [Мичурин и др., 2004].

Кроме того, в работе используются данные термического и спектрального анализов, выполненных в ИГ УНЦ РАН Т.И. Черниковой и Ф.Р. Валиевой, а также результаты анализа концентраций С, Н и N в пиритах, выполненного в Институте химии УНЦ РАН А.А. Яковлевой.

**Рис. 1.** Схема отбора образцов пород с сульфидной минерализацией из отложений большеинзерской и суранской свит Ямантауского антиклинория. Башкирский мегантиклинорий, Южный Урал

Условные обозначения: 1 — отложения  $R_1bi$ ; 2 — отложения  $R_1sr$ ; 3 — тектонические нарушения; 4 — реки; 5 — обнажения и их номера: I — в 0,7 км на СЗ от д. Ишля; II — карьер в 0,7 км на юг от д. Ишля; III — скв. № 59 (гл. 170 м) в 3,2 км на СЗ от д. Ишля; IV — вдоль автодороги Уфа — Белорецк около д. Бердагулово (на рисунке не показано); V — скв. № 186 (гл. 93,8 и 148 м) в 6,2 км на СВ от д. Бзяк (р-н впадения руч. Михеев Ключ 2-й в р. Суран); VI — вмещающие породы Суранского месторождения флюоритов; VII — правый берег р. Бол. Инзер в районе устья р. Кисканышта; VIII и IX — правый берег р. Бол. Инзер от устья р. Суран до устья руч. Тарашкин ключ; X — 2,1–2,3 км на ЮВ от д. Бзяк; XI — выс. 703,8 в 2,6 км на ССВ от д. Бзяк

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

## Изотопный состав серы

Данные по изотопному составу серы пирита из нижнерифейских осадочных отложений представлены в табл. 1 и на рис. 2. По результатам изотопного анализа видно, что значения  $\delta^{34}\text{S}$  располагаются в большом интервале от 1,7 до 39,0‰ ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}} = 17,7\text{‰}$ ). В пределах отдельных обнажений колебания изотопного состава серы не такие значительные. Они составляют, как правило, первые единицы промилле и иногда достигают 10–15‰.

Характер распределения значений  $\delta^{34}\text{S}$  в пиритах из отложений большеинзерской и суранской

свит в целом сходен. Для обеих свит отмечается практически одинаковый диапазон изотопных значений (преимущественно в интервалах 11–16 и 21–27‰) (рис. 2).

В большинстве случаев (27 из 32 образцов) пирит значительно обогащен тяжелым изотопом серы ( $\delta^{34}\text{S} > 10\text{‰}$ ). При этом отмечается слабая положительная корреляция между содержанием пирита в породах и его изотопным составом. С увеличением концентрации пирита в отложениях  $R_1bi$  и  $R_1sr$  в нем наблюдается максимальное обогащение тяжелым изотопом серы (табл. 1 и рис. 3).

С позиций изотопной геохимии [В.А. Гриненко, Л.Н. Гриненко, 1974; Виноградов, 1980, 2003],

Таблица 1

## Изотопный состав серы пирита в отложениях большеинзерской и суранской свит

стратиграфия	№ обнажения	№ образца	порода	содержание сульфидов в породе, вес %	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰
$R_1sr_5$	I	м251	известняк	1,2	26,6
$R_1sr_3$	II	м115	—«—	0,17	15,7
	III	м244	кварц-карбонат-хлоритовый сланец	—	15,5
$R_1sr_2$	IV	м182	известняк	0,46	4,1
		м185	—«—	0,39	1,7
		м186	глинисто-карбонатный сланец	0,7	12,1
		м189	—	—	11,9
	V	м189/1	—	—	8,4
		в/93,8	кварц-карбонат-хлоритовый сланец	1,9	26,0
$R_1sr_1$	VI	в/148	—	1,3	24,1
		м122а	алевропесчаник	0,52	21,1
	VII	м124	алевролит	0,58	20,5
		м218	глинисто-карбонатный сланец	0,13	15,1
		м219	—	0,14	12,2
		м228	—	0,19	11,6
$R_1bi_3$	VIII	м210	известняк	0,61	25,4
		м211	песчаник	—	27,0
		м213	известняк с терригенной примесью	0,64	26,2
		м213/1	—	0,64	25,4
		м214	—«—	1,8	23,4
		м214/1	—«—	1,8	24,3
		м215	—«—	—	39,0
		м215/1	—«—	—	38,0
$R_1bi_2$	IX	м202	глинистый сланец	—	3,3
		м209	песчаник	0,14	4,9
	X	м548	—«—	1,1	14,4
		м549	—«—	0,69	15,8
		м550	—«—	—	14,8
		м551	—«—	0,77	17,1
		м557	—«—	—	14,5
		м558	—«—	1,15	13,5
	XI	м581	—«—	0,14	13,0

Примечание: Номера обнажений соответствуют рис. 1. Прочерк — нет определений. Содержание сульфидов в породе определялось по обычной методике [Мичурин и др., 2004]

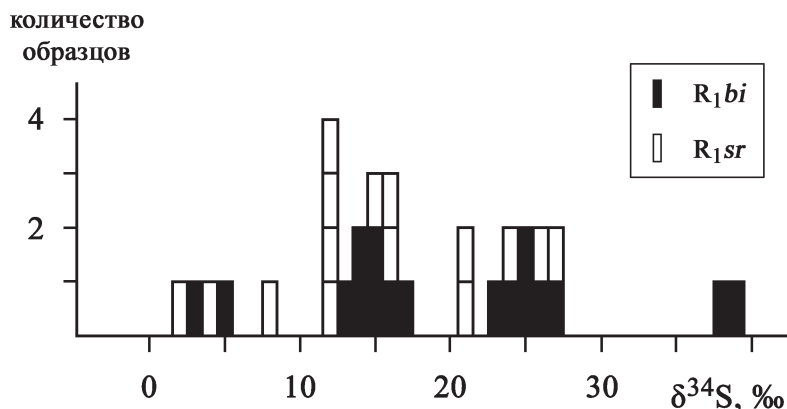


Рис. 2. Гистограмма значений  $\delta^{34}\text{S}$  пиритов в породах большеинзерской и суранской свит

такие величины  $\delta^{34}\text{S}$  в пиритах нижнерифейских осадочных пород Ямантауского антиклинория несомненно свидетельствует о сульфатном источнике серы. Более того, наблюдаемое обогащение тяжелым изотопом  $^{34}\text{S}$ , вероятнее всего, указывает на образование пирита на стадии эпигенеза осадочных отложений [Виноградов, 2003, 2007].

Последнее утверждение требует более детального рассмотрения, и поэтому остановимся на тех принципах, которые положены в основу интерпретации изотопных данных по сере сульфидов из осадочных отложений.

Многочисленными исследованиями показано, что образующиеся в современных морских осадках сульфиды характеризуются большими отрицательными значениями  $\delta^{34}\text{S}$ , приблизительно от  $-40$  до  $-10\text{‰}$  [Brüchert et al., 1995; Kohn et al., 1998; Карначук, 2006]. В разновозрастных (мел – кембрий) раннедиагенетических пиритовых конкрециях также наблюдается избыток легкого изотопа серы  $^{32}\text{S}$  [Бугельский и др., 2003]. Можно считать твердо установленным, что значительное обогащение легким изотопом сульфидов происходит в результате фракционирования при биогенной сульфатредукции на стадии раннего диагенеза осадков [Rickard, Morse, 2005; Карначук, 2006]. В силу термодинамических свойств изотопов легкие молекулы быстрее вступают в реакцию восстановления

сульфатов и поэтому продукт реакции — сероводород — обогащается легким  $^{32}\text{S}$ -изотопом. Следует заметить, что в основном биогенный сероводород возникает и фиксируется в виде сульфида железа на стадии обмена поровых и придонных вод в условиях свободного и «неограниченного» доступа растворенного сульфат-иона [Виноградов и др., 2006]. После заглубления осадка и изоляции поровых вод содержание в них сульфата становится очень низким и его восстановление уже практически не влияет на общий облегченный изотопный состав сульфидной серы [Карначук, 2006; Виноградов, 2007].

Образование изотопно утяжеленных сульфидов (избыток  $^{34}\text{S}$ -изотопа) обычно всеми исследователями связывается с эффектом истощения, которое описывается известным уравнением Релея. Этот случай предполагает, что идет постепенное восстановление некоторого ограниченного объема сульфата. Поскольку в сероводород уходит преимущественно легкий изотоп серы, в оставшемся сульфате накапливается тяжелый  $^{34}\text{S}$ -изотоп. В результате на каждой последующей ступени реакции выделяется все более тяжелый по изотопному составу сероводород. После восстановления 65% от общего количества сульфата сера образующегося  $\text{H}_2\text{S}$  становится уже изотопно тяжелее, чем в исходном сульфате [Виноградов, 2003]. Эффект истощения называют еще восстановлением при ограниченном запасе сульфата [Виноградов и др., 2006].

Важно подчеркнуть, что процесс образования сероводорода и сульфидов с избытком тяжелого  $^{34}\text{S}$ -изотопа наиболее широко проявлен при восстановлении сульфатов эвапоритов [Виноградов, 1980, 2007]. Их восстановление протекает на стадии эпигенеза при низких температурах с участием бактерий или абиогенно в результате термохимических реакций [Goldstein, Aizenshtat, 1994].

На рис. 4 показана схема фиксации изотопных характеристик в сульфидах и сульфатах на стадиях диагенеза и эпигенеза [Виноградов, 2007]. Область значений  $\delta^{34}\text{S}$  от  $+14$  до  $+22\text{‰}$  (на рис. 4 заштри-

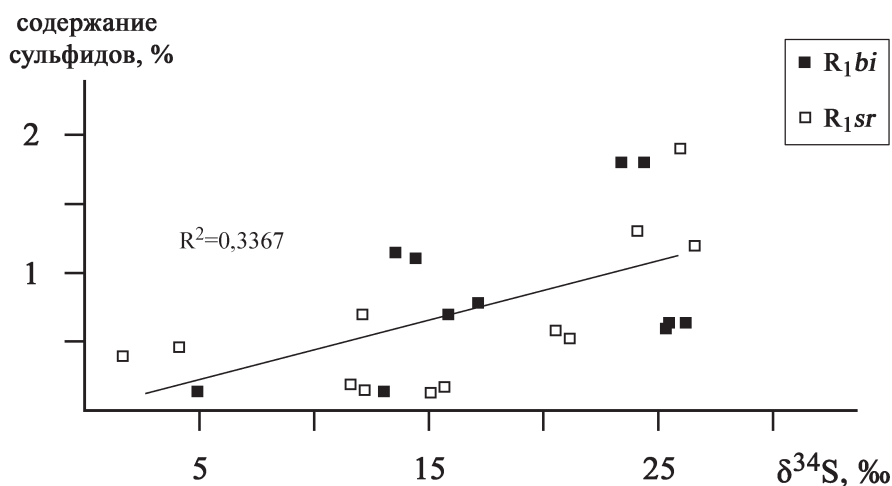


Рис. 3. Связь изотопного состава серы пирита с его содержанием в породах большеинзерской и суранской свит

хованная область) показывает начальные изотопные отношения в некоторых сульфатных отложениях мезопротерозоя и предположительно отражает изотопный состав морского растворенного сульфата того времени [Strauss, Schieber, 1990; Широбоква, 1992; Горожанин и др., 2006]. Сульфидная сера с избытком легкого  $^{32}\text{S}$ -изотопа образуется при раннедиагенетической сульфатредукции морского растворенного сульфата, а эпигенетические процессы восстановления сульфатных отложений приводят к образованию сульфидов и сульфатов со значительным обогащением тяжелого изотопа  $^{34}\text{S}$  (рис. 4). Изотопный состав серы сульфидов на стадии эпигенеза показан прерывистой полосой, чтобы подчеркнуть относительно небольшие его вариации в пределах конкретных объектов [Виноградов, 2007].

На основании изложенного подхода к интерпретации изотопных данных по сере сульфидов можно утверждать, что сульфиды в нижнерифейских осадочных породах Ямантауского антиклинория образовались в результате восстановления сульфатных минералов на стадии эпигенеза [Мичурин, Шарипова, 2006]. Об этом свидетельствует значительное обогащение  $^{34}\text{S}$ -изотопом пиритов из пород суранской и большеинзерской свит и отсутствие в них отрицательных значений  $\delta^{34}\text{S}$ , которые характерны, как показано выше, для раннедиагенетических сульфидов. Дополнительными аргументами являются также: 1) зависимость изотопного состава серы пирита от его содержания в нижнерифейских породах, которая указывает, по-видимому, на восстановление ограниченного запаса сульфатов; 2) относительно невысокий разброс значений  $\delta^{34}\text{S}$  в пределах конкретных разрезов, характерный для эпигенетических сульфидов; 3) свидетельства наличия сульфатных отложений в нижнерифейских породах Башкирского мегантиклинория [Широбоква, 1992; Крупенин, Прохаска, 2005].

Как известно, сульфаты в осадочных отложениях очень легко растворяются в результате подземной денудации [Виноградов, 2003]. В пределах западного склона Южного Урала в настоящее время не известны находки гипсо-ангидритовых прослоев в отложениях нижнего рифея. Однако западнее Башкирского мегантиклинория, в Волго-Уральской области (Камско-Бельский авлакоген), отмечается постоянная «зараженность» ангидритом мощной 3,5-километровой толщи нижнего рифея [Горожанин и др., 2006]. Территория Волго-Уральской области и Башкирского мегантиклинория в раннерифейское время представляла собой единый седиментационный бассейн [Пучков, 2000]. Поэтому не удивительно, что для нижнерифейских пород Башкирского мегантиклинория устанавливается целый ряд литологических и геохимических признаков бывшего наличия в них сульфатных отложений [Крупенин, Прохаска, 2005; Горожанин, Мичурин, 2006; Анфимов, 2007].

Интересно отметить, что в нижнерифейских отложениях Камско-Бельского авлакогена наблюдается образование пирита в результате восстановления сульфатных минералов. Здесь макроскопически виден рост пирита по ангидриту, и изотопный состав серы пирита при этом достигает  $+20\text{‰}$  [Горожанин и др., 2006; Мичурин, Шарипова, 2006]. В среднерифейских отложениях Башкирского мегантиклинория пирит, пространственно тяготеющий к гипсовым прожилкам в породах авзянской свиты, по нашим данным, также обладает положительными значениями  $\delta^{34}\text{S}$  ( $+1,1$  и  $+16,7\text{‰}$ ). Это явно указывает на его эпигенетическое происхождение, связанное с восстановлением сульфатных отложений.

Таким образом, из данных изотопного анализа следует, что в отложениях нижнего рифея Ямантауского антиклинория сульфидообразование происходило в результате сульфатредукции на стадии эпигенеза. Другими словами, наиболее вероятно, что пирит образовался не в результате восстановления

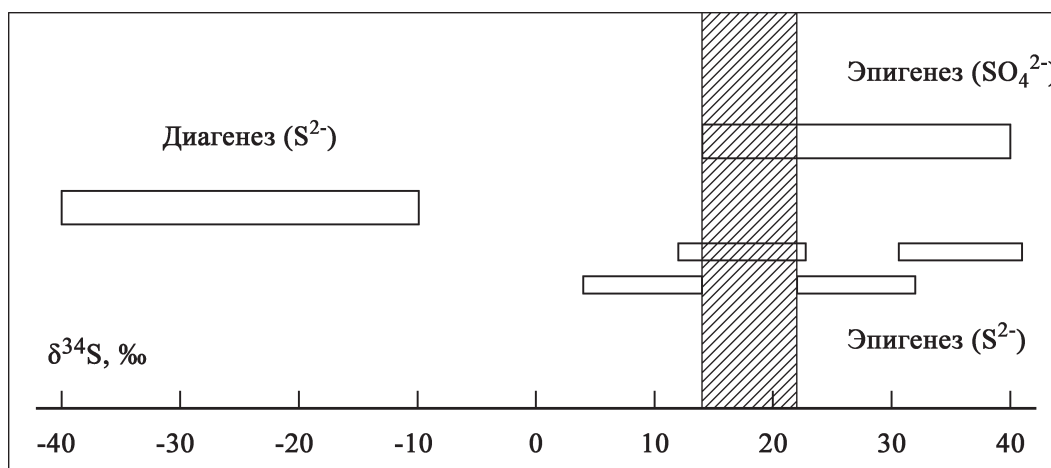


Рис. 4. Схема изотопных отношений серы в диагенетических и эпигенетических сульфидах и сульфатах осадочных пород (по В.И. Виноградову [2007], с изменениями; пояснения в тексте)

морского растворенного сульфат-иона, а при сульфатредукции уже осадченных и захороненных в осадках сульфатных минералов. Приводимые ниже данные декрепитации пирита из пород  $R_1bi$  и  $R_1sr$  и анализ содержания в нем микроэлементов хорошо согласуются с этим выводом.

### Декрепитация

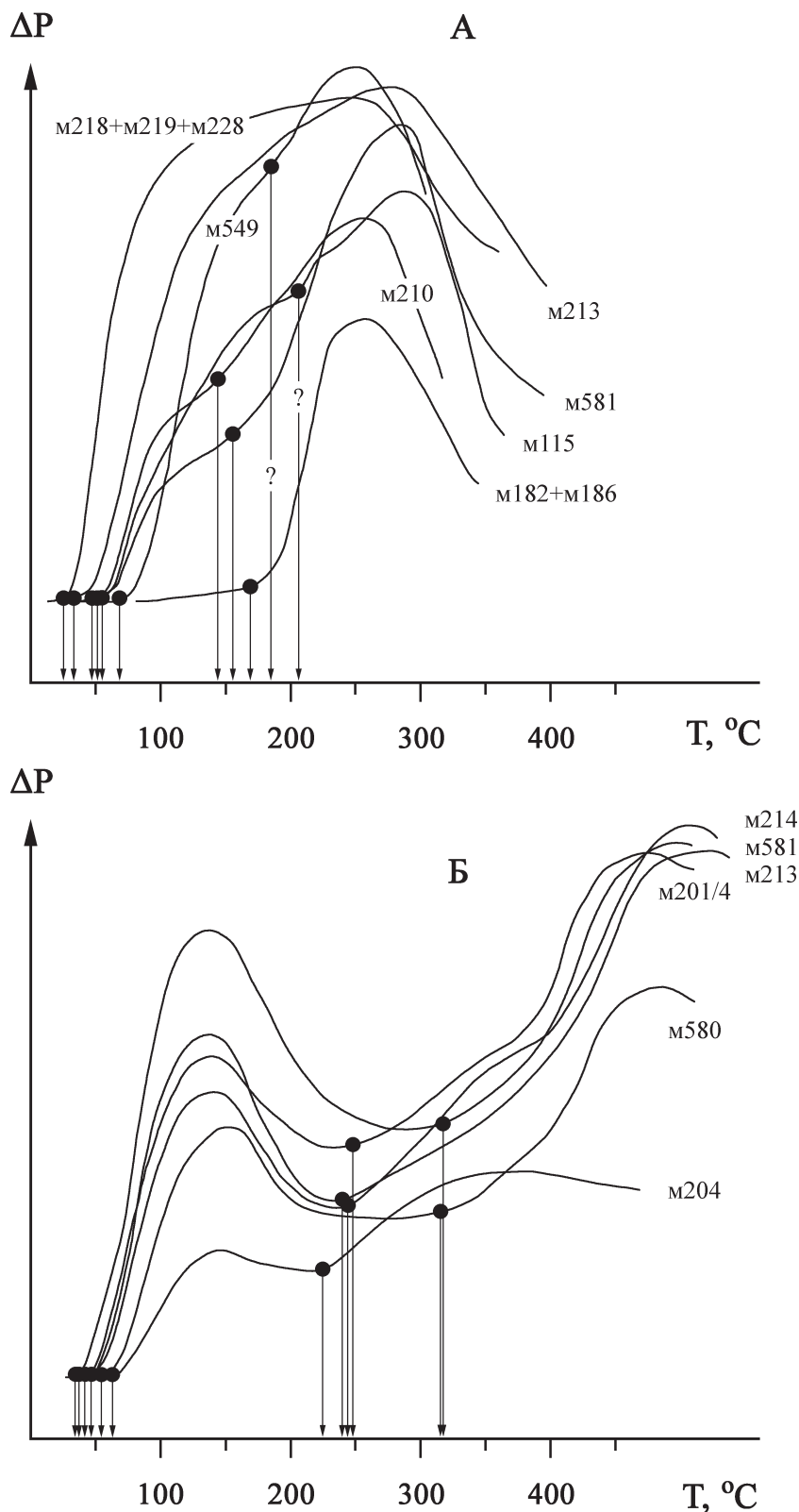
Результаты вакуумной декрепитации пирита и вмещающих его пород в графическом виде представлены на рис. 5.

Декрепитация песчаников, известняков и глинистых сланцев большеинзерской свиты показывает следующие температурные интервалы интенсивного газовыделения: 40–130, 230–450 и > 500°C (рис. 5 Б). С целью расшифровки природы этого газовыделения был применен прием, заключающийся в сравнении данных декрепитации пород и результатов их термического анализа. Подобный метод хорошо зарекомендовал себя при выявлении пиков «аномальной» декрепитации, не связанной с газовыделением из флюидных включений, а происходящей вследствие различных термохимических превращений минералов при их нагреве [Мичурин и др., 2004].

По данным термического анализа в породах  $R_1bi$  (рис. 1, обозначения VIII, IX и XI) эффекты проявляются при 60, 470, 570 и свыше 600°C. В глинистых сланцах слабые эффекты были отмечены еще при температуре 180°C.

Установленные эффекты в породах большеинзерской свиты безусловно связаны с различными

термохимическими реакциями: дегидратацией, разложением (диссоциацией) и/или полиморфными превращениями минералов. Термические эффекты в породах при температурах 60 и свыше 470°C, по всей вероятности, ответственны и за интенсивное газовыделение при их нагреве в вакууме в интервалах 40–130 и > 500°C, то есть за так называемую



**Рис. 5. Графики декрепитации пирита (А) и вмещающих его пород (Б)**

Примечание. Декрепитация пород при температуре > 500°C на графике Б не показана. Масштаб по оси Y на графиках А и Б не совпадает между собой. Точками и стрелками на графиках показаны начальные температуры массовой декрепитации, при которой скорость изменения давления сильно возрастает [Г.Б. Наумов, В.Б. Наумов, 1980]. Цифрами указаны номера образцов из следующих обозначений (согласно рис. 1): m115 — II; m182, m186 — IV; m218, m219, m228 — VII; m210, m213, m214 — VIII; m201/4, m204 — IX; m549 — X; m580, m581 — XI. Образцы m182 + m186 и m218 + m219 + m228 — групповые пробы

[Пашков, 1980] аномальную декрепитацию. Об этом свидетельствует хорошее совпадение температур термохимических трансформаций минералов в породах с их температурами вакуумной декрепитации.

С другой стороны, результаты термического анализа не позволяют связывать декрептоактивность при 230–450°C с различными химическими реакциями в породах, поскольку в песчаниках и известняках при этих температурах не были отмечены термоэффекты. Вполне вероятно, что в этом температурном интервале декрепитация происходит из-за разрушения флюидных включений. Образование последних, по-видимому, следует рассматривать как возможный результат ката- и метагенетических преобразований нижнерифейских осадочных отложений. Это предположение согласуется с расчетными оценками температуры при ката- и метагенезе для низов рифейского разреза Башкирского мегантиклинория, которая могла достигать 280–290°C [Анфимов, 1997]. Кроме того, наши результаты по температурам декрепитации пород неплохо совпадают с термобарогеохимическими данными, полученным в последнее время по различным типам кварца в рифейских отложениях Авзяно-Белорецкого района [Кобзарева, 2007]. В кварце альпийских жил  $R_1bi-R_{1js}$ , несущем информацию о степени катагенетических преобразований вмещающих его пород, температура гомогенизации составляет 200–220°C, а декрепитация происходит в интервале 200–460°C [Кобзарева, 2007].

Таким образом, результаты декрепитации позволяют говорить о том, что в породах большеинзерской свиты присутствуют флюидные включения, образование которых, наиболее вероятно, связано с процессами ката- и метагенетических преобразований нижнерифейских осадочных отложений при температурах порядка 200–300°C. Кроме того, в этих породах при их нагреве в вакууме происходит аномальная декрепитация в температурных интервалах 40–130 и больше 500°C, связанная с различными термохимическими трансформациями минералов.

Результаты по газовой выделению в вакууме пирита из пород большеинзерской и суранской свит показывают, что начальные точки его интенсивной декрепитации располагаются в двух интервалах: 40–70 и 140–200°C (рис. 5 А), причем декрептоактивность пирита во втором температурном интервале не совсем четко выражена. В большинстве случаев при 140–200°C наблюдается постепенное плавное усиление предыдущего низкотемпературного пика газовой выделения. Иногда второй пик на декрептобарограммах совсем отсутствует, и только в одном случае он хорошо проявлен (рис. 5 А, групповая проба м182 + м186). В целом, однако, можно говорить, что декрепитация пирита из нижнерифейских осадочных пород имеет однотипный характер.

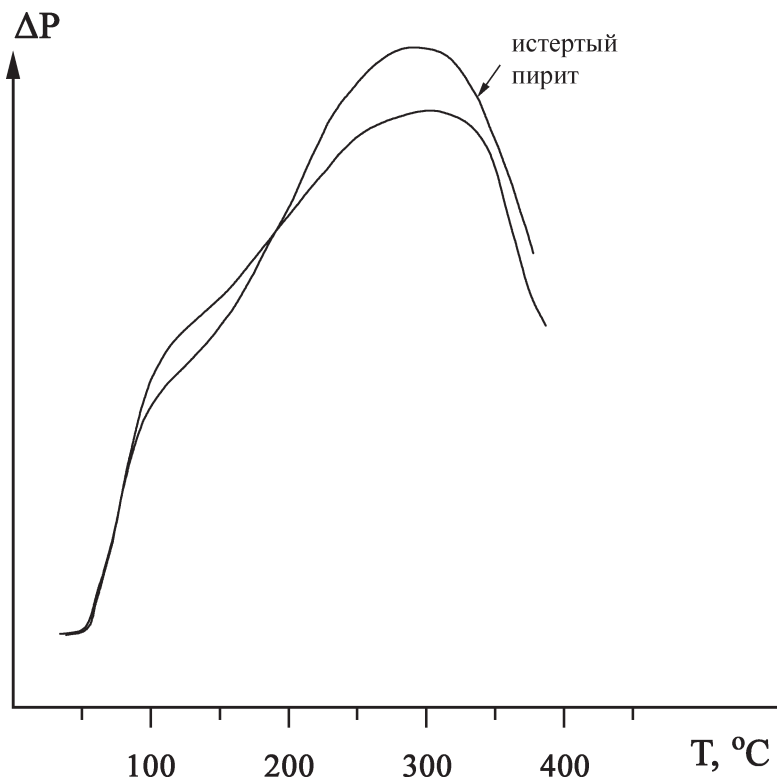
Сравнение декрепитационных графиков пирита и вмещающих его пород показывает, что они схожи между собой в низкотемпературной области при 40–130°C и различаются при более высоких температурах. Обращает на себя внимание противоположное поведение декрепитации пирита и вмещающих его пород при 230–320°C. В пиритах при этих температурах газовой выделение резко уменьшается, тогда как во вмещающих породах начинается интенсивный рост давления (рис. 5).

Как отмечалось выше, в породах при низких температурах (40–130°C) происходит аномальная декрепитация, не связанная с разрушением флюидных включений. Совпадение в этой области температур декрепитации пирита и вмещающих его пород позволяет предполагать подобную природу газовой выделения и в пиритах. Для проверки этого предположения был применен стандартный метод сравнения интенсивности декрепитации из раздробленной (0,5–0,25 мм) и истертой (~0,001–0,005 мм) фракций одного и того же образца [Наумов и др., 1983; Бобохов, Бобохова, 1990]. Оказалось, что их декрепитационные графики имеют практически одинаковый характер (рис. 6). Если бы газовой выделение в пирите было связано со вскрытием флюидных включений, то истирание пирита привело бы к механическому уничтожению значительной их части и резкому снижению декрептоактивности [Бобохов, Бобохова, 1990; Мичурин и др., 2004]. Однако, как видно из рис. 6, этого не наблюдается. Более того, высота декрепитационной кривой истертого пирита по сравнению с раздробленным даже несколько выше, указывая на несколько большую интенсивность газовой выделения.

Отметим еще одно обстоятельство. Общее количество газа, выделяемое из пирита при его нагреве в вакууме, аномально высокое и существенно превышает флюидонасыщенность, которая обычно устанавливается, например, для гидротермальных сульфидов [Кучер и др., 1975; Черкашин, 2007]. Приблизительные оценки, основанные на интенсивности декрепитации пирита из пород большеинзерской и суранской свит, показывают, что его газовой выделение составляет 700–5900 мкл/г (в среднем 3400 мкл/г). Такие значения в 50–100 раз превышают флюидонасыщенность вмещающих пород  $R_1bi$ , которая находится на уровне 30–130 мкл/г, или, например, почти на порядок больше газовой выделения из кварца альпийских жил рифейских отложений, флюидонасыщенность которого составляет 200–600 мкл/г [Кобзарева, 2007].

Таким образом, перечисленные особенности декрепитации пирита из изученных пород явно указывают на то, что природа его газовой выделения не связана со вскрытием флюидных включений, а происходит из-за разложения каких-либо примесей. Представляется, что такой примесью может быть органическое вещество, поскольку в осадочно-

Рис. 6. Графики декрепитации раздробленно-го и истертого образца пирита м550



диагенетических пиритах нередко обнаруживается  $C_{орг}$  в количестве до первых процентов [Vajrai et al., 2001; Чернышов, Молотков, 2004; Черкашин, 2007]. Кроме того, органическое вещество уже при очень низких температурах ( $< 100^{\circ}C$ ) может разлагаться с выделением ощутимого количества газа. Расчет, основанный на данных Э.С. Александровой с соавторами [1980], показывает, что термическая деструкция 3–4 мг органического вещества (то есть всего 0,3–0,4% в пересчете на 1 г навески, обычно используемой при декрепитации) может давать около 1000 мкл/г газа.

Здесь же отметим, что, согласно геологическим наблюдениям, в рифейских осадочных породах на Южном Урале пирит часто тяготеет к прослоям, обогащенным углеродистым веществом [Рыкус и др., 1993; Грановская, Шефер, 2001; Маслов и др., 2001; Мичурин и др., 2004]. В разрезе большеинзерской свиты описываются маломощные (3–5 мм) углеродисто-глинистые слои, в которых обычно встречаются обильные кристаллы пирита [Нижний рифей ..., 1989]. Для низкоуглеродистых глинистых сланцев миньякской подсвиты суранской свиты типично большое количество послойных выделений пирита [Маслов и др., 2001]. Микропетрографическими наблюдениями в рифейских отложениях Кужинского комплекса установлено присутствие тонкой вкрапленности пирита в глинистом цементе с микровключениями углеродистого вещества [Грановская, Шефер, 2001]. Здесь же отмечается приуроченность катагенетического пирита кубической формы к контактам глинистых (углеродисто-глинистых) сланцев и алевролитов.

В пиритах и вмещающих их породах большеинзерской свиты нами различными методами были выполнены определения содержаний в них углерода, водорода и азота. Как видно из табл. 2, в пиритах устанавливаются довольно высокие концентрации углерода (0,58–2,05%) и водорода (0–0,54%), следы азота, либо его отсутствие. Сравнение содержаний С и Н в песчаниках  $R_1bi$  в зависимости от концентрации сульфидов также указывает на их связь, поскольку при удалении сульфидов из породы в ней уменьшается и содержание углерода (табл. 2).

Данные анализа концентраций С, Н и N в пирите из пород  $R_1bi$  и особенности его декрепитации, по нашему мнению, достаточно определенно указывают на наличие в нем органического вещества.

Таким образом, на основании приведенных материалов можно говорить о том, что в пирите из

Таблица 2

Концентрации С, Н и N (в %) в пиритах и вмещающих породах большеинзерской свиты

№ образца	Характеристика образца	Метод определения*	Углерод	Водород	Азот
м210	пирит	1	1,58	–	–
м550	пирит	1	0,58	0,48	следы
		2	0,62	0,54	–
м551	пирит	1	0,72	0,34	–
	песчаник с сульфидами	1 и 2	0,87	0,41	–
	песчаник без сульфидов**	1 и 2	0,58	0,39	–
м581	пирит	1	2,05	–	–

Примечание. \*Методы: № 1 — сжигание в полузакнутой зоне в быстром токе кислорода; № 2 — определение на С,Н,N,S-анализаторе EA–3000. Точность анализов  $\pm 0,3\%$ . \*\*От сульфидов освобождались при помощи разделения фракции 0,5–0,25 мм в бромформе с последующей отмывкой ацетоном и спиртом.

пород большеинзерской и суранской свит не наблюдается вскрытия флюидных включений, а происходящее при его декрепитации газовыделение связано с разложением примесных компонентов, представленных органическим веществом. Эти особенности позволяют в определенной мере оценить условия и время сульфидообразования. Отсутствие флюидных включений в пиритах  $R_1bi$  и  $R_1sr$  (особенно относительно высокотемпературных включений (230–320°C), которые устанавливаются в нижнерифейских породах и образовались в них, как мы предполагаем, в процессе ката- и метазенеза), а также наличие легко разлагающихся при низкой температуре примесей свидетельствует о том, что пирит в этих породах образовался при эпигенезе в условиях низких температур, по всей видимости, ниже 50°C. Действительно, если бы раннедиагенетический пирит перекристаллизовывался при ката- и метазенезе, то его декрепитационные характеристики должны были бы, по крайней мере, приближаться к таковым для нижнерифейских пород. На самом деле мы наблюдаем совершенно противоположную картину, которая свидетельствует, что пирит не проходил стадию относительно высокотемпературного преобразования пород, а образовался в них позже, при низких температурах.

**Элементы – примеси**

Концентрации элементов – примесей определялись по монофракциям пирита спектральным анализом (табл. 3). С точки зрения происхождения пирита, наибольший интерес представляют данные о концентрациях в нем кобальта и никеля, отношение которых, как известно, является геохимическим индикатором условий его образования и рассматривается как инструмент в решении некоторых проблем рудогенеза [Bralia et al., 1979; Типоморфизм минералов, 1989; Юргенсон, 2003].

Раннедиагенетический фрамбоидальный и конкреционный пирит в современных океанических осадках [Kohn et al., 1998] и в разновозрастных осадочных отложениях Русской платформы [Бугельский и др., 2003] характеризуется относительно стабильным Co/Ni отношением, не превышающим ~0,1 (рис. 7). На месторождениях осадочного генезиса это отношение составляет около 0,7 и увеличивается в пиритах гидротермального (1,5), метаморфогенного (5,0) и контактово-метасоматического (7,7) образования [Типоморфизм минералов, 1989]. По поводу источника кобальта и никеля в пиритах единого мнения нет, однако большинство исследователей микроэлементный состав пиритов связывает с составом вмещающих пород и спецификой

Таблица 3

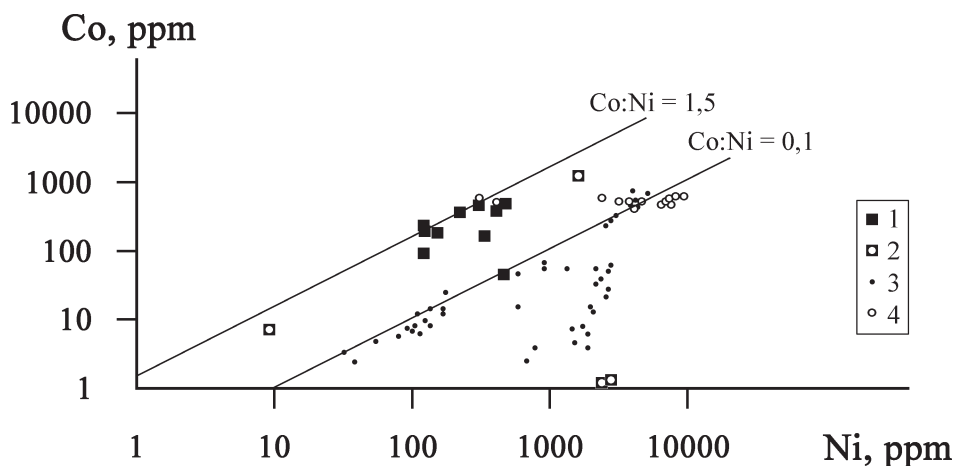
**Содержание элементов – примесей (ppm) в пиритах из отложений большеинзерской и суранской свит**

стратиграфия	№ обнажения	№ образца	Cu	Zn	Pb	Co	Ni
$R_1sr_1$	VII	м218	2000	1000	200	40	460
$R_1bi_3$	VIII	м210	300	100	40	160	150
		м210/1	330	сл	40	320	220
		м211	470	сл	20	410	300
		м213	200	100	20	80	120
		м213/1	800	сл	20	310	400
		м214	200	100	30	140	340
		м214/1	400	сл	30	430	470
$R_1bi_2$	X	м548	30	120	сл	170	120
		м558	30	110	сл	200	120

Примечание: Номера обнажений соответствуют рис. 1. Среди элементов – примесей определялся As, который не был обнаружен.

**Рис. 7. Распределение Co и Ni в различных пиритах**

1 — из пород большеинзерской и суранской свит; 2–3 — из пород Воронежской антеклизы: 2 — протерозойского и 3 — раннемелового – девонского возраста [Бугельский и др., 2003]; 4 — в современных океанических осадках [Kohn et al., 1998]





различных геохимических процессов [Бугельский и др., 2003].

Результаты проведенного нами литогеохимического изучения отложений большеинзерской свиты (стратотипический разрез по р. Бол. Инзер, 95 спектральных анализов) показали, что  $Co/Ni$  отношение в этих породах колеблется в пределах 0,2–1,0. Отметим при этом, что в различных типах пород рифея содержания кобальта всегда меньше концентраций никеля и их отношение находится на уровне 0,2–0,35 [Анфимов, 1997].

В пиритах из осадочных пород большеинзерской и суранской свит кобальт-никелевое соотношение, как правило, не превышает 1,5 и в среднем составляет 0,8 (табл. 3 и рис. 7). Как видно, распределение этих микроэлементов в пиритах в целом не сильно отличается от их содержаний в нижнерифейских осадочных породах. С другой стороны, оно гораздо больше, чем обычно устанавливается в раннедиагенетических минералах, и сравнимо с отношением в гидротермальных пиритах. На этом основании, видимо, можно говорить, что данные по распределению  $Co$  и  $Ni$  в пиритах из отложений  $R_1bi$  и  $R_1sr$  свидетельствуют в пользу их образования не на стадии раннего диагенеза, а на более поздних этапах преобразования пород.

Заканчивая рассмотрение результатов по изотопному составу серы, декрепитации и микроэлементному составу пиритов, следует отметить, что независимо от их приуроченности к различным стратиграфическим уровням большеинзерской и суранской свит, они повсеместно характеризуются очень близкими изотопно-геохимическими особенностями. По нашему мнению, само по себе отсутствие зависимости от стратиграфического положения и литологического состава пород уже можно рассматривать в пользу того, что образование пирита в отложениях большеинзерской и суранской свит нижнего рифея связано с единым эпигенетическим процессом. Результаты изотопно-геохимического изучения показывают, что таким процессом являлась низкотемпературная бактериальная сульфатредукция на стадии эпигенеза нижнерифейских осадочных отложений западного склона Южного Урала.

### Изотопный состав серы сульфидов в докембрийских отложениях и эволюция атмосферы и гидросферы Земли

В последнее время по сульфидам из древних архей-протерозойских отложений получено много новых изотопно-геохимических данных [Melezhik et al., 1998; Lyons et al., 2000; Grassineau et al., 2001; Shen et al., 2002, 2003; Бугельский и др., 2003; Bekker et al., 2004; Hurtgen et al., 2005; Johnston et al., 2006; Rapineau et al., 2007]. В табл. 4 сведены результаты по изотопному составу серы сульфидов из осадочных отложений некоторых формаций мезопротерозоя различных регионов мира. По приведенным результатам хорошо заметны общие особенности в распределении изотопов серы в сульфидах.

Во-первых, осадочные формации мезопротерозоя в целом характеризуются очень широкими вариациями значений  $\delta^{34}S_{\text{сульфид}}$ , достигающими 45–70‰. Во-вторых, в сульфидах отмечается преимущественное обогащение тяжелым  $^{34}S$  изотопом и смещение средних значений изотопного состава серы в положительную сторону. В-третьих, отрицательные значения  $\delta^{34}S_{\text{сульфид}}$  встречаются на всем протяжении мезопротерозоя. И, наконец, в отдельных случаях устанавливается относительно однородный и утяжеленный изотопный состав серы сульфидов со значениями  $\delta^{34}S + 18...+28‰$  и небольшим разбросом в пределах нескольких промилле.

Следует отметить, что общая картина распределения изотопов серы в сульфидах из более древних осадочных отложений с возрастом  $\sim 1,7–3,5$  млрд. лет *принципиально* не отличается от изотопных вариаций в породах мезопротерозоя. В архей-палеопротерозойских отложениях также наблюдаются широкие вариации значений  $\delta^{34}S_{\text{сульфид}}$ , преимущественное обогащение тяжелым изотопом и наличие больших отрицательных величин  $\delta^{34}S$  (рис. 8).

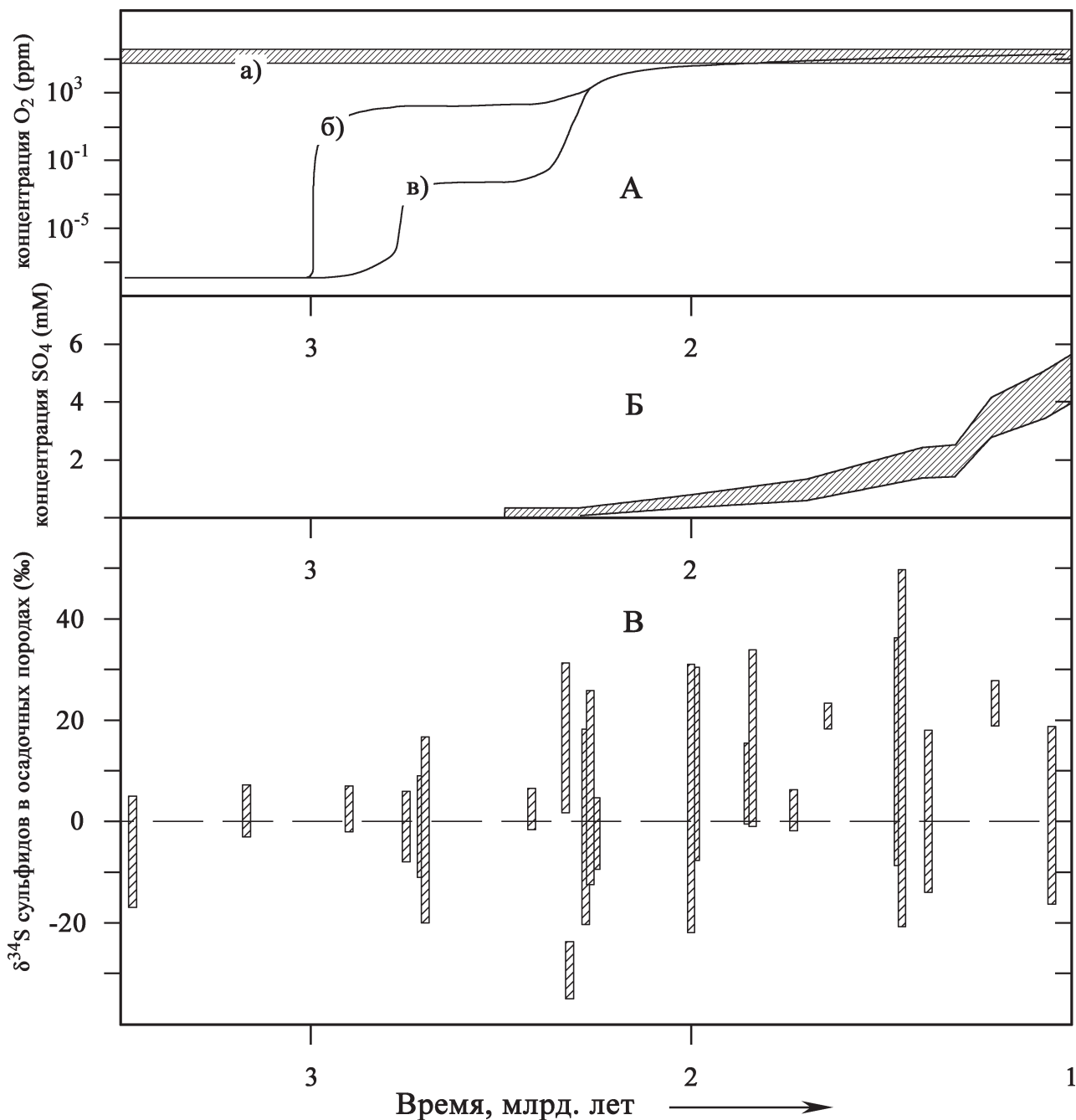
Анализ данных по изотопному составу серы сульфидов на протяжении геологической истории Земли показывает [Canfield, Raiswell, 1999], что максимальные вариации значений  $\delta^{34}S_{\text{сульфид}}$  со сдвигом в сторону обогащения легким  $^{32}S$  изотопом наблюдаются в фанерозое. Такие вариации объясняются интенсивной биологической активностью

Таблица 4

### Вариации $\delta^{34}S$ в сульфидах из осадочных отложений некоторых формаций мезопротерозоя

Формация	Возраст, млн. лет	Вариации значений $\delta^{34}S$ , ‰	Кол-во определений	$\delta^{34}S_{\text{ср}}$ , ‰
Grenville, США	1050	–16,4...+18,8	67	+4,7
Shicaohe Formation, Китай	1150–1250	+18,9...+27,9	7	–
Newland Formation, США	1350–1400	–14,0...+18,1	18	–0,3
Lower Belt Supergroup, США	1440–1470	–8,7...+36,3	41	+7,6
Roper Group, Австралия	1400–1500	–20,7...+49,7	111	–
Reward Formation, Австралия	1640	+18,2...+23,4	10	+21,8

Примечание: данные приводятся по [Strauss, Schieber, 1990; Lyons et al., 2000; Shen et al., 2002, 2003].



**Рис. 8. А — изменение концентрации кислорода в атмосфере Земли; Б — изменение содержания сульфат-иона в Мировом океане; В — пределы вариаций значений  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах из осадочных отложений на протяжении геологической истории Земли 3,5–1 млрд. лет**

Примечание. Изменение концентраций  $\text{O}_2$  в атмосфере Земли приводится по [Frimmel, 2005]: а) — модель «постоянного» уровня  $\text{O}_2$  [Ohmoto, 2004], б) и в) — «эволюционные» модели увеличения концентраций  $\text{O}_2$  [Kasting, 2001; Pavlov et al., 2001; Holland, 2002]. Изменение концентраций сульфат-иона в Мировом океане приводится по [Kah et al., 2004]. Пределы вариаций значений  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах из осадочных отложений (заштрихованные области на диаграмме В) взяты из [Белевцев и др., 1987; Strauss, Schieber, 1990; Lyons et al., 2000; Grassineau et al., 2001; Shen et al., 2002, 2003; Bekker et al., 2004; Shen, Buick, 2004; Papineau et al., 2005; Johnston et al., 2006; Papineau et al., 2007]

в фанерозойское время и схожими с современными уровнями содержания кислорода в атмосфере и сульфат-иона в Мировом океане [Canfield, Raiswell, 1999; Бугельский и др., 2003; Canfield, 2004].

Применительно к докембрийским осадочным отложениям считают, что сульфиды с отрицательными значениями  $\delta^{34}\text{S}$  свидетельствуют об относи-

тельно высоких концентрациях  $\text{O}_2$  в атмосфере и  $\text{SO}_4^{2-}$  в гидросфере Земли и о развитии органической жизни в это время [Grassineau et al., 2001; Bekker et al., 2004; Shen, Buick, 2004]. Кроме того, полагают, что избыток легкого  $^{32}\text{S}$ -изотопа в сульфидах может указывать на их образование в условиях «открытого» моря [Strauss, Schieber, 1990; Lyons et al., 2000],

а большие вариации в изотопном составе серы типичны для нормально морских условий [Shen et al., 2002].

При интерпретации положительных значений  $\delta^{34}\text{S}$  в докембрийских отложениях всеми исследователями в качестве исходного тезиса принимается, что образование сульфидов с избытком  $^{34}\text{S}$ -изотопа связано с Релеевским исчерпанием при восстановлении ограниченного запаса сульфатов или с термохимическим восстановлением сульфатов эвапоритов. При этом «ограниченный» запас сульфатов многими исследователями прямо ассоциируется с низкими концентрациями сульфат-иона в Мировом океане.

Эксперименты и теоретические расчеты степени изотопного фракционирования при низких концентрациях сульфат-иона показывают, что при содержании  $\text{SO}_4^{2-}$  от 50 до 300  $\mu\text{M}$  изотопное разделение существенно уменьшается [Habicht et al., 2005]. На основании модельных расчетов концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  в архейском океане принимается меньше 200  $\mu\text{M}$  [Habicht et al., 2002]. Для протерозоя расчеты показывают постепенное повышение содержания сульфат-иона в океане с  $\sim 0,5$  до более 10 mM [Kah et al., 2004]. Для сравнения отметим, что современная концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  в океанической воде приблизительно составляет 28 mM [Canfield, 2004].

На рис. 8 сведены данные по изотопному составу серы в сульфидах из архей-протерозойских отложений и показаны основные модели изменения концентраций кислорода в атмосфере и сульфат-иона в океане Земли. Из рисунка видно отсутствие четкой связи изотопного состава серы в сульфидах с изменениями в содержании  $\text{O}_2$  в атмосфере и  $\text{SO}_4^{2-}$  в гидросфере, увеличение которых должно было бы, по всей вероятности, привести к сдвигу изотопных значений в отрицательную сторону. На самом деле проглядывается противоположная тенденция — преимущественное обогащение тяжелым изотопом  $^{34}\text{S}$  (рис. 8).

Кроме того, значительное обогащение легким  $^{32}\text{S}$ -изотопом, которое установлено в различных формациях с возрастом 2000–3500 млн. лет [Melezhik et al., 1998, 2005; Grassineau et al., 2001; Shen, Buick, 2004], несколько противоречит низким расчетным оценкам концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$  в океане или  $\text{O}_2$  в атмосфере Земли. Напротив, постоянная встречаемость сульфидов с отрицательными значениями  $\delta^{34}\text{S}$  (избыток  $^{32}\text{S}$ -изотопа) в отложениях с возрастом вплоть до 3,5 млрд. лет в глобальном масштабе скорее позволяет говорить о постоянстве океанской и атмосферной химии Земли с высокими концентрациями  $\text{O}_2$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

По нашему мнению, некоторая противоречивость выводов при анализе изотопных данных архея — протерозоя связана с недоучетом возможного влияния эпигенетических процессов. Так, например, в недавней работе [Papineau et al., 2007], касающейся изотопного состава серы сульфидов в палео-

протерозойских отложениях Канады, выявлены определенные изменения в величинах  $\delta^{34}\text{S}$  по разрезу пород. В формации Loggairn сульфиды имеют отрицательные значения  $\delta^{34}\text{S}$  от  $-12,5$  до  $-7,1\text{‰}$ , тогда как в стратиграфически выше залегающих отложениях вариации изотопных значений располагаются в ряду от  $-5,2$  до  $+25,9\text{‰}$ . Авторы связали это с возможными изменениями в концентрациях сульфат-иона в морской воде во время осадконакопления: в первом случае предполагались неограниченные, а во втором — относительно низкие содержания морского сульфата [Papineau et al., 2007]. Со вторым предположением здесь вряд ли можно согласиться, поскольку для вышезалегающей формации, как отмечают сами авторы, характерным является красноцветная окраска пород и наличие гипсо-ангидритовых нодулей. Наличие же сульфатных отложений эвапоритов обычно всегда рассматривается как свидетельство высоких концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$  в древних океанах [Canfield, 2004]. В данном случае более вероятно, что образование сульфидов в вышезалегающей формации было непосредственно связано с восстановлением гипсов и ангидритов, присутствующих в этих отложениях.

Широкий разброс изотопных значений  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах с преимущественным обогащением тяжелым изотопом может быть также связан с присутствием в докембрийских породах разновременных генераций сульфидов [Strauss, Schieber, 1990]. В протерозойских осадочных отложениях часто встречаются сульфиды, образованные в результате различных механизмов при участии нескольких источников серы [Melezhik et al., 1998; Grassineau et al., 2001]. С этой точки зрения, например, очень убедительно выглядят результаты детальных минераграфических и изотопных исследований пирита из среднепротерозойской формации Newland, США [Strauss, Schieber, 1990]. Минераграфическими наблюдениями здесь установлен фрамбоидальный пирит, на который нарастают более поздние генерации кристаллического пирита. Фрамбоиды при этом характеризуются отрицательными значениями  $\delta^{34}\text{S}$  (до  $-14\text{‰}$ ), тогда как в кристаллическом пирите устанавливается уже значительное обогащение  $^{34}\text{S}$ -изотопом (до  $+18,3\text{‰}$ ). Авторами делается вывод об образовании кристаллического пирита на стадии позднего диагенеза осадочных пород формации Newland при участии дополнительного изотопно-тяжелого источника серы [Strauss, Schieber, 1990].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного изотопно-геохимического изучения показывают, что образование сульфидов в нижнерифейских отложениях западного склона Южного Урала связано с низкотемпературной бактериальной сульфатредукцией, происходившей на стадии эпигенеза осадочных пород.

Источником серы являлись сульфатные минералы, присутствовавшие в отложениях нижнего рифея.

Сравнение изотопных характеристик сульфидов из архей-протерозойских отложений в различных регионах мира показывает их большое сходство. Наличие сульфидов, характеризующихся отрицательными значениями  $\delta^{34}\text{S}$  (избыток легкого  $^{32}\text{S}$ -изотопа) в отложениях с возрастом 1–3,5 млрд. лет, свидетельствует о значительной древности биогеохимического цикла серы и в глобальном масштабе может рассматриваться в пользу постоянства океанской и атмосферной химии Земли. Попытки связать изотопные особенности сульфидов на отдельных отрезках геологического времени с эволюционным развитием атмосферы и гидросферы Земли зачастую оказываются противоречивыми. Нередко сульфиды априори относят к раннедиагенетическим образованиям и не учитывают возможного влияния эпигенетических процессов, участия различных по своей природе источников серы и механизмов образования сульфидной минерализации.

Автор выражает искреннюю благодарность И.В. Высоцкому и С.И. Высоцкому за помощь при отборе образцов, А.А. Шариповой, Ф.Р. Валиевой, Т.И. Черниковой и А.А. Яковлевой за содействие в аналитических исследованиях и С.Г. Ковалеву и В.М. Горожанину за постоянное плодотворное обсуждение отдельных вопросов рассматриваемой проблемы.

*Работа выполнена в рамках Программы № 8 ОНЗ РАН «Изотопные системы и изотопное фракционирование в природных процессах», Проект «Фракционирование изотопов серы в морской воде мезопротерозоя как показатель изменения атмосферы и гидросферы».*

### Литература:

- Александрова Э.С., Банникова Л.А., Суцевская Т.М.** О некоторых ошибках анализа газов при термическом вскрытии включений в минералах // Геохимия. 1980. № 11. С. 1710–1716.
- Анфимов Л.В.** Литогенез в рифейских осадочных толщах Башкирского мегантиклинория (Ю. Урал). Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. 290 с.
- Анфимов Л.В.** Магнетитоносные стратифицированные уровни и их литологическая природа в рифейских доломитовых толщах Южного Урала // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 1. С. 33–44.
- Белевцев Я.Н., Епатко Ю.М., Горлицкий Б.А. и др.** Железисто-кремнистые формации докембрия Восточно-Европейской платформы // Зап. ВМО. 1987. №5. С. 551–563.
- Бобохов А.С., Бобохова Р.Б.** Выявление палеогидротермальных зон с целью прогноза золото-сульфидного оруденения (на примере северной части Магнитогорского мегасинклинория Южного Урала) // Научно-технические достижения и передовой опыт в области геологии и разведки недр: Научно-технический информационный сборник / ВИЭМС. М., 1990. Вып. 6. С. 19–25.
- Бугельский Ю.Ю., Сиротин В.И., Новиков В.М. и др.** Диагенетические минералы как индикаторы цикличности и перерывов в осадконакоплении Воронежской антеклизы // Вестник Воронежского университета. Геология. 2003. № 2. С. 40–56.
- Виноградов В.И.** Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. М.: Наука, 1980. 192 с. (Труды / ГИН АН СССР; Вып. 351).
- Виноградов В.И.** Некоторые черты эпигенеза с позиций изотопной геохимии // Литология и полезные ископаемые. 2003. № 4. С. 391–411.
- Виноградов В.И.** Изотопный состав серы на рубеже неопротерозой – кембрий – пограничный конфликт? // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 1. С. 3–17.
- Виноградов В.И., Беленицкая Г.А., Буякайте М.И. и др.** Изотопные признаки условий накопления и преобразования соленосных пород нижнего кембрия Иркутского амфитеатра. Сообщение 1. Изотопный состав серы // Литология и полезные ископаемые. 2006. № 1. С. 96–110.
- Горожанин В.М., Мичурин С.В.** Литологические, геохимические и изотопные признаки эвапоритизации в раннем рифее Южного Урала // Литологические аспекты геологии слоистых сред: Мат-лы 7 Уральск. рег. литол. совещ. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. С. 69–71.
- Горожанин В.М., Мичурин С.В., Козлов В.И., Сергеева Н.Д.** Генезис сульфатов в нижнерифейских отложениях (скв. 1 Сарапульская, Камско-Бельский авлакоген) по изотопным данным // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана: Мат-лы VI Межрег. науч.-практ. конф. Уфа, март 2006 г. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2006. С. 73–76.
- Грановская Н.В., Шефер В.А.** Рассеянное органическое вещество в рифейских карбонатно-терригенных отложениях Кужинского комплекса (Башкирское поднятие, Южный Урал) // Литология и полезные ископаемые. 2001. № 1. С. 102–108.
- Гриненко В.А., Гриненко Л.Н.** Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 274 с.
- Карначук О.В.** Образование и растворение серосодержащих минералов сульфатредуцирующими бактериями: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук / Ин-т микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН. М. 2006. С. 80.
- Кобзарева Ж.С.** Минералого-термобарогеохимические особенности жильного кварца в рифейских осадочных комплексах Авзяно-Белорецкого золоторудного района (Ю. Урал): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук / Южный федеральный ун-т. Ростов н/Д. 2007. 24 с.
- Крупенин М.Т., Прохаска В.** Эвапоритовая природа флюидных включений в кристаллических магнетитах саткинского типа // Докл. РАН. 2005. Т. 403, № 5. С. 1–3.
- Кучер М.И., Батырмурзаев А.С.-Ш., Мацапулин В.У., Умаханов Э.М.** О составе газовой фазы рудообразующей среды сульфидных проявлений горного Дагестана // Геохимия. 1975. № 12. С. 1890–1898.
- Маслов А.В., Крупенин М.Т., Гареев Э.З., Анфимов Л.В.** Рифей западного склона Южного Урала. Т. 3. Екатеринбург: Изд-во ИГГ УрО РАН, 2001. 132 с.
- Мичурин С.В., Шарипова А.А.** Происхождение и условия образования пирита в нижнерифейских осадочных породах Ямантауского антиклинория Южного Урала (по данным изотопного анализа серы) // Литологические аспекты геологии слоистых сред: Мат-лы 7 Уральск. регион. литол. совещ. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. С. 191–192.
- Мичурин С.В., Ковалев С.Г., Черникова Т.И.** Изотопные и термобарогеохимические особенности углеродисто-глинистых сланцев в сложнодислоцированных зонах западного склона Южного Урала // Геологический сборник № 4 / ИГ УНЦ РАН. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2004. С. 130–136.
- Наумов Г.Б., Наумов В.Б.** Включения в минералах, как источник информации в изучении геологических процессов // Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980. С. 178–195.

- Наумов Г.Б., Салазкин А.Н., Миронова О.Ф., Савельева Н.И.** Методы изучения флюидных ореолов при поисках гидротермальных руд. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1983. 76 с.
- Нижний рифей** Южного Урала / *В.И. Козлов, А.А. Краснобаев, Н.Н. Ларионов и др.* М.: Наука, 1989. 208 с.
- Пашков Ю.Н.** Термометрия по включениям минералообразующих сред // Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980. С. 12–31.
- Пучков В.Н.** Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Даурия, 2000. 146 с.
- Рыкус М.В., Андреев Н.И., Муркин В.П. и др.** Углеродистые отложения докембрия Южного Урала: Препринт. Уфа, 1993. 40 с.
- Сергеева Н.Д.** Акцессорные минералы терригенных пород стратотипических разрезов рифея на Южном Урале // Верхний докембрий Южного Урала и востока Русской плиты: Сб. статей. Уфа: БНЦ УрО АН СССР, 1988. С. 46–53.
- Типоморфизм** минералов: Справочник / *Под ред. Л.В. Чернышевой.* М.: Недра, 1989. 560 с.
- Черкашин В.И.** Минералогия оруденения мезокайнозойских отложений восточного Кавказа: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук / КГУ. Казань. 2007. 52 с.
- Чернышов Н.М., Молотков С.П.** Новый тип уранредкоземельно-благороднометалльного оруденения в пластовых костных фосфоритах верхнего девона в кровле железорудного Михайловского месторождения КМА // Вестник Воронежского университета. Геология. 2004. № 2. С. 127–133.
- Широбокова Т.И.** Стратиформное полиметаллическое и баритовое оруденение Урала. Свердловск: УрО АН СССР. 1992. 143 с.
- Юргенсон Г. А.** Типоморфизм и рудные формации. Новосибирск: Наука, 2003. 369 с.
- Vajpai U., Kumar M., Shukla M. et al.** Nature and composition of pyrite framboids and organic substrate from degraded leaf cuticles of Late Tertiary sediments, Mahuadan Valley, Palamu, Bihar // *Current Sci.* 2001. V. 81, No. 1. P. 102–106.
- Bekker A., Holland H.D., Wang P.L. et al.** Dating the rise of atmospheric oxygen // *Nature.* 2004. V. 427. P. 117–120.
- Bralia A., Sabatini G., Troja F.** A reevaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems // *Mineral. Deposita.* 1979. V. 14, № 3. P. 353–374.
- Brüchert V., Pratt L.M., Anderson T.F., Hoffmann S.R.** Abundance and isotopic composition of organic and inorganic sulfur species in laminated and bioturbated sediments from Hole 893A, Santa Barbara Basin 1 // *In Proc. ODP. Sci. Results / Eds. Kennett J.P., Baldauf J.G., Lyle M.* 1995. V. 146 (Pt. 2). P. 219–229.
- Canfield D.E.** The evolution of the Earth surface sulfur reservoir // *American J. of Science.* 2004. V. 304. P. 839–861.
- Canfield D.E., Raiswell R.** The evolution of the sulfur cycle // *American Journal of Science.* 1999. V. 299. P. 697–723.
- Frimmel H.E.** Archaean atmospheric evolution: evidence from the Witwatersrand gold fields, South Africa // *Earth-Science Reviews.* 2005. V. 70. P. 1–46.
- Habicht K.S., Gade M., Thamdrup B. et al.** Calibration of sulfate levels in the Archean Ocean // *Science.* 2002. V. 298. P. 2372–2374.
- Habicht K.S., Salling L., Thamdrup B., Canfield D.E.** Effect of Low Sulfate Concentrations on Lactate Oxidation and Isotope Fractionation during Sulfate Reduction by *Archaeoglobus fulgidus* Strain Z+ // *Applied and Environmental Microbiology.* 2005. V. 71, No. 7. P. 3770–3777.
- Holland H.D.** Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. P. 3811–3826.
- Hurtgen M.T., Arthur M.A., Halverson G.P.** Neoproterozoic sulfur isotopes, the evolution of microbial sulfur species, and the burial efficiency of sulfide as sedimentary pyrite // *Geology.* 2005. V. 33, No. 1. P. 41–44.
- Grassineau N.V., Nisbet E.G., Bickle M.J. et al.** Antiquity of the biological sulfur cycle: evidence from sulfur and carbon isotopes in 2700 million-year-old rocks of the Belingwe Belt, Zimbabwe // *Proc. R. Soc. Lond.* 2001. V. 268. P. 113–119.
- Goldstein T.P., Aizenshtat Z.** Thermochemical sulfate reduction a review // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 1994. V. 42, No. 1. P. 241–290.
- Johnston D.T., Poulton S.W., Fralick P.W. et al.** Evolution of the oceanic sulfur cycle at the end of the Paleoproterozoic // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 5723–5739.
- Kah L.C., Lyons T.W., Frank T.D.** Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere // *Nature.* 2004. V. 431. P. 834–838.
- Kasting J.F.** Earth history: the rise of atmospheric oxygen // *Science.* 2001. V. 293. P. 819–820.
- Kohn M.J., Riciputi L.R., Stakes D., Orange D.L.** Sulfur isotope variability in biogenic pyrite: Reflections of heterogeneous bacterial colonization? // *American Mineralogist.* 1998. V. 83. P. 1454–1468.
- Lyons T.W., Luepke J.J., Schreiber M.E., Zieg G.A.** Sulfur geochemical constraints on Mesoproterozoic Belt Supergroup, northwestern United States // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64, No 3. P. 427–437.
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Hanski E.J. et al.** Emergence of the aerobic biosphere during the Archean-Proterozoic transition: Challenges of future research // *GSA Today.* 2005. V. 15, No. 11. P. 4–11.
- Melezhik V.A., Grinenko L.N., Fallick A.E.** 2000–Ma sulphide concretions from the «Productive» Formation of the Pechenga Greenstone belt, NW Russia: genetic history based on morphological and isotopic evidence // *Chemical Geology.* 1998. V. 148. P. 61–94.
- Ohmoto H.** The Archaean atmosphere, hydrosphere and biosphere // *The Precambrian Earth: Tempos and Events. Developments in Precambrian Geology.* 2004. V. 12. P. 361–388.
- Papineau D., Mojzsis S.J., Schmitt A.K.** Multiple sulfur isotopes from Palaeoproterozoic Huronian interglacial sediments and the rise of atmospheric oxygen // *Earth and Planetary Science Letters.* 2007. (in press)
- Pavlov A.A., Brown L.L., Kasting J.F.** UV shielding of NH<sub>3</sub> and O<sub>2</sub> by organic hazes in the Archean atmosphere // *Journal of Geophysical Research.* 2001. V. 106. P. 23267–23287.
- Rickard D., Morse J.W.** Acid volatile sulfide (AVS) // *Marine Chemistry.* 2005. V. 97. P. 141–197.
- Shen Y., Buick R.** The antiquity of microbial sulfate reduction // *Earth-Science Reviews.* 2004. V. 66. P. 243–272.
- Shen Y., Canfield D.E., Knoll A.H.** Middle Proterozoic ocean chemistry: Evidence from the McArthur Basin, Northern Australia // *American J. of Science.* 2002. V. 302. P. 81–109.
- Shen Y., Knoll A.H., Walter M.R.** Evidence for low sulphate and anoxia in a mid-Proterozoic marine basin // *Nature.* 2003. V. 423. P. 632–635.
- Strauss H., Schieber J.** A sulfur isotope study of pyrite genesis: The Mid-Proterozoic Newland Formation, Belt Supergroup, Montana // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 197–204.