

GEOLOGINEN TUTKIMUSLAITOS
GEOLOGICAL SURVEY OF FINLAND

TUTKIMUSRAPORTTI N:o 24
REPORT OF INVESTIGATION No. 24

Markku Mäkelä ja Jalle Tammenmaa

Lapin rikki-isotooppitutkimus vuosina 1974 – 1976

Summary: Sulfur isotope studies in Finnish
Lapland, 1974–1976



Espoo 1978

GEOLOGINEN TUTKIMUSLAITOS
Tutkimusraportti n:o 24

Markku Mäkelä ja Jalle Tammenmaa

LAPIN RIKKI-ISOTOOPPITUTKIMUS VUOSINA 1974 – 1976
Summary: Sulfur isotope studies in Finnish Lapland, 1974 – 1976

Espoo 1978

Kauppa- ja teollisuusministeriö
Pohjois-Suomen malmigeologinen toimikunta
Projekti 12

Mäkelä, M. & Tammenmaa, J. 1978. Lapin rikki-isotooppitutkimus vuosina 1974 – 1976. Sulfur isotope studies in Finnish Lapland, 1974 – 1976. *Geologinen tutkimuslaitos, tutkimusraportti n:o 24*. 65 pages and 32 figures.

The sulfur isotope composition of the Rautuvaara, Pahtavuoma, Saattopora and Riikonkoski ore deposits in Finnish Lapland were determined in altogether 830 analyses. Ore genesis is interpreted by combining the sulfur isotope data with geochemical and geological data available from the deposits. All the ore deposits are found to be of the strata-bound type. The source of the sulfide sulfur of Riikonkoski is a sulfate phase deposited from sea water with its $\delta^{34}\text{S} + 14,6 \text{ ‰}$. The sulfur in the Saattopora ore deposit is interpreted to be of volcanic origin. The sulfides of the Rautuvaara and the Pahtavuoma ore deposits are partly derived from sulfate minerals in the original sediments and partly from a volcanic source. The original sulfate content of the sediments was partly or totally dissolved by thermal waters circulating in pore spaces and then reduced to H_2S by carbon or methane formed from the organic detritus of the sediments. At Pahtavuoma the sulfur of sea water origin predominates, whereas that in the Rautuvaara deposit originates mainly from a volcanic source.

ISBN 951-690-065-8

SISÄLLYSLUETTELO

	sivu
Johdanto	5
Tutkimusmenetelmän perusta	5
Toteutus	6
Näytteet	6
Rikki-isotooppianalyysit	7
Tutkimukseen liittyvät kemialliset analyysit	7
Tutkimusten tulokset	8
Yleistä	8
Pahtavuoma	8
Pahtavuoma-Saattopora -tutkimusalueen geologiset yleispiirteet	8
Pahtavuoman kivilajit	8
Pahtavuoman malmit	12
Pahtavuoman $\delta^{34}\text{S}$ -arvot	12
Pahtavuoman $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen tulkinta	18
Saattopora	32
Saattoporan kivilajit	32
Saattoporan malmit	32
Saattoporan $\delta^{34}\text{S}$ -arvot	36
Saattoporan $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen tulkinta	36
Riikonkoski	37
Riikonkosken tutkimusalueen geologiset yleispiirteet	37
Riikonkosken kivilajit	42
Riikonkosken malmit	42
Riikonkosken $\delta^{34}\text{S}$ -arvot	43
Riikonkosken $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen tulkinta	43
Rautuvaara	49
Rautuvaaran tutkimusalueen geologiset yleispiirteet	49
Rautuvaaran kivilajit	49
Rautuvaaran malmit	51
Rautuvaaran $\delta^{34}\text{S}$ -arvot	51
Rautuvaaran $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen tulkinta	55
Summary: Sulfur isotope studies in Finnish Lapland, 1974-1976	63
Kirjallisuutta – References	65

JOHDANTO

Lapin rikki-isotooppitutkimuksen tavoitteena oli rikki-isotooppigeokemian keinoin hankkia kohteiksi valituista Rautuvaaran malmista sekä Pahtavuoman, Saattoporan ja Riikonkosken malmiaiheista niiden syntyolosuhteista kertovaa perustietoa, jota voidaan käyttää malminetsinnän analogiapäätelmien pohjana.

Tutkimusta suorittamaan perustettiin Helsingin teknillisen korkeakoulun vuoriteollisuusosaston taloudellisen geologian laboratorioon tutkimusryhmä, joka aloitti toimintansa 1.3.1974.

Projektitutkimuksen on rahoittanut Kauppa- ja teollisuusministeriö, ja tutkimusryhmä on toiminut ministeriön asettaman Pohjois-Suomen malmigeologisen toimikunnan alaisena.

Tutkimusryhmän sivutoimisena johtajana on toiminut fil.tri Markku Mäkelä, sen päätoimisena tutkijana dipl.ins. Jalle Tammenmaa sekä ryhmän päätoimisena laboranttina Kaija Utukka. Helsingin teknillisen korkeakoulun henkilökuntaan kuuluvana on tekninen avustaja Arja Toivonen toiminut 13.3.1975 alkaen tutkimusryhmän jäsenenä.

Outokumpu Oy:n geologit FM Osmo Inkinen ja FM Tuomo Korkalo ovat toimineet yhtiön hallinnassa olevien Kittilän Pahtavuoman ja Saattoporan rikki-isotooppitutkimuksissa geologisina asiantuntijoina. Kohdemineralisaatioita koskevat, rikki-isotooppitutkimukseen liittyvät kemialliset analyysit on tehty Outokumpu Oy:n Olarin tutkimuskeskuksessa FT Aulis Häklin johdolla.

Geologisen tutkimuslaitoksen geologi FM Eero Nenonen toimi Riikonkosken kohdemineralisaation rikki-isotooppitutkimuksessa geologisena asiantuntijana kuolemaansa 13.8.1975 asti.

Rautaruukki Oy:n asettamana yhdyshenkilönä Rautuvaaran malmin rikki-isotooppitutkimuksessa toimi ensin DI Erik Stigzelius ja sittemmin FL Aarre Juopperi. Rautuvaaran malmin laajan ympäristön geologisena asiantuntijana on toiminut Rautaruukki Oy:n FM Aimo Hiltunen. Kohdemineralisaatiota koskevat, rikki-isotooppitutkimukseen liittyvät kemialliset analyysit on tehty Rautaruukki Oy:n Raahan Rautatehtaan laboratoriossa FM Erkki Ojaniemen johdolla.

TUTKIMUSMENETELMÄN PERUSTA

Isotoopit määritellään atomeiksi, jotka ytimissään sisältävät yhtä suuren määrän protoneja, mutta tietyissä rajoissa vaihtelevan määrän neutroneja.

Asemansa mukaisesti alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä rikki sisältää 16 protonia ytimessään. Neutroniluku vaihtelee 13 ja 22 välillä, jolloin rikin isotooppien massaluvut, siis protonien ja neutronien yhteenlasketut määrät, vaihtelevat 29 ja 38 välillä. Rikin isotoopeista neljä: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S ja ^{36}S ovat luonnossa pysyviä. Näiden likimääräiseksi runsaussuhteeksi Maonamara ja Thode (1950) ilmoittavat;

^{32}S :	95,02 %,
^{33}S :	0,75 %,
^{34}S :	4,21 %,
^{36}S :	0,02 %.

Johdonmukaisena seurauksena rikin pysyvien isotooppien runsaussuhteesta on, että rikki-isotooppitutkimus valtaosassa tapauksia kohdistuu rikin kahteen, luonnossa runsaimmin esiintyvään, pysyvään isotooppiin, ^{32}S ja ^{34}S .

Alkuaineen kemialliset ominaisuudet ovat pääasiassa johdettavissa sen orbitaali-elektronien määrästä ja konfiguraatiosta ytimen suurelta osin määrätessä alkuaineen fyysikaalisen käyttäytymisen.

Koska alkuaineen kaikki isotoopit sisältävät yhtä suuren määrän elektroneja keskenään samalla tavoin järjestäytyneinä, vallitsee isotooppien kemiallisessa käyttäytymisessä pitkälle menevä yhtäläisyys. Yhtäläisyys ei kuitenkaan ole rajoittamaton.

Molekyylit, jotka sisältävät rikin kevyttä ^{32}S -isotooppia, poikkeavat termodynaamisilta ominaisuuksiltaan molekyyleistä, jotka sisältävät rikin raskaampaa ^{34}S -isotooppia. Isotooppien erilaisista massoista johtuvat termodynaamisten ominaisuuksien erot aiheuttavat sen, että isotoopit jakautuvat, fraktioituvat, eri tavoin systeemissä olevien rikin kemiallisten muotojen kesken. Yleistäen voidaan todeta, että ^{32}S suosii rikin pelkistyneitä muotoja (H_2S , HS^- , S^{2-}) isotooppisesti raskaamman ^{34}S -isotoopin pyrkiessä hakeutumaan rikin hapettuneisiin muotoihin (HSO_4^- , SO_4^{2-} , KSO_4^- , NaSO_4^-).

Hapen fugasiteetti f_{O_2} , pH, lämpötila T sekä mahdollinen normaalisedimentaatioon liittyvä biologinen aktiivisuus määräävät puolestaan rikin kemiallisten muotojen runsaussuhteet systeemissä.

Mittaamalla sulfidien ja/tai sulfaattien rikin kahden luonnossa runsaimmin esiintyvän, pysyvän isotoopin runsaussuhteen vaihtelua saadaan tietoa siitä geologisesta ja geokemiallisesta ympäristöstä, missä sulfidien saostuminen on tapahtunut.

Näytteen rikki-isotooppikoostumus ilmoitetaan poikkeamana kansainväliseksi standardiksi valitusta Canyon Diablo meteoriitin troiliitin rikin isotooppikoostumuksesta, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,0450045$ (Jensen & Nakai, 1963):

$$\delta^{34}\text{S} \text{ ‰} = \left(\frac{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}_{\text{näyte}}}{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}_{\text{standardi}}} - 1 \right) \cdot 10^3$$

Positiiviset $\delta^{34}\text{S}$ -arvot ilmaisevat siten promilleina (‰) ^{34}S -isotoopin suhteellisen ylimäärän ja negatiiviset vajauksen standardiin verrattuna.

TOTEUTUS

Näytteet

Näytteenotto kohdemineralisaatioista on toteutettu pistenäytevalintana kohdemineralisaatioita mahdollisimman hyvin edustavista syväkairausprofiileista. Seuraavassa esitetään näytteiden jakautuminen eri kohdemineralisaatioiden kesken.

KOHDE	REIKÄ	PROFILEJA	NÄYTTEITÄ
Pahtavuoma	10	6	229
Saattopora	4	2	103
Rautuvaara	16	14	233
Riikonkoski	6	3	137
Yhteensä			702

Riikonkosken kohdemineralisaatiota koskevan tulkintapohjan laajentamiseksi otettiin Naakenavaaran malminaiheesta 43 näytettä. Rautuvaaran rikki-isotooppitutkimukseen liittyen otettiin Hannukaisen rautamalminaiheesta 115 näytettä. Projekti on siten tutkinut kaikkiaan 860 näytettä.

Rikki-isotooppianalyysit

Näyttemateriaalin sulfidimineraaleista on tehty kaikkiaan 830 rikki-isotooppianalyysiä Helsingin teknillisen korkeakoulun vuoriteollisuusosaston taloudellisen geologian laboratorioon sijoitetulla Varian GD - 150 -massaspektrometrillä. Rikki-isotooppianalyysit sekä sulfidien preparointi SO₂ -kaasuksi massaspektrometrillä tapahtuvaa analysointia varten on tehty erillisraportissa selostettua menetelmää käyttäen (Mäkelä & Tammenmaa 1977).

Analyysitiedon tarkkuus on $> \pm 0,1 \text{ ‰}$. Kohteittain analyysit jakautuvat:

500	Pahtavuoma	202	analyysiä
1200	Saattopora	101	analyysiä
400	Rautuvaara	174	analyysiä
300	Riikonkoski	171	analyysiä
1100	Naakenavaara	65	analyysiä
1500	Hannukainen	117	analyysiä
	Yhteensä	830	analyysiä

Osa analyyseistä on toistoja, mikä selittää tässä ilmoitettujen analyysimäärien poikkeamisen kohdemineralisaatioiden $\delta^{34}\text{S}$ -arvoja edustavien histogrammien yhteydessä ilmoitetuista analyysien määristä.

Tutkimukseen liittyvät kemialliset analyysit

Koska rikin isotooppikoostumus indikoi geokemiallista ympäristöä, missä rikkiä sisältävien mineraalien saostuminen on tapahtunut, on todennäköistä, että rikin isotooppikoostumuksen ja tutkimuskohdetta koskevan muun geokemiallisen tiedon välillä vallitsee tietynasteinen, vaihteleva riippuvuus. Tutkimuksessa vertailuaineistona käytetty geokemiallinen tieto on yleisessä tapauksessa saatu eri organisaatioiden tutkimusryhmän käyttöön toimittamista syväkairausraporteista.

Rikki-isotooppianalyysin tulos $\delta^{34}\text{S}$ edustaa pistemäisen näytteen rikki-isotooppikoostumusta syväkairausraportista saatavan geokemiallisen tiedon tarkoittaessa tiettyä syvyysväliä. Tästä seuraa, jos $\delta^{34}\text{S}$ vaihtelee huomattavasti lyhyellä matkalla, että rikki-isotooppitieto ja muu geokemiallinen tieto eivät ole vertailukelpoisia. Tutkimuksen yhteydessä onkin, joko tästä johtuen tai sen seurauksena, että tietyn, tärkeänä pidetyn alkuaikaisen analyysitiedot puuttuvat syväkairausraporteista, jouduttu täydentämään kohteita koskevaa geokemiallista tietoa.

Outokumpu Oy on toimittanut tutkimusryhmälle Pahtavuoman ja Saattoporan kohdemineralisaatioista 398 täydennysanalyysiä seuraavasti:

	Fe	Mn	CO ₂	SO ₄ ²⁻	Ba
Pahtavuoma	118	118	175	32	31
Saattopora	42	42			

Rautaruukki Oy on Rautuvaaran kohdemineralisaatioista toimittanut tutkimusryhmälle 154 täydennysanalyysiä seuraavista alkuaineista; Al, C, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, Zr.

TUTKIMUSTEN TULOKSET

Yleistä

Kohdemineralisaatioiden sijainti on esitetty kuvassa 1. Kohteiden geologisten karttojen rajat ilmenevät samasta kuvasta. Histogrammi Lapin rikki-isotooppitutkimuksessa kertyneestä analyysitiedosta on kuvassa 2.

Pahtavuoma

Pahtavuoma–Saattopora-tutkimusalueen geologiset yleispiirteet

Outokumpu Oy:n Pahtavuoma–Saattopora -tutkimusalue sijaitsee Keski-Lapin liuskevyöhykkeen länsiosassa, Kittilän vihreäkivialueen lounaisreunassa. Tutkimusalueella voidaan erottaa kolme geologista muodostumaa; 1) Lapponiumiin kuuluvat liuskeet ja vihreäkivet, 2) Kumpumuodostuma, 3) Länsi-Lapin happamat syväkivet (kuva 3).

Liuskevyöhykkeessä säilyneet sedimenttirakenteet; kerroksellisuus, kerrallisuus, turbidiitti- ja laminaattirakenteet sekä kivilajien intensiivinen vuorottelu viittaavat flysch-tyyppin sedimentteihin. Rakenteellisesti liuskevyöhyke muodostuu useista rinnakkaisista itä-länsisuuntaisista antikliineista (vihreäkivet ja tuffiitit) ja synkliineistä (liuskeet).

Pahtavuoman kivilajit

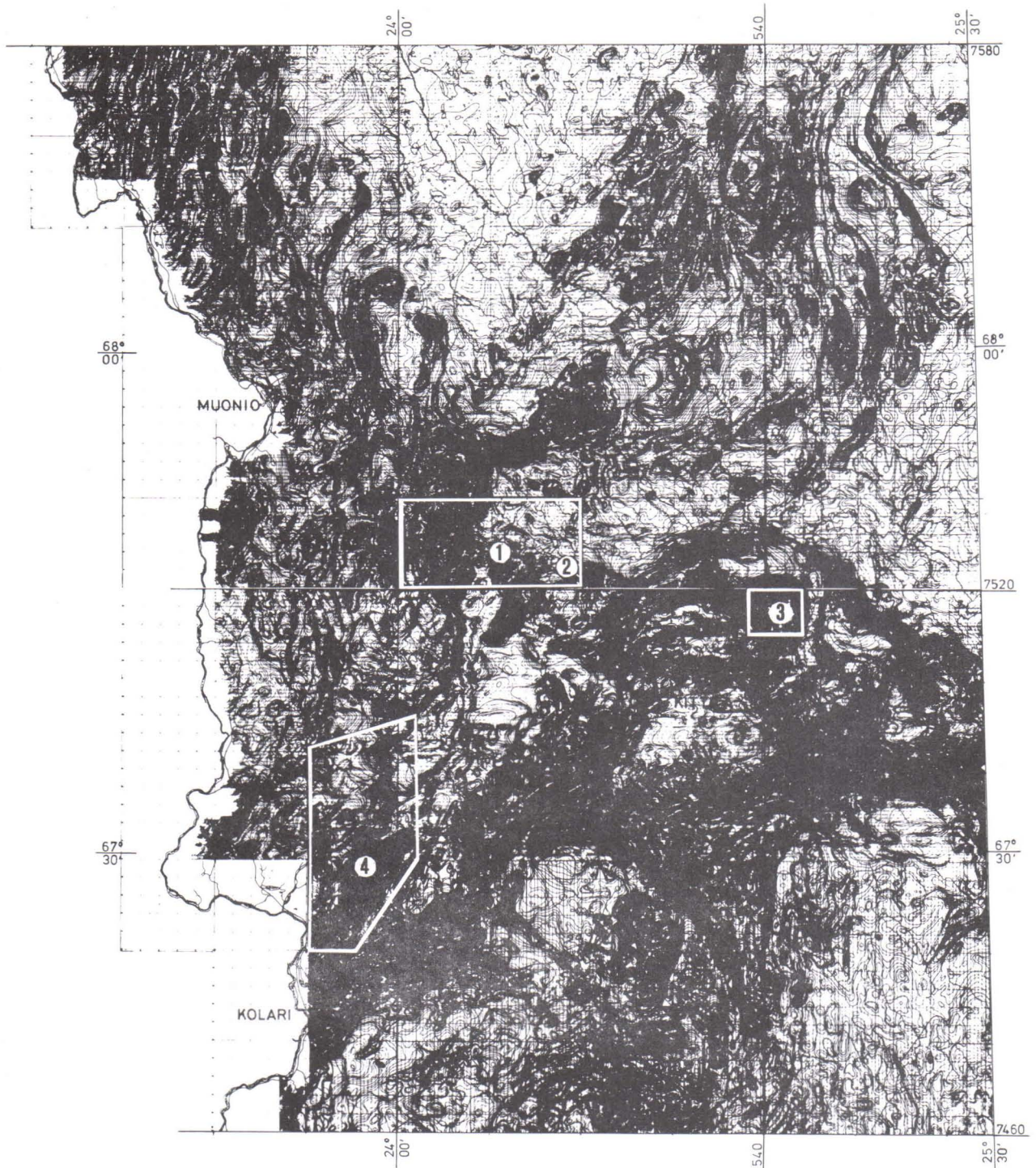
Pahtavuomassa Lapponium-muodostuman liuskeet esiintyvät seuraavassa runsausjärjestyksessä; 1) fylliitti, 2) kiilleliuske, 3) grauvakka, 4) kvartsiitti, 5) karsi.

Fylliitit ovat yleensä grafiittipitoisia. Kiilleliuskeet ovat fylliittejä karkearakeisempia ja vaaleampia. Grauvakat esiintyvät välikerroksina fylliiteissä. Niiden paksuus saattaa olla metrien luokkaa. Kvartsiitit ovat erittäin hienorakeisia ja ainakin osa niistä on kemiallisesti saostumalla syntyneitä. Välikerroksina olevista karsikivissä esiintyy lähes poikkeuksetta granaattia. Karsiutumisen lisäksi Pahtavuoman liuskeille on tyypillistä skapoliittien esiintyminen. Metasomaattiset muutokset ovat selvimmän havaittavissa liuskevyöhykkeen eteläosassa lähellä vihreäkiven kontaktia.

Pahtavuoman vihreäkivet ovat pinnallisia ja puolipinnallisia emäksisiä laavoja ja diabaaseja. Liuskevyöhykkeen eteläpuolella ovat laavasyntyiset vihreäkivet vallitsevina. Tutkimusalueen pohjoisosassa tavattavat vihreäkivet taas ovat tuffiittisia. Liuskevyöhykkeen sisällä albiittidiabaasit ja karkearakeiset albiitti-amfiboli -kivet esiintyvät kerrosjuonina. Liuskeiden ja vihreäkiven kontaktissa tavataan albiitti-biotiitti -kiviä. Vihreäkiviin on luettava lisäksi albitiitti- ja kvartsi-karbonaattijuonet.

Kumpumuodostumaan luettavia kvartsiitteja esiintyy Pahtavuoman lounaispuolella. Täällä kvartsiitissa tavataan välikerroksina polymiktisia konglomeraatteja, joiden mukoiloissa ovat edustettuina Lapponium-liuskeet ja vihreäkivet.

Pahtavuoman länsipäässä esiintyy happamia syväkiviä. Suurin osa niistä on graniitteja, mutta myös syeniittisiä ja monzoniittisiä variantteja tavataan.



AEROMAGNEETTINEN KARTTA

TOTAALI-INTENSITEETTI

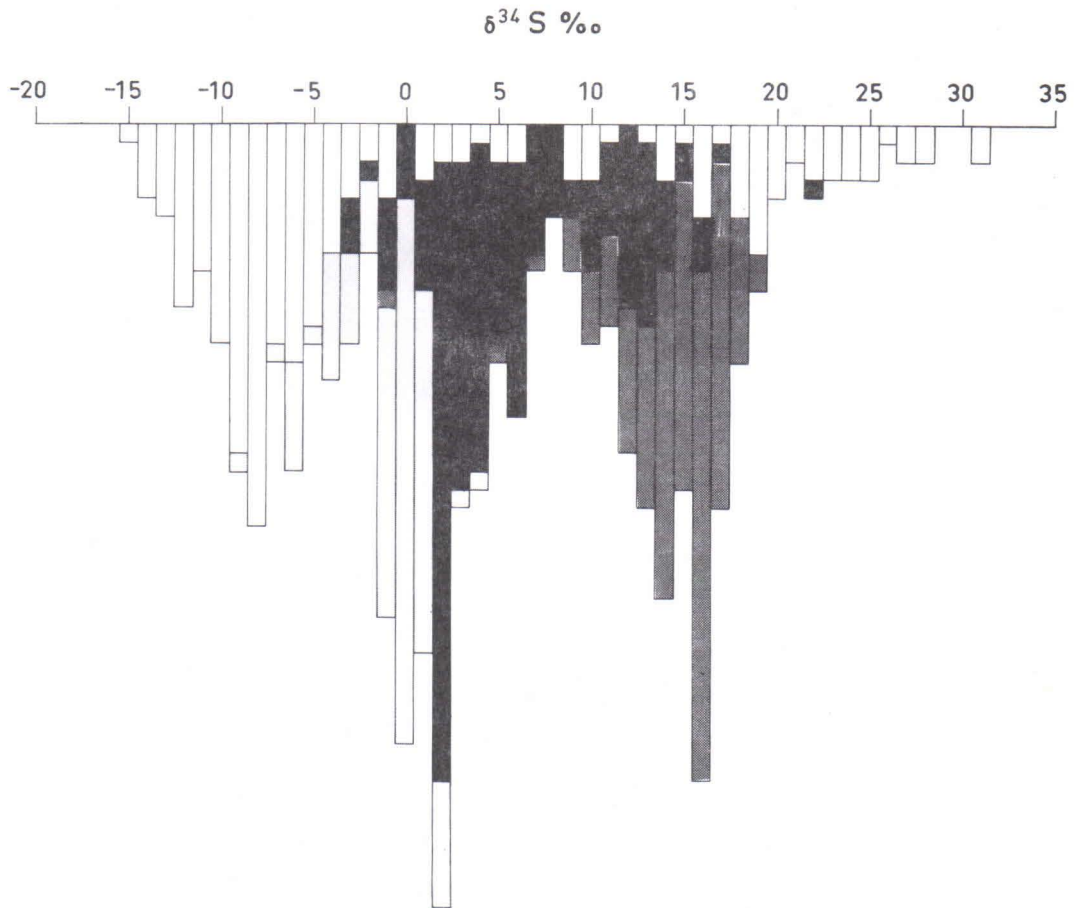
1:400 000
0 10 20 30 40 km

GEOLOGINEN TUTKIMUSLAITOS

Kuva 1. Tutkimuskohteiden sijainti ja tutkimusalueiden geologisten karttojen rajat aeromagneettisella kartalla, totaali-intensiteetti (geologinen tutkimuslaitos).

1) Pahtavuoma, 2) Saattopora, 3) Riikonkoski, 4) Rautuvaara.

Fig. 1. Location of the deposits studied and the margins of the geological maps on the aeromagnetic map, total intensity (Geological Survey of Finland).



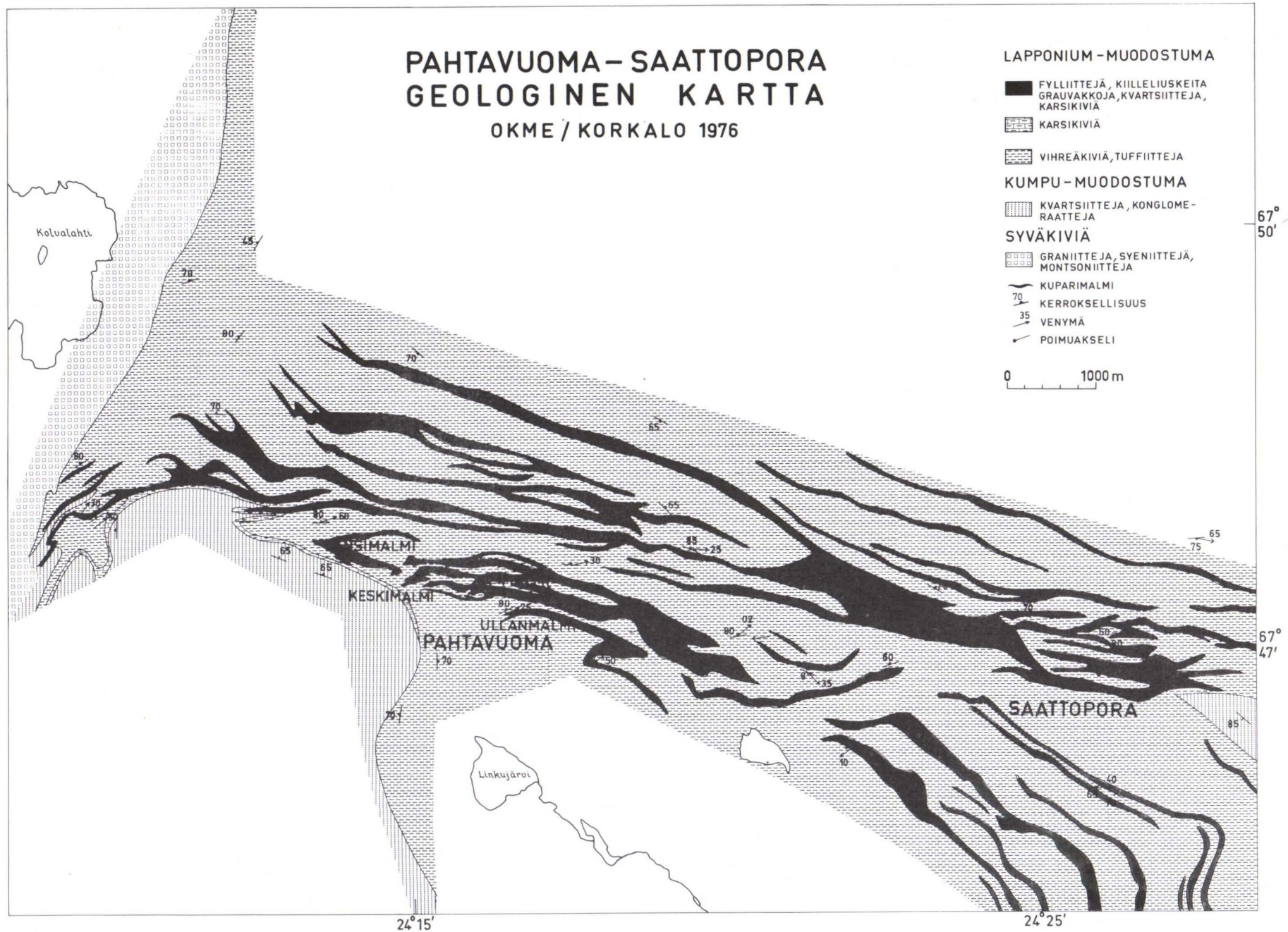
LAPIN S-ISOTOOPPITUTKIMUS

$\delta^{34}\text{S} \text{ ‰}$ - arvot 1976 - 11 - 23

	PAHTAVUOMA	200
	RAUTUVAARA	165
	RIIKONKOSKI	124
	SAATTOPORA	101
	1 HAVAINTO	

Kuva 2. Histogrammi rikki-isotooppitutkimuksen kohdemineralisaatioiden sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ -arvoista.

Fig. 2. Histogram of the $\delta^{34}\text{S}$ values of the sulfide sulfur gained by The Sulfur Isotope Research Project.



Kuva 3. Pahtavuoma–Saattopora -tutkimusalueen geologinen kartta (Outokumpu Oy/Korkalo, 1976).
 Fig. 3. Geological map of the Pahtavuoma–Saattopora region (Outokumpu Oy/Korkalo, 1976).

Pahtavuoman malmit

Pahtavuoman neljä erillistä kuparimalmiota; 1) Länsimalmi, 2) Keskimalmi, 3) A-malmi, 4) Ullanmalmi sijoittuvat liuskevyöhykkeen eteläreunaan, Lapponium-liuskeisiin, lähelle vihreäkiven kontaktia (kuva 4). Isäntäkivenä on fylliitti, mutta myös kiilleliuske ja jopa grauvakka tai karsi. Jalkakontakti vihreäkiveä vastaan on terävä, kun taas kattokontakti on vähittäinen. Malmiot noudattavat liuskeiden kulkua ja kaadetta niiden pituusakselin suunnan yhtyessä alueelliseen lineaatioon. Malmiaineksen tyypillinen esiintymistapa on rakotäytebreksia, mutta se esiintyy myös hienorakeisena, kerrosmyötäisenä pirotteena.

Päämalmimineraali on kuparikiisu. Lisäksi tavataan magneettikiisua, arseenikiisua, ilmeniittiä ja sinkkivälkettä. Akseessorisina tai satunnaisesti esiintyvät gersdorfiitti, niccolliitti, mackinawiitti, hopeapentlandiitti, pentlandiitti, lyijyhohde, kobolttihohde, metallinen hopea, naumanniitti, akantiitti, molybdeenihohde, uraniniitti, markasiitti ja magneetiitti.

Pahtavuoman $\delta^{34}\text{S}$ -arvot

Pahtavuoman sulfidisen rikin $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen kokonaisvaihtelu on erittäin suuri: 46,7 ‰ raja-arvojen ollessa -15,5 ‰ ja + 31,2 ‰. Histogrammi Pahtavuoman $\delta^{34}\text{S}$ jakaumasta, rikki-isotooppikoostumuksen vaihtelu ja hajonta eri isäntäkilvilajeissa sekä $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen korrelointi eri alkuaineiden kanssa on esitetty kuvissa 5a ja 5b.

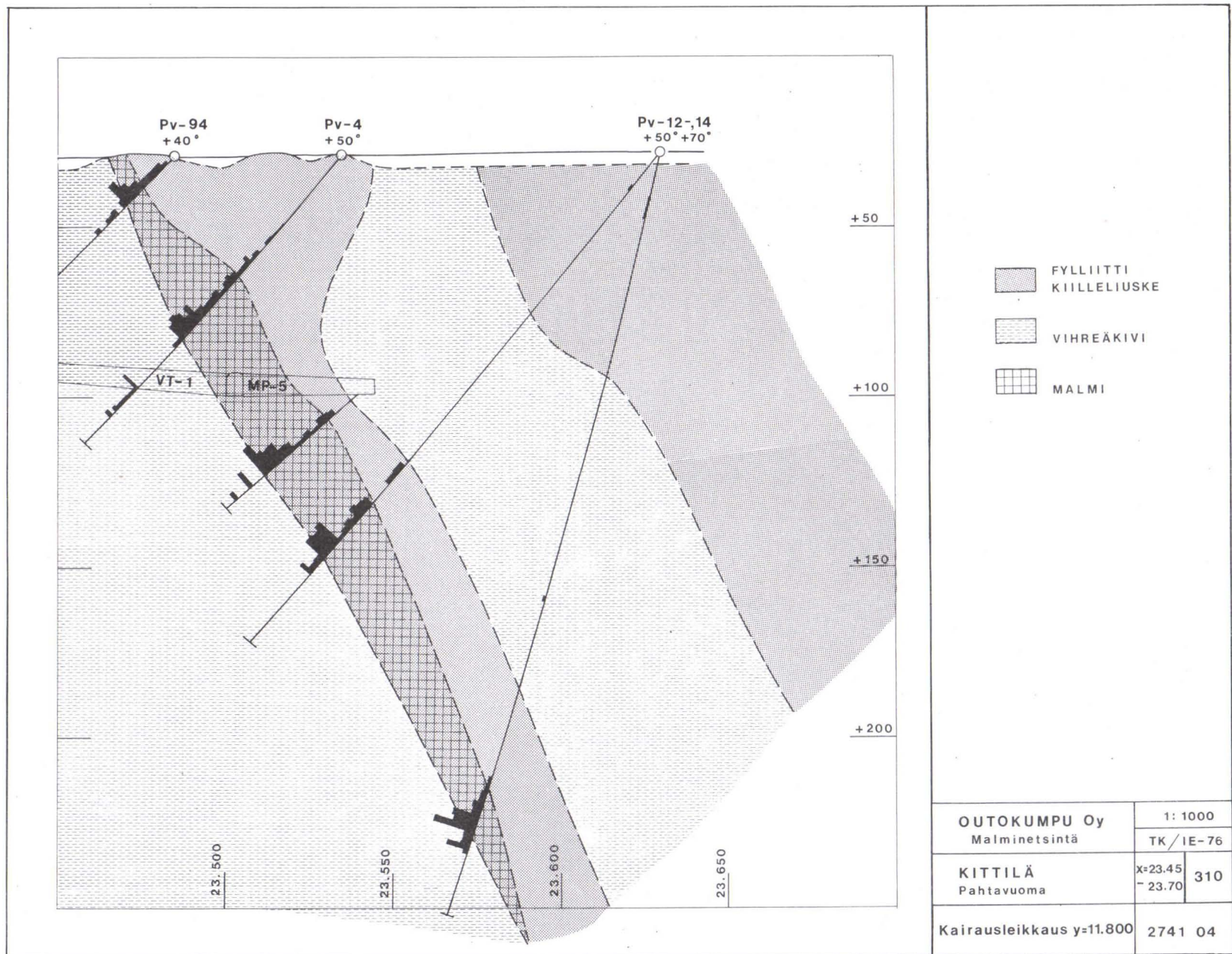
Näistä samoin kuin kuvan 6 pylväsdigrammista ilmenee, että isotooppisesti Pahtavuoman malmi on kaksijakoinen. Negatiiviset $\delta^{34}\text{S}$ -arvot liittyvät varsinaiseen kuparimalmiin. Poikkeuksen muodostavat vain kolme A-malmia lävistävän PV 2:n näytettä 532-703, 532-803 ja 532-805, joiden $\delta^{34}\text{S}$ -arvot ovat vastaavasti + 1,0 ‰, + 1,2 ‰ ja + 1,2 ‰.

Tarkasteltaessa $\delta^{34}\text{S}$ -arvoja x- ja y-koordinaattien suhteen (kuva 5a, 5b) havaitaan, että positiiviset arvot ($\delta^{34}\text{S} > 1,2$ ‰) edustavat Länsimalmin kattopuolen heikkolaatuista kuparimalmimineralisaatiota.

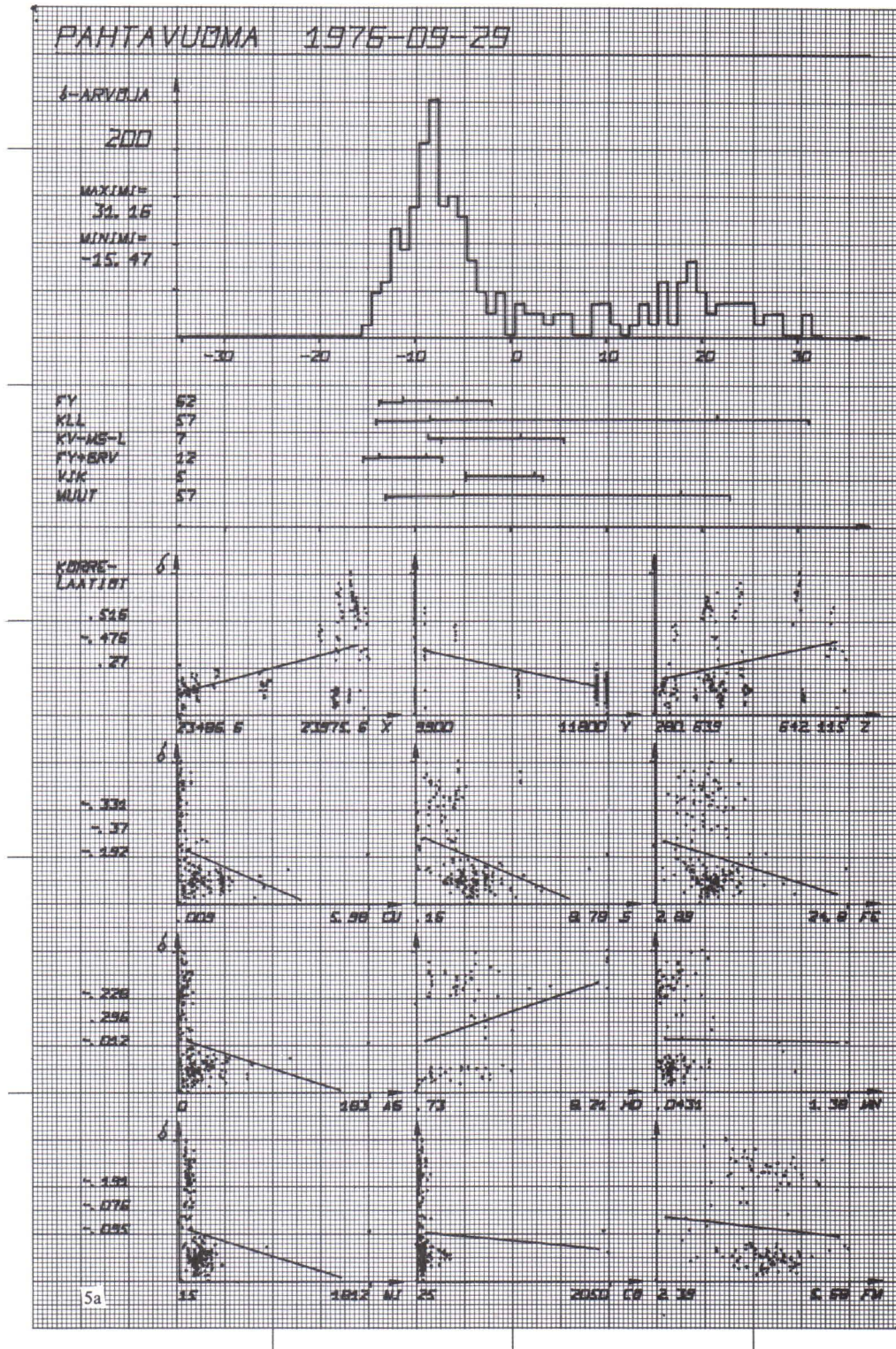
Isotooppisesti negatiivisten sulfidien isäntäkivenä esiintyy fylliitti tai yhdistelmä fylliitti-grauvakka. Kiilleliuske puolestaan esiintyy sekä isotooppisesti negatiivisten että positiivisten sulfidien isäntäkivenä. Mikäli isäntäkiven ja $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen suhdetta tarkastellaan syväkairausreitittäin todetaan, että 67 %:ssa tapauksista isotooppisesti negatiivisten sulfidien isäntäkivenä on fylliitti kiilleliuskeen esiintyessä isäntäkilvilajina 25 %:ssa tapauksista. Isotooppisesti positiivisten, Länsimalmin kattopuolta edustavien sulfidien isäntäkivenä on 30 %:ssa tapauksista fylliitti kiilleliuskeen ollessa isäntäkilvilajina 70 %:ssa tapauksista. Edellisen mukaan Pahtavuoman varsinaisen kuparimalmin isäntäkivenä esiintyy tilastollisesti fylliitti heikkolaatuisen kuparimalmimineralisaation liittyessä kiilleliuskeeseen.

$\delta^{34}\text{S}$ -arvojen riippuvuutta näytteitä koskevasta muusta geokemiallisesta tiedosta sekä geokemiallisen tiedon sisäisiä riippuvuuksia on testattu faktorianalyysin. Kuvassa 7 esitetään faktorianalyysin tulos Länsimalmin, isotooppisesti positiivisesta ja negatiivisesta osasta sekä yhdistettynä Keskimalmin lävistyksistä PV 74 ja A-malmin lävistyksistä PV 2.

Verrattaessa yhdistetyn, Keskimalmia ja A-malmia edustavan faktorianalyysin tulosta Länsimalmia edustavien analyysien tuloksiin havaitaan, että $\delta^{34}\text{S}$, Cu, Ag, Ni ja S korreloivat keskenään Keskimalmissa ja A-malmissa voimakkaan positiivisesti. Länsimalmissa taas mainittua ryhmäkorrelaatiota ei ole havaittavissa. Länsimalmin positiivisten



Kuva 4. Kairausleikkaus Pahtavuoman A-malmista. (Outokumpu Oy/Korkalo, 1976).
 Fig. 4. Cross section of the Pahtavuoma A-ore body (Outokumpu Oy/Korkalo, 1976).



Kuva 5a-5b. Histogrammi Pahtavuoman $\delta^{34}\text{S}$ jakaumasta, rikki-isotooppikoostumuksen vaihtelu ja hajonta eri isäntäkivilajeissa sekä $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen korrelointi eri alkuaineiden kanssa. Korrelaatiokertoimet ylhäältä alas vastaavat korrelaatiotestejä vasemmalta oikealle. HD = hiilidioksidi, FM = Fe/Mn.

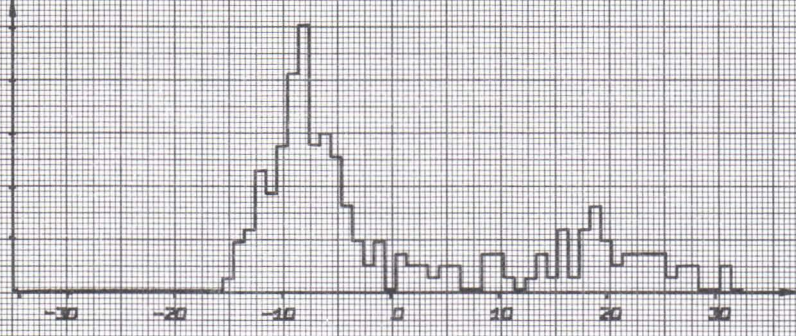
Fig. 5a-5b. Histogram of the $\delta^{34}\text{S}$ values of Pahtavuoma sulfides, variation and standard deviation of sulfur isotope, composition in different host, rocks and correlation between the $\delta^{34}\text{S}$ and contents of different elements. Correlation factors in vertical direction corresponds to the tests horizontally arranged. HD = CO_2 , FM = Fe/Mn.

PAHTAVUOMA 1976-09-29

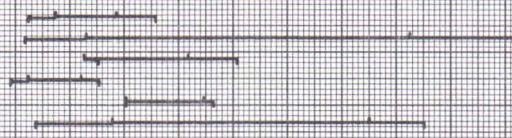
I-ARVUJA

200

MAXIMI=
31.35
MINIMI=
-15.47

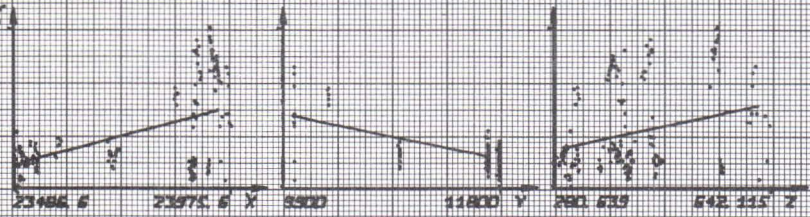


FY 52
KLL 57
KV-MS-L 7
FY+SPV 12
VJK 5
MUUT 57

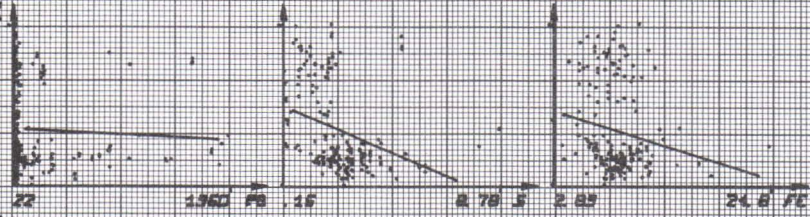


KORRE-
LAATIOI

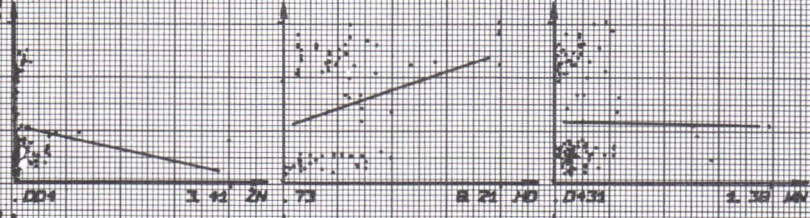
.516
-.476
.27



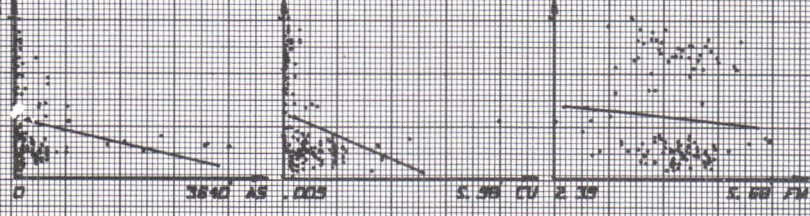
-.055
-.37
-.392



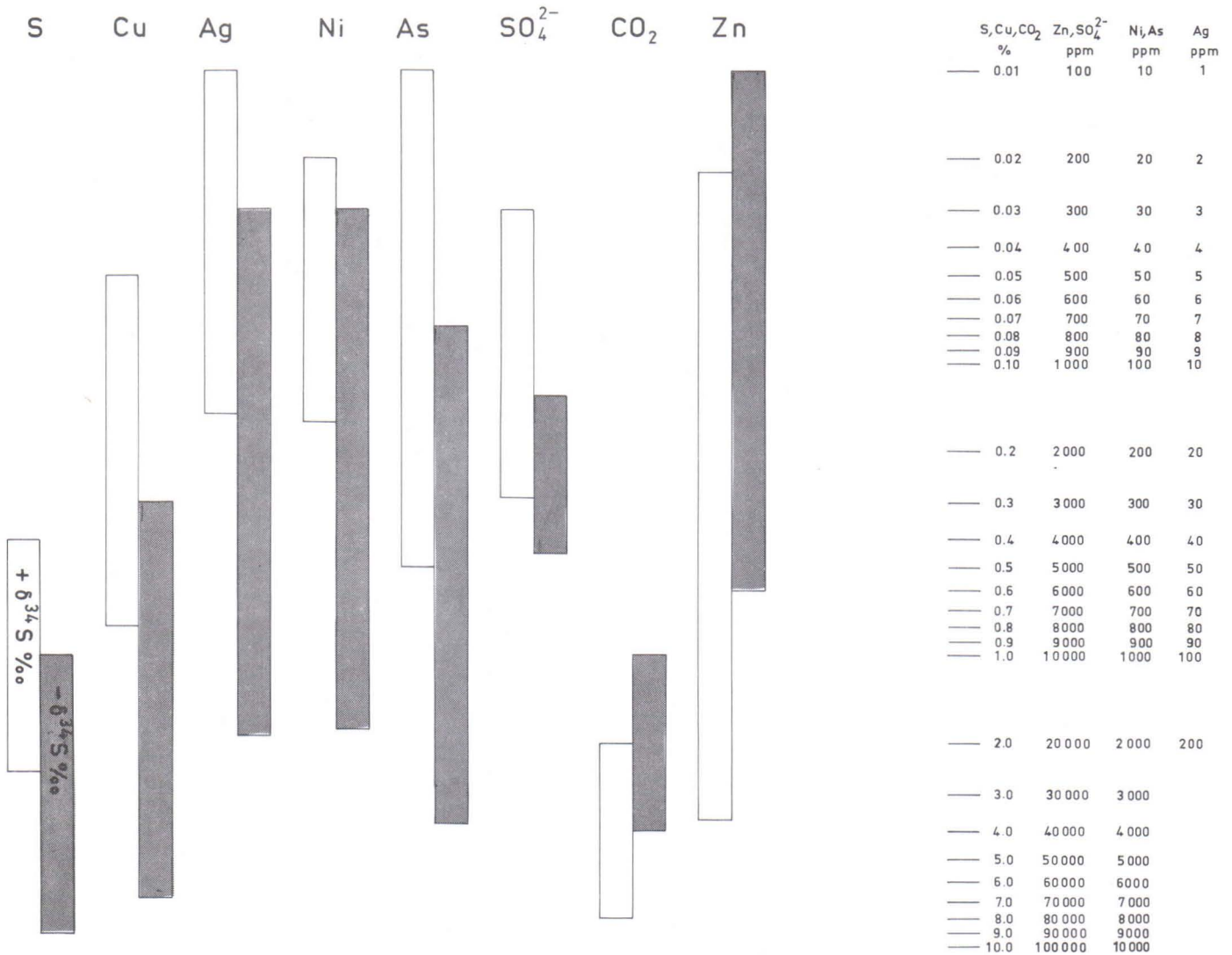
-.08
.236
-.042



-.197
-.334
-.038



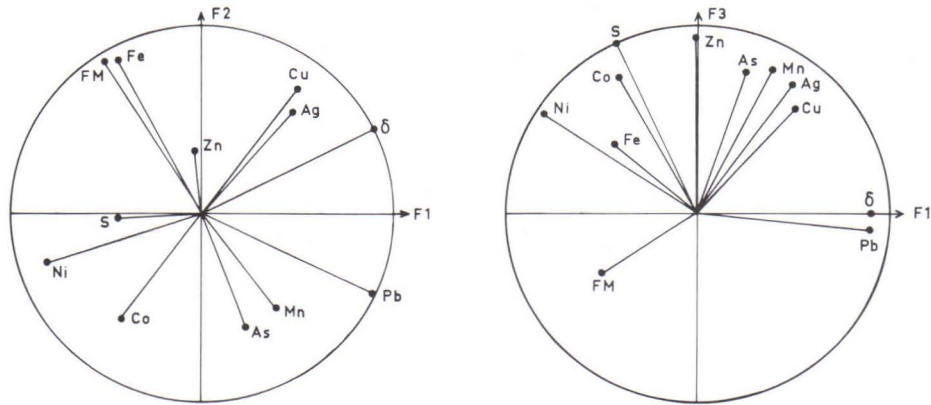
5b



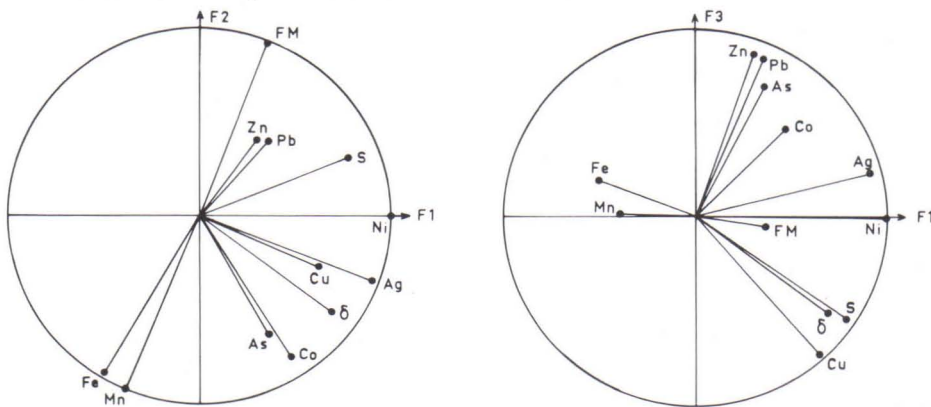
Kuva 6. S, Cu, Ag, Ni, As, SO₄²⁻, CO₂ ja Zn -vaihtelu positiivisissa δ³⁴S -arvoissa, rateroitu vaihtelu negatiivisissa δ³⁴S -arvoissa.

Fig. 6. S, Cu, Ag, Ni, As, SO₄²⁻, CO₂ and Zn distribution in positive and negative (screened) δ³⁴S portions of the Pahtavuoma ore.

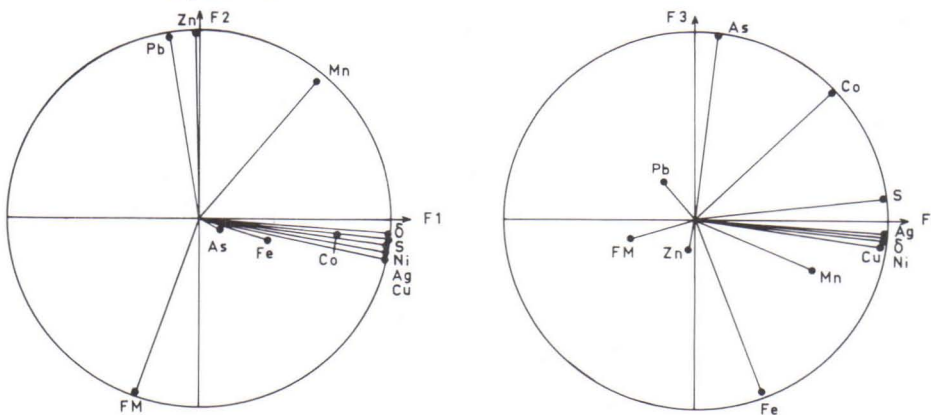
PV 31A (-) , PV 64 (-) , PV 69 (-)



PV 31A (+) , PV 64 (+) , PV 69 (+)



PV 2 ja PV 74



Kuva 7. Modifioitu faktorianalyysi Pahtavuoman Länsimalmin näytejoukoista PV 31 A, PV 64 ja PV 69 sekä Keskimalmia edustavasta näytejoukosta PV 74 ja A-malmin näytejoukosta PV 2, F1, F2 ja F3 tarkoittavat faktoreita. Ympyrä on yksikköympyrä.

Fig. 7. Modified factor analysis of the sample populations PV 31A, PV 64 and PV 69 from the westernmost ore body, of the sample population PV 74 from the Middle ore body, and of the sample population PV 2 from the A-ore body at Pahtavuoma. (-) and (+) denote negative and positive $\delta^{34}\text{S}$ portions. F_1 , F_2 and F_3 are the factors and the circle is unit circle.

$\delta^{34}\text{S}$ -arvojen populaatiossa $\delta^{34}\text{S}$ korreloi positiivisesti kuparin ja osin sinkin kanssa. Länsimalmin isotooppisesti negatiivisessa populaatiossa $\delta^{34}\text{S}$ korreloi negatiivisesti nikkelin ja rikin kanssa. Kuparin ja $\delta^{34}\text{S}$ -arvon välinen korrelaatio on positiivinen, mutta se ei ole voimakas. Sinkin ja lyijyn osalta Keskimalmi ja A-malmi sekä toisaalta Länsimalmin isotooppisesti positiivinen populaatio käyttäytyvät yhdenmukaisesti. Niiden välillä on voimakas positiivinen korrelaatio. Kuvissa 8a - 10c on esitetty $\delta^{34}\text{S}$, kivilaji, samassa näytteessä esiintyvien eri sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen ero sekä alkuaineiden pitoisuudet syväkairausrei'än syvyyden funktiona Länsimalmia (PV 69), Keskimalmia (PV 74) ja A-malmia (PV 2) edustavissa lävistyksissä.

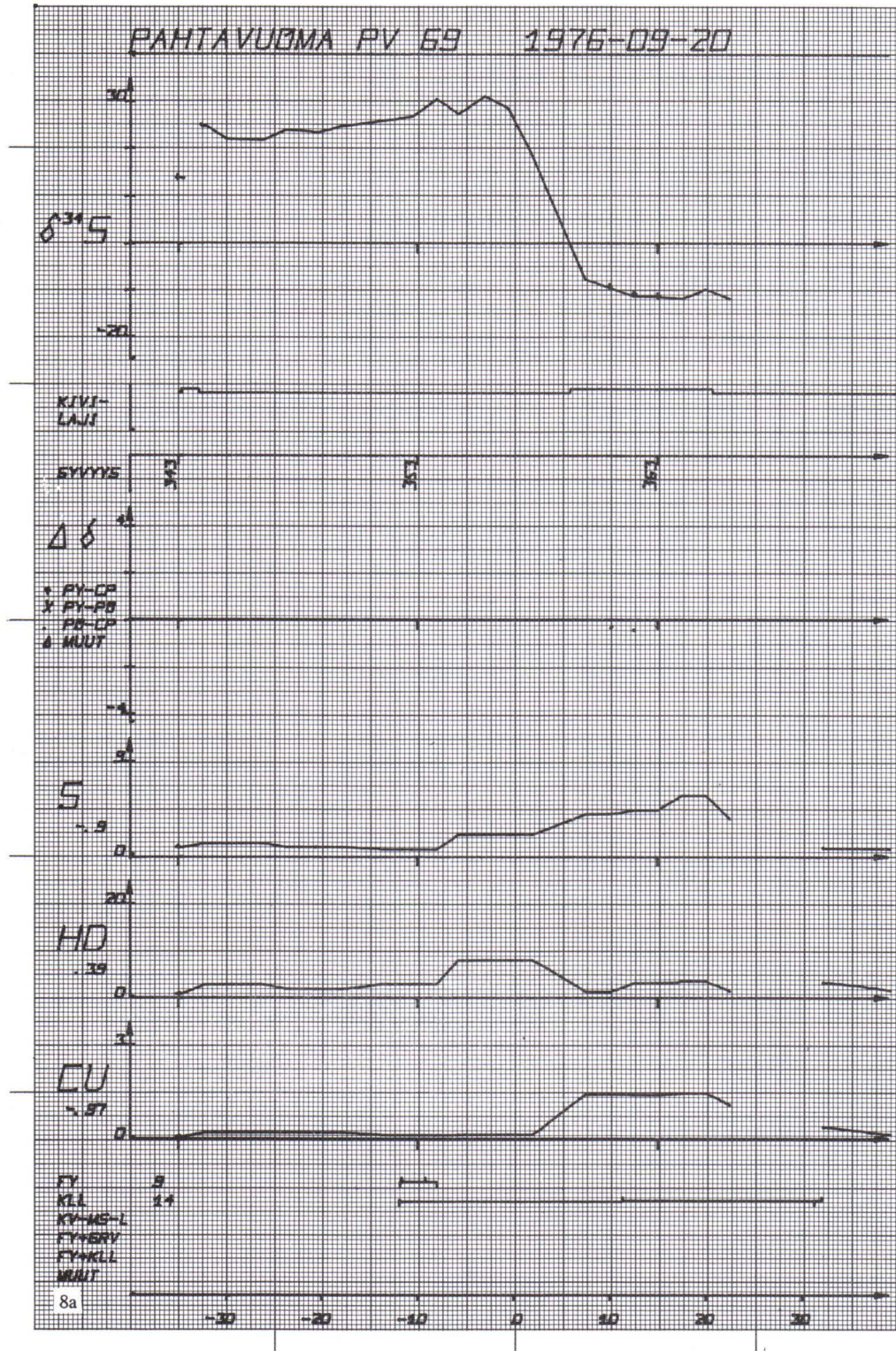
Pahtavuoman $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen tulkinta

Pahtavuoman Länsimalmin rikki-isotooppikoostumus ja ennen muuta $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen kehittyminen voimakkaan positiivisista ($\delta^{34}\text{S}$ -maksimi = + 31,2 ‰) kattopuolen vähän kiisuja sisältävässä osassa negatiivisiksi varsinaisessa kuparimalmissa on esitettävän tulkinnan avain.

Länsimalmia samassa profiilissa ($y = 9800$) edustavien näytejoukkojen (PV 31 A, PV 64, PV 69) $\delta^{34}\text{S}$ -arvot, kuparimäärä sekä yhdistettyjen sinkin, hopean ja lyijyn määrä on esitetty syväkairausreikien syvyyden funktiona kuvassa 11. Tarkasteltaessa $\delta^{34}\text{S}$ -muutospisteiden asemaa havaitaan, että muutospisteiden kautta voidaan piirtää suora. Ulotettaessa muutospistetarkastelu viereiseen profiiliin $y = 10000$ todetaan, että muutospisteet kuuluvat tasoon. Koska muutospisteet toisaalta liittyvät malmin analyytiseen kattokontaktiin, malmin voidaan katsoa olevan sidoksissa samaan tasoon. Sulfidien rikki-isotooppikoostumuksen indikoidessa geokemiallista ympäristöä muutostaso, joka sydänkulmahavaintojen mukaan yhtyy liuskeisuustasoon, siten tarkoittaa geokemiallista rajapintaa. Edellisen perusteella Pahtavuoman Länsimalmi on geokemiallisesti horisonttisisidonnainen.

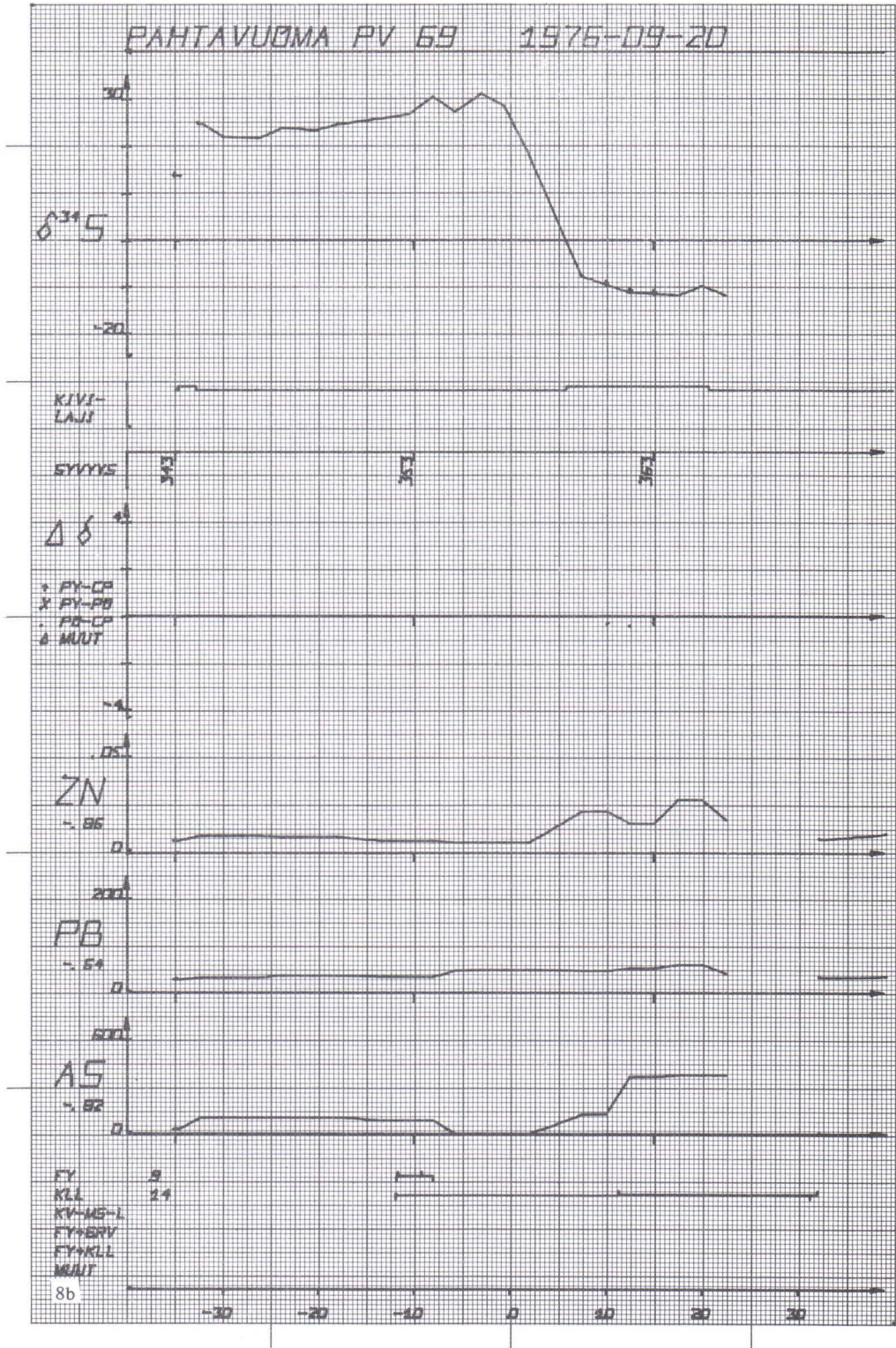
Yksinkertainen mekanismi, joka selittää toisistaan ratkaisevasti poikkeavien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojoukkojen esiintymisen rinnakkain, on rikin erilainen alkuperä. Kahdesta eri lähteestä peräisin olevan rikin, mikäli rikki on kaasui- tai liuosmuodossa, sekoittuminen tuottaisi kuitenkin havaittua loivemman muutosgradientin. Positiivisen maksimin ja negatiivisen minimin riippuvuus toisistaan ja havaittu jyrkkä muutosgradientti viittaavat molemmat mekanismiin, joka isotooppisesti raskaasta lähtömateriaalista fraktioitumisen kautta tuottaa isotooppisesti kevyttä, $\delta^{34}\text{S}$ -arvoltaan negatiivista rikkiä sulfidien anioniosaksi. Lähtömateriaali on oletettava isotooppisesti raskaaksi, koska sulfidisen rikin + 20 - + 30 ‰ suuruusluokkaa olevien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen tuottaminen muutoin on epätodennäköistä. Länsimalmin rikin pääasiallinen lähde on siten meriveden sulfaatti tai sedimentteihin alunperin kuulunut anomaalinen sulfaattimineraalien määrä.

Meriveden sulfaatin rikki-isotooppikoostumus on geologisena aikana vaihdellut + 10 ‰ ja + 35 ‰ välillä (Nielsen, painossa). Prekambrisen meriveden sulfaatin rikki-isotooppikoostumus tunnetaan puutteellisesti. Vinogradov (1972) ilmoittaa meriveden sulfaatin $\delta^{34}\text{S}$ -arvon suuruusluokaksi + 20 ‰ Keski-Proterotsooisena aikana. Proterotsooisena (1000 Ma.) meriveden $\delta^{34}\text{S}$ -arvoksi Thode ja Monster (1967) antavat + 14,6 ‰. Mikäli sulfidien pelkistyminen olisi tapahtunut suoraan meriveteen liu- neesta sulfaatista, on todennäköistä, että sulfidien rikki-isotooppikoostumuksen maksimiarvo olisi sama kuin lähtömateriaalin $\delta^{34}\text{S}$. Edellisen mukaan meriveden sulfaatti ei suoraan ole todennäköinen rikin lähde Pahtavuoman Länsimalmissa.



Kuvat 8a-10c. Kuvien selitys tekstissä sivulla 18.

Figs. 8a-10c. $\delta^{34}\text{S}$, host rock, $\Delta\delta^{34}\text{S}$ between sulfides in the same sample, and element contents as a function of drill depth for the westernmost ore body (PV 69), the Middle ore body (PV 74) and the A-ore body (PV 2).

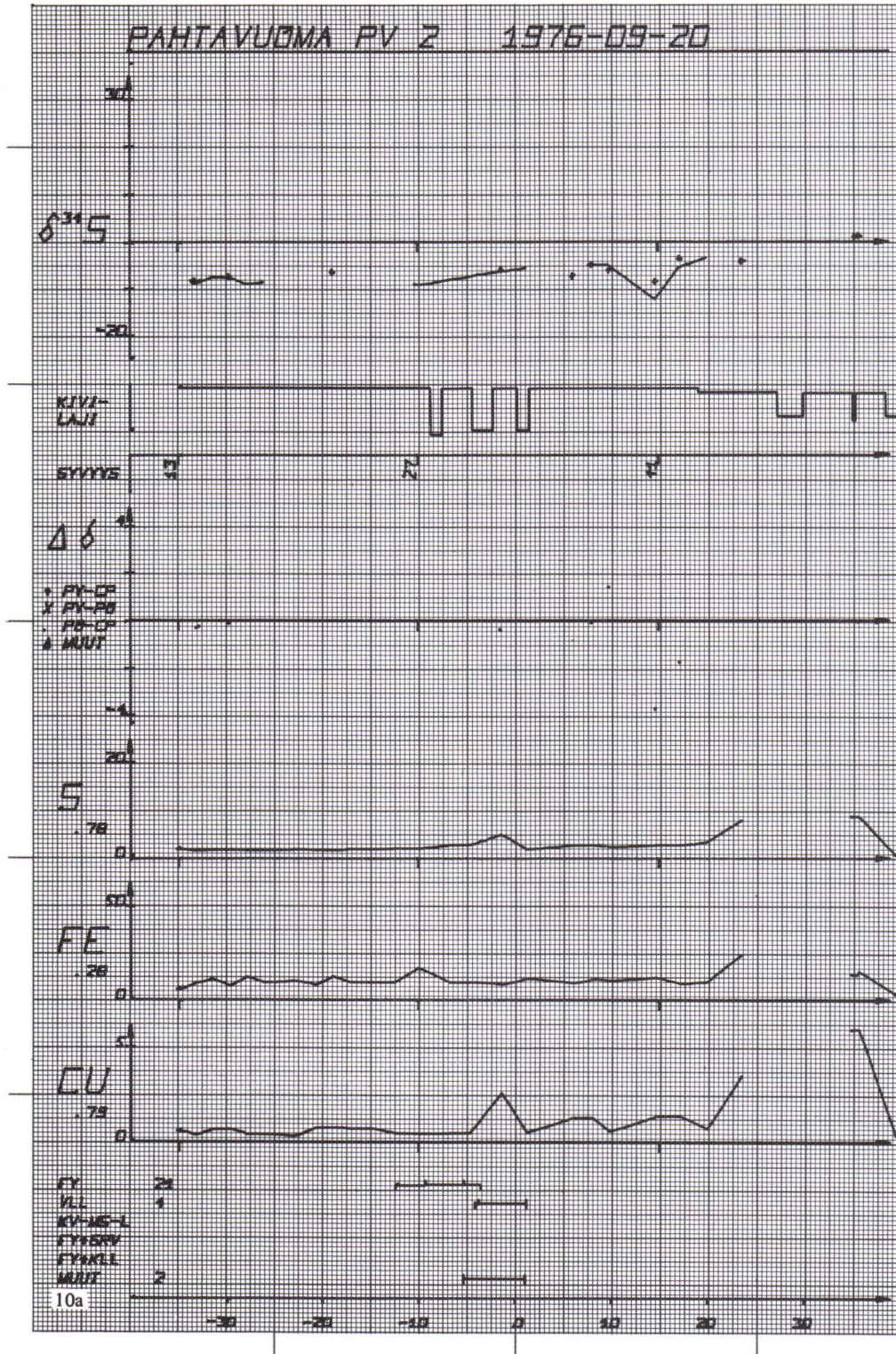








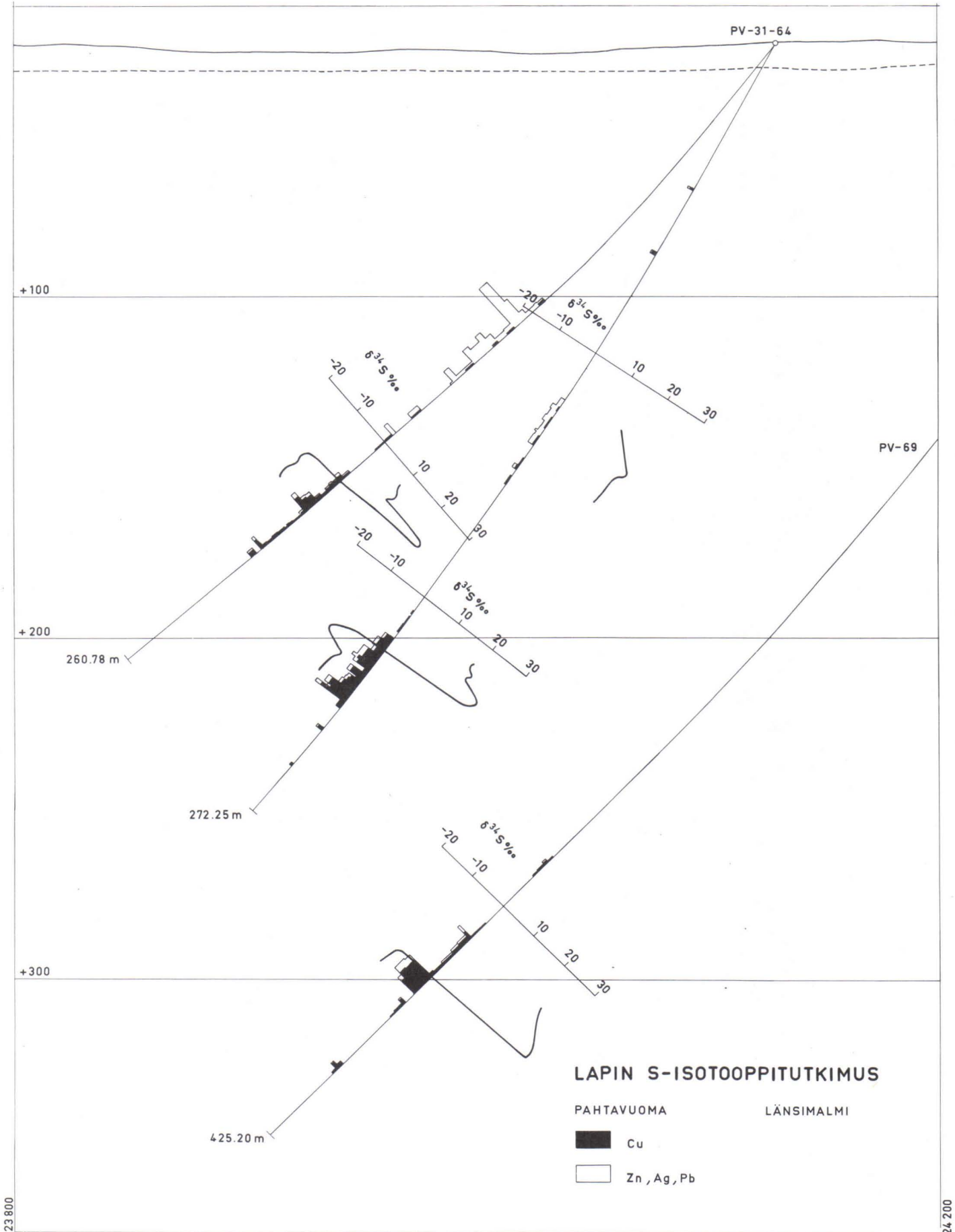




PAHTAVUOMA PV 2 1975-09-20





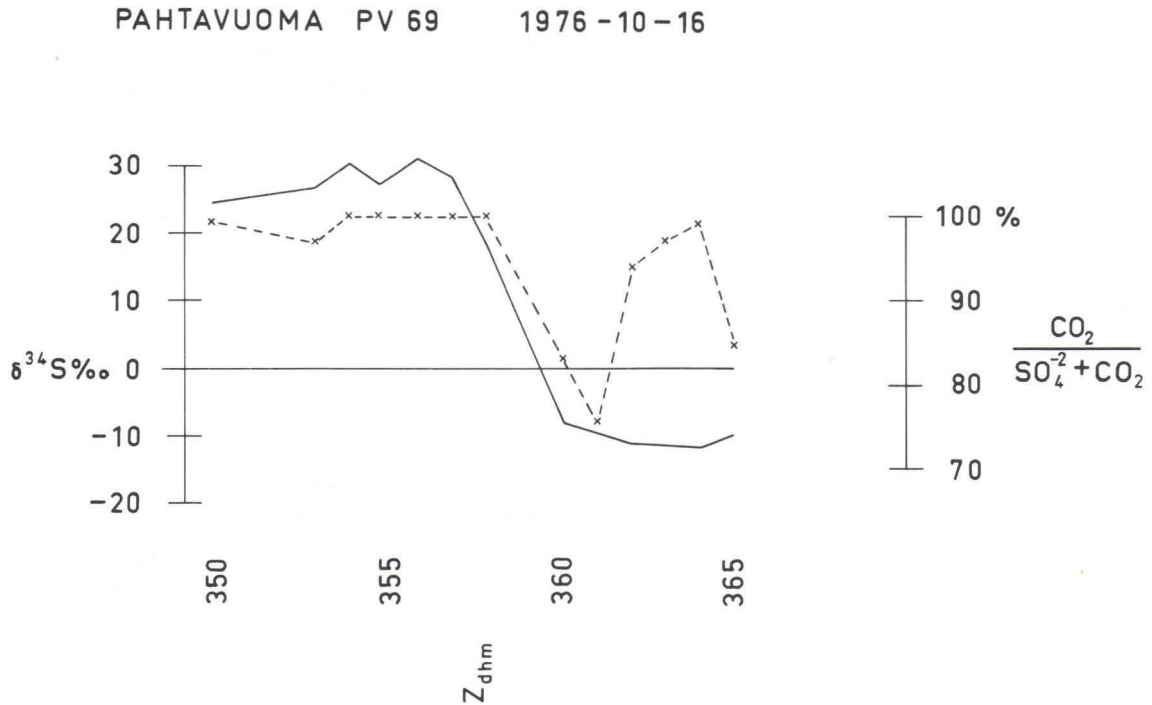


23 800

24 200

Kuva 11. Pahtavuoman Länsimalmin näytejoukkojen PV 31 A, PV 64 ja PV 69 $\delta^{34}\text{S}$ -arvot, kuparipitoisuus sekä yhdistetty Zn, Ag ja Pb -pitoisuus syväkairausreikien syvyyden funktiona.

Fig. 11. $\delta^{34}\text{S}$ values, copper content and combined Zn, Ag, and Pb content of the sample populations PV 31A, PV 64, and PV 69 as a function of the drill hole depth from the westernmost ore body at Pahtavuoma.



Kuva 12. $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen ja $\text{CO}_2/\text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_2$ -suhteen kehittyminen syväkairausreiän syvyyden funktiona Pahtavuoman Länsimalmia edustavassa näytejoukossa PV 69.

Fig. 12. Evolution of the $\delta^{34}\text{S}$ values and the $\text{CO}_2/\text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_2$ ratio as a function of the drill hole depth in the sample population PV 69 from the westernmost ore body at Pahtavuoma.

Sedimenttisten sulfaattien rikki-isotooppikoostumus on sama tai isotooppisesti raskaampi kuin meriveden, josta ne ovat saostuneet. Sulfaattimineraalit sedimenttipatjassa siis toteuttavat vaatimuksen isotooppisesti raskaasta lähtömateriaalista. Koska Pahtavuoman Länsimalmi on geokemiallisesti horisonttisisonnainen, on edellytettävä, että todetun, $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen muutospisteiden indikoiman geokemiallisen rajapinnan eri puolilla sulfaattimineraalien määrä sedimenttipatjassa on ollut erilainen. On johdonmukaista olettaa, että malmissa, missä sulfidisen rikin määrä on nyt suuri, rikkimäärä on sulfaattina alkuperäisessä sedimentissä ollut suuri. SO_4^{2-} -analyysit (kuvat 6 ja 12) tukevat tätä oletusta.

Sulfaatin pelkistyminen H_2S :ksi voi olla joko bakteriogeeninen tai epäorgaaninen. Bakteerien aiheuttama pelkistyminen tulee kyseeseen ainoastaan alhaisissa, alle 100°C lämpötiloissa (Zobell, 1958). Epäorgaaninen sulfaatin pelkistyminen puolestaan vaatii lämpöenergiaa ja on mahdollinen lämpötiloissa $T^\circ\text{C} = > 300^\circ$ (Toland, 1960). Pahtavuomassa vulkanismiin liittyvä lämpöenergia siten toisaalta muodostaa esteen bakteriogeeniselle pelkistymiselle ja toisaalta tarjoaa käyttövoiman epäorgaaniselle pelkistymiselle. Edelleen vulkanismi toimii metallien kantajana ja näin mahdollistaa polymetallisen malmin syntymisen.

Pahtavuoman sedimenteissä tavattava grafiittinen ja osin karbonaattinen hiili on osoitus tarvittavan pelkistimen so. hiilen kuulumisesta alunperin sedimentteihin.

Yhdistämällä edellä sanottu voidaan Pahtavuoman Länsimalmin synty selittää siten, että vulkanismiin liittyvät termaalivedet ovat luottaneet sulfaattia sulfaattimineraaleja anomaalisen paljon sisältäneestä sedimenttipatjan osasta. Sedimenttipatjaan kuulunut hiili on epäorgaanisesti pelkistänyt osan sulfaattia H_2S :ksi;

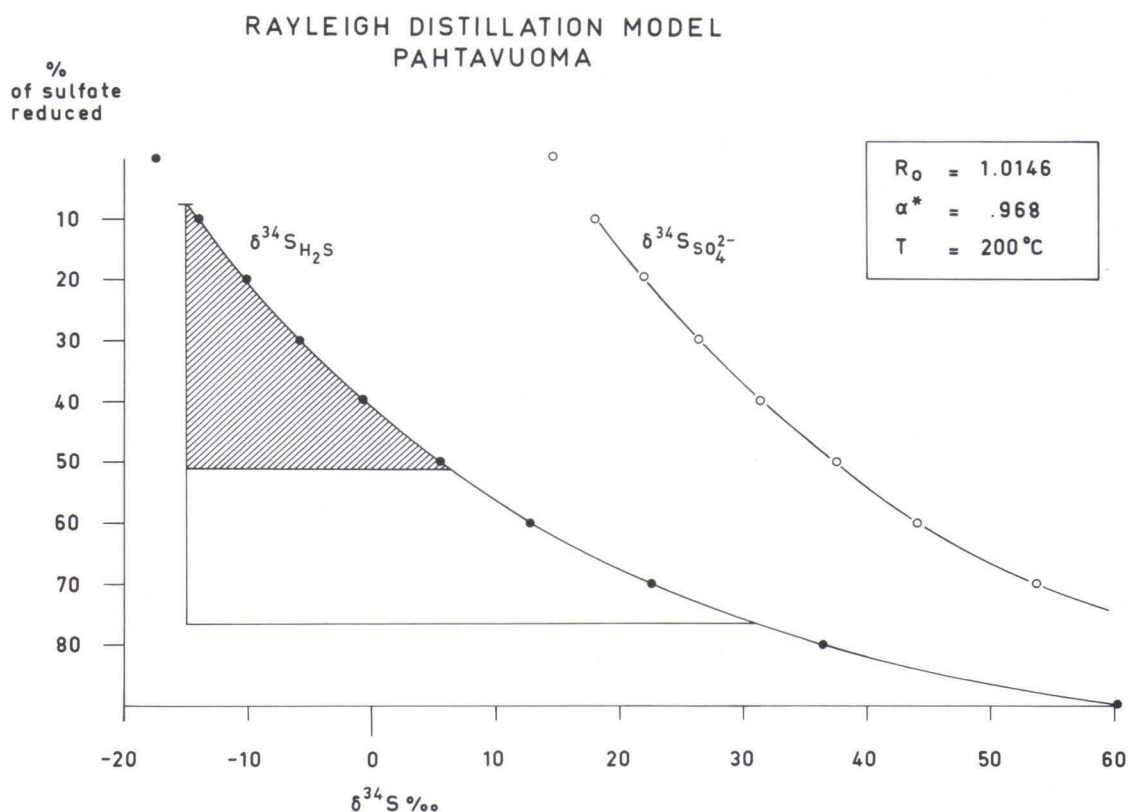


Paino

%	1,2	10,0	7,4	2,5	1,3
---	-----	------	-----	-----	-----

Syntynyt H_2S on heti reagoinut termaalivesien eri metallien kanssa.

Mikäli liuenneesta sulfaattista pelkistetään vain pieni osa, syntynyt H_2S on huomattavasti lähtömateriaalin totaalirikin rikki-isotooppikoostumusta isotooppisesti kevyempi (kuva 13). Jos liuoksessa oleva sulfaatti taas pelkistetään, kvantitatiivisesti syntyvän H_2S :n $\delta^{34}S$ on sama kuin lähtömateriaalin totaalirikin rikki-isotooppikoostumus, $\delta^{34}S_{\Sigma S}$. Kuvasta 13 ilmenee edelleen, että poistettaessa systeemistä sulfidien saostuessa kevyttä ^{32}S isotooppia liuokseen jäävän sulfaatin $\delta^{34}S$ kasvaa.



Kuva 13. Pahtavuoman sulfidien $\delta^{34}S$ -arvoja selittävä Rayleigh erottumismalli. Systemi on suljettu. Lähtömateriaalin totaalirikin rikki-isotooppikoostumus $R_0 = \delta^{34}S_{\Sigma S} = +14.6 \text{ ‰}$. L = hetkellinen isotooppinen fraktioitumiskerroin = 0,968; T = lämpötila = 200°C .

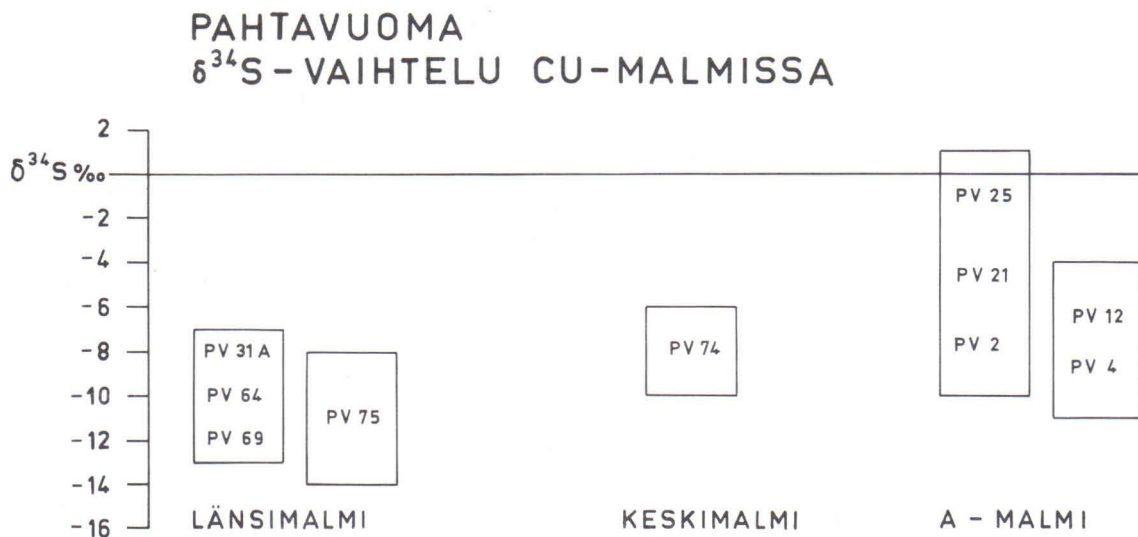
Fig. 13. Rayleigh distillation model explaining the $\delta^{34}S$ values in the Pahtavuoma ore deposit. The System is closed. The sulfur isotope composition of the starting fluid, $\delta^{34}S_{\Sigma S} = +14.6 \text{ ‰} = R_0$. L is the instantaneous fractionation factor = 0.968 and T denotes the temperature = 200°C .

Koska liuenneen sulfaatin määrä on suuri sedimenttipatjan sulfaattiosassa, missä hapen fugasiteetti toisaalta on korkea, sulfaatista ainoastaan pieni osa pystyy pelkistymään H_2S -muotoon. Jos liuenneesta sulfaatista 20 % pelkistetään, syntyvän H_2S :in $\delta^{34}S$ on -10 ‰ (kuva 13). On kuitenkin edellytettävä, että H_2S -määrä on absoluuttisesti riittävä nyt malmissa keskiarvoisen rikkimäärän (2,5 %) tuottamiseen. Liuokseen SO_4^{2-} -ionina jäävä, ^{34}S -isotoopista rikastunut rikki pelkistyy geokemiallisen rajan toisella puolella seuraavassa vaiheessa isotooppisesti erittäin raskaiksi sulfideiksi.

Edellä on Pahtavuoman malmiesiintymästä käsitelty Länsimalmin syntymekanismi. Volyymiltaan Keskimalmi, A-malmi ja Ullanmalmi edustavat kuitenkin huomattavaa osaa esiintymästä. Tutkituista Keski- ja A-malmeista ei ole löydetty Länsimalmista kuvattua rikki-isotooppikoostumuksen kaksijakoisuutta. $\delta^{34}S$ -arvot kolmea PV 2-lävistyksen näytettä lukuun ottamatta ovat negatiivisia.

Keski- ja A-malmeille Pahtavuomassa on tyypillistä $\delta^{34}S$, Cu, Ag, Ni ja S-ryhmäkorrelaatio. Käsiteltäessä Länsimalmia edellytettiin, että vulkanismiin liittyneet termalivedet ovat liuottaneet sulfaattia sedimenttipatjan sulfaattia runsaasti sisältäneestä osasta. Koska vulkaaniset ekshalaatiot metallikatonien lisäksi sisältävät rikkiä, yleensä H_2S -muodossa, on totaali-rikkin rikki-isotooppikoostumus, $\delta^{34}S_{\Sigma S}$, fluidissa riippuvainen liuotetun sulfaatin ja vulkaanisen rikin määrällisestä suhteesta. Vulkaanisen rikin $\delta^{34}S$ -arvo vaihtelee $+5$ ‰ ja -5 ‰ välillä (Smitheringale & Jensen, 1963).

Pahtavuoman Länsimalmin negatiivisten, siis varsinaista kuparimalmia edustavien $\delta^{34}S$ -arvojen sekä Keski- ja A-malmia edustavien $\delta^{34}S$ -arvojen kokonaisvaihtelut esitetään kuvassa 14. Vaihtelua kuvaavien suorakaiteiden painopisteiden $\delta^{34}S$ -arvot muuttuvat positiivisemmiksi edettäessä Länsimalmista Keskimalmin kautta A-malmiin. Korrelaatiotestin mukaan korrelaatiokerroin painopisteiden $\delta^{34}S$ -arvojen ja y-koordinaatin välillä on 0,444. Edellisen mukaisesti sedimenttipatjan runsaasti sulfaattimineraaleja sisältäneestä osasta liuotetun rikin ja vulkaanisen rikin määrällinen suhde on pienentynyt sulfaattistratumissa edettäessä Pahtavuoman länsipäästä sen itäiseen osaan.



Kuva 14. Pahtavuoman varsinaisen kuparimalmin $\delta^{34}S$ -arvojen vaihtelut.
Fig. 14. $\delta^{34}S$ variation of the Pahtavuoma copper ore proper.

Ryhmäkorrelaatio $\delta^{34}\text{S}$, Cu, Ag, Ni ja S Keski- ja A-malmissa ja sen puuttuminen Länsimalmissa selittyy vulkaanisen H_2S :n suhteellisesta määrästä fluidissa. $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ -arvon kasvu tarkoittaa vulkaanisen rikin suhteellisen osuuden kasvua. Tämä puolestaan tarkoittaa metallikationeja sisältävän termaaliveden suhteellisen osuuden kasvua liuoksessa SO_4^{2-} -termaalivesi. Termaaliveden suhteellisen osuuden kasvusta seuraa lämpötilan kasvu fluidissa ja sen kautta fluidin migraation lisääntyminen. Tämä selittäisi raskaiden, fluidista myöhemmässä vaiheessa saostuvien sulfidien puuttumisen Pahtavuoman Keski- ja A-malmeista. Korkeampi lämpötila tarkoittaa myös isotooppisen fraktioitumiskertoimen pienemistä, jolloin hapen fugasiteetti ja/tai pH:n vaihtelu ei vaikuta saostuvien sulfidien rikki-isotooppikoostumukseen niin ratkaisevasti kuin on asian laita alemmissä lämpötiloissa. Malmien horisonttisivonaisuuden on Keski- ja A-malmeissakin määrännyt sedimenttipatjan anomaalisesti sulfaattimineraaleja sisältänyt osa.

Saattopora

Saattoporan kivilajit

Saattoporan kivilajiseurueessa vulkaanisten kivien osuus on suurempi kuin Pahtavuomassa. Seurueeseen kuuluvat kivilajit voidaan Saattoporassa pohjoisesta etelään luetellen ryhmitellä; 1) emäksinen tuffiitti, 2) fylliitti-grafiitti-liuske, 3) albiitti-biotiitti-liuske, 4) albiittiliuske. Tyypillistä Saattoporan kivilajeille on runsas karbonaatin ja albiitin esiintyminen.

Emäksinen tuffiitti on heikosti raitainen, hienorakeinen, albiitista ja kloriitista koostuva kivilaji. Välikerroksina tavataan selviä laavakivimuunnoksia. Ryhmään kuuluu lisäksi grafiittiliuskeita, vihreäkiviä ja vihreäliuskeita.

Fylliitti-grafiittiliuskeet muodostavat kiisuuntuneen horisontin. Välikerroksina tavataan albiitti-biotiittiliuskeita.

Albiittiliuskeessa kvartsin määrä vaihtelee ja paikoin kvartsi korvaa albiitin kokonaan. Kiveä voidaan tällöin kutsua kiilleliuskeeksi. Myös tähän horisonttiin liittyy laavakiville ominaisia piirteitä.

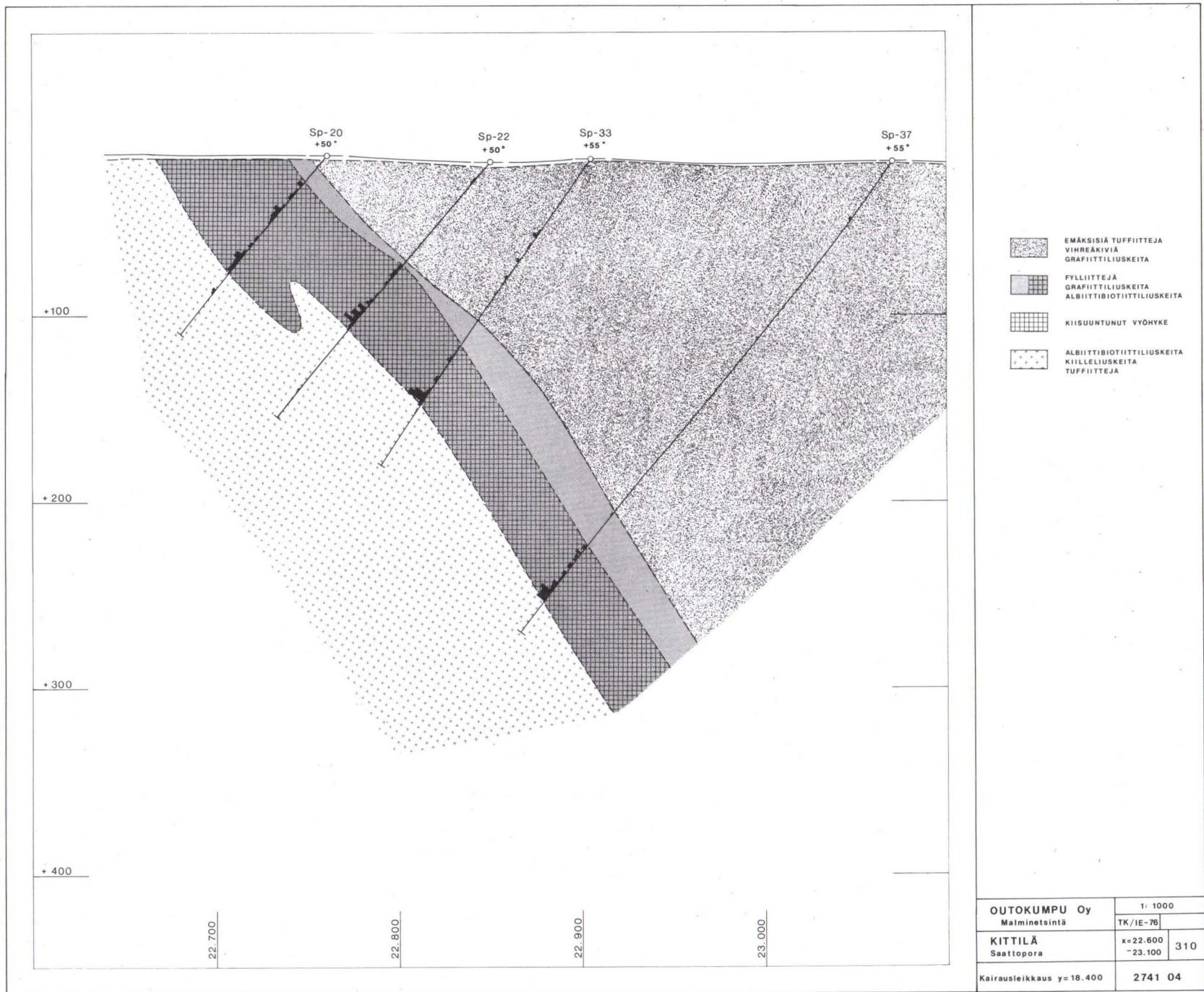
Saattoporan eteläisin osa koostuu hienorakeisista albiitti- ja albiitti-serisiittiliuskeista. Tähän vyöhykkeeseen liittyy myös keski- tai karkearakeisia albiittiteja.

Kumpumuodostuman kvartsiitteja tavataan Saattoporan itäpuolella.

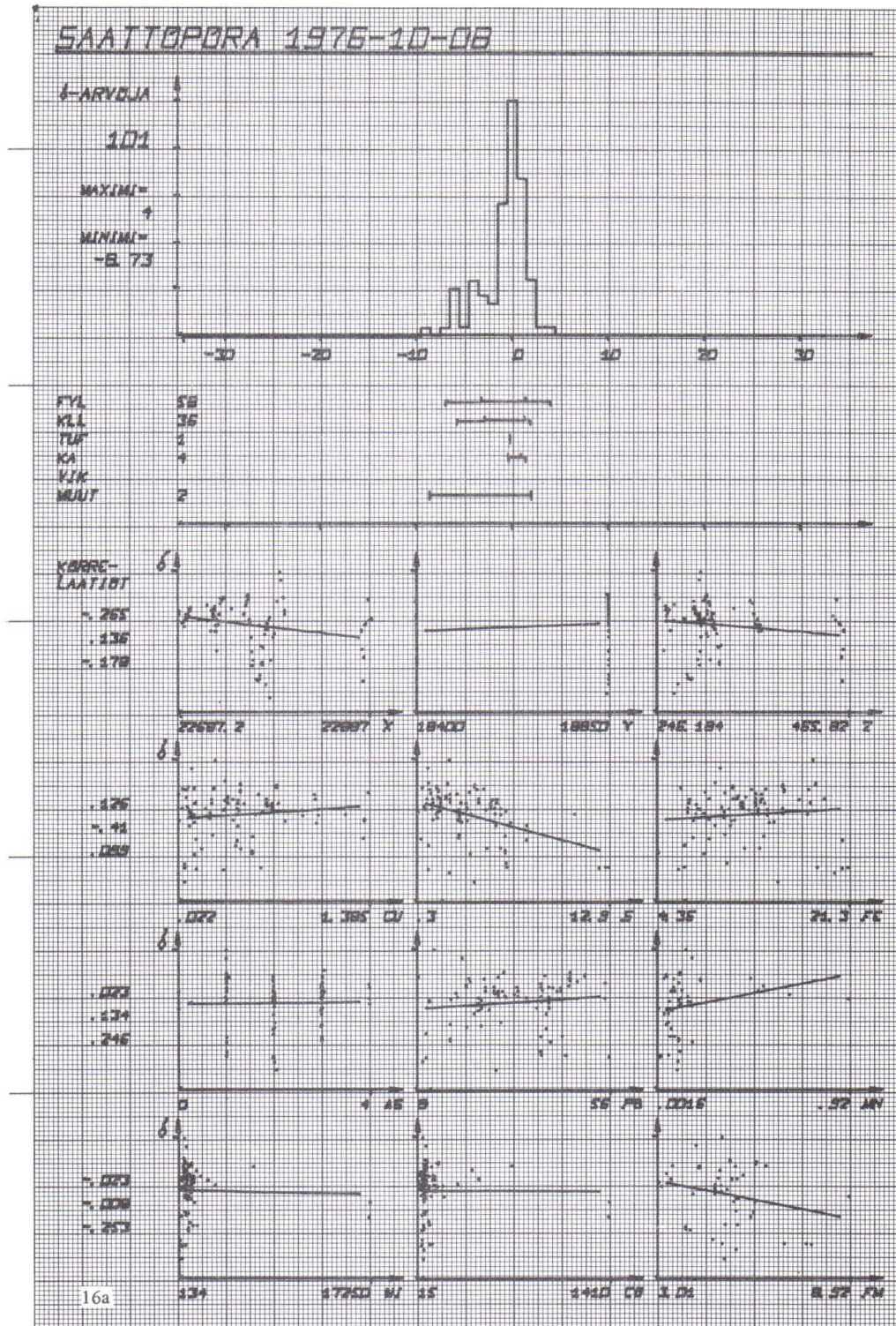
Saattoporan malmit

Saattoporan kuparimalmimineralisaatio liittyy emäksisen tuffiitin ja albiitti-biotiittiliuskeen väliseen kontaktivyöhykkeeseen (kuva 15). Isäntäkivenä kontaktivyöhykkeessä on heterogeeninen joukko liuskeita kuten fylliitti, grafiittiliuske, albiitti-biotiittiliuske ja albiittiliuske tai albiitti. Kiisuuntunut vyöhyke on hajanainen. Siinä voidaan kuitenkin erottaa kolme rinnakkaista malmiaineksen konsentroitumaa. Kiisuuntumat yhtyvät kivilajien kulkuun ja kaateeseen. Malmiaines esiintyy pirotteena, läiskinä sekä kvartsi-karbonaattijuonien yhteydessä.

Päämalmimineraalit ovat kuparikiisu ja magneetikiisu. Gersdorfiittia tavataan yleisesti sekä kuparimalmimineralisaatiossa että sen ulkopuolella. Satunnaisesti esiintyviä malmimineraaleja ovat ilmeniitti, pentlandiitti, rikkikiisu, arseenikiisu, sinkkivälke, uraniitti, mackinawiitti, nikkeliini, kobolttihohde ja kulta.



Kuva 15. Kairausleikkaus Saattoporan kohdemineralisaatiosta (Outokumpu Oy/Korkalo, 1976).
 Fig. 15. Cross section of the Saattopora ore deposit (Outokumpu Oy/Korkalo, 1976).



Kuvat 16a-16b. Histogrammi Saattoporan $\delta^{34}\text{S}$ -jakaumasta, rikki-isotooppikoostumuksen vaihtelu hajonta eri isäntäkilvilajeissa sekä $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen korrelointi eri alkuaineiden kanssa. FM = Fe/Mn.
 Fig. 16a-16b. Histogram of the $\delta^{34}\text{S}$ values of the sulfides of Saattopora variation and standard deviation of sulfur isotope composition in different host rocks and correlation between the $\delta^{34}\text{S}$ and contents of different elements. FM = Fe/Mn.

SAATTOPORA 1976-10-08

Δ-ARVUJA

1.07

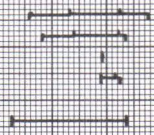
MAXIMI =

MINIMI =

-8.73



FYL 58
 KLL 36
 TUP 1
 KA 4
 VJK
 MUUT 2



KORRE-
 LAATIS

6

-265

-136

-178

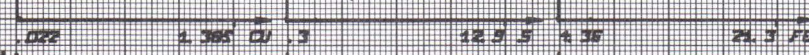


6

-128

-41

-099



6

-129

-134

-246



6

-079

-008

-253



16b

Saattoporan $\delta^{34}\text{S}$ -arvot

Saattoporan sulfidisen rikin $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen kokonaisvaihtelu on 12,7 ‰ raja-arvojen ollessa -8,7 ‰ ja + 4,0 ‰. Histogrammi Saattoporan $\delta^{34}\text{S}$ -jakaumassa, rikki-isotooppikoostumuksen vaihtelu ja hajonta eri isäntäkivilajeissa sekä $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen korrelointi eri alkuaineiden kanssa on esitetty kuvissa 16a ja 16b.

Histogrammista ilmenee, että $\delta^{34}\text{S}$ -arvoista 70 % asettuu raja-arvojen -2 ‰ ja + 2 ‰ välille.

Fylliitillä ja kiilleliuskeella isäntäkivenä ei $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen suhteen ole eroavaisuutta.

Saattoporassa on analysoitu neljä kahteen eri profiiliin ($y = 18400$ ja $y = 18850$) kuuluvaa näytejoukkoa, eikä niiden kesken ole havaittavissa koordinaatistossa x , y , z eroavaisuutta. $\delta^{34}\text{S}$ -arvon ja alkuaineiden pitoisuuksien välillä ei rikkiä lukuunottamatta ole keskinäistä riippuvuutta. Rikkipitoisuuden ja $\delta^{34}\text{S}$ -arvon välillä on heikko negatiivinen riippuvuus korrelaatiokertoimen ollessa $-0,410$.

Faktorianalyysin tulos Saattoporan $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen ja muun geokemiallisen tiedon riippuvuudesta sekä geokemiallisen tiedon sisäisistä riippuvuuksista on esitetty kuvana 17. $\delta^{34}\text{S}$, Zn, Cu ja Ag ovat sen mukaan keskinäisissä riippuvuussuhteissa, muodostavat ryhmäkorrelaation. As, Ni ja Co muodostavat oman ryhmänsä, joka ei ole testin mukaan missään yhteydessä edelliseen. Ryhmä selittyy gersdorfiitin esiintymisenä. Rikki käyttäytyy itsenäisesti, mutta sillä on, kuten edellä todettiin, heikko negatiivinen riippuvuus $\delta^{34}\text{S}$ -arvosta. Lyijy seuraa rautaa. Sen maksimipitoisuus analysoidussa näyttemateriaalissa on kuitenkin vain 56 ppm. Saattoporan lävistysten SP 22 ja SP 85 näyttemateriaalista analysoitiin kuvassa 17 esiintyvien alkuaineiden lisäksi mangaani. SP 22- ja SP 85- näytteitä koskeva faktorianalyysi antoi lisätietona rikin ja Fe/Mn -suhteen keskinäisen riippuvuuden.

Kuvissa 18a, b, ja c on esitetty $\delta^{34}\text{S}$, kivilaji, samassa näytteessä esiintyvien eri sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen ero ja alkuaineiden pitoisuudet syväkairausrei'än syvyyden funktiona Saattoporan malmia edustavasta lävistyksestä SP 22.

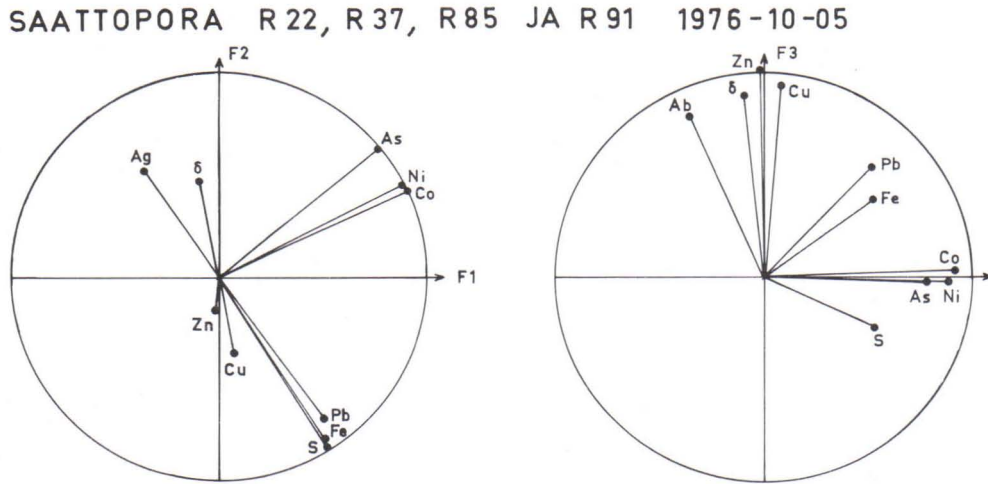
Saattoporan ^{34}S -arvojen tulkinta

Saattoporan analysoiduista 101 näytteestä 70 % ollessa rikki-isotooppikoostumukseltaan raja-arvojen -2 ‰ ja + 2 ‰ välissä näistä 43 %:n edustaessa arvoa 0 ‰ sulfidisen rikin voidaan katsoa indikoivan isotooppikoostumukseltaan homogeenistä rikin lähdeä, jonka $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} \approx 0$ ‰.

Saattoporan kivilajiympäristö on korostuneen vulkaaninen rapautumissedimenttien määrän ollessa vähäinen.

Vulkaanisen rikin isotooppikoostumus vaihtelee -5 ‰ ja + 5 ‰ välillä (Smith-eringale & Jensen, 1963). Vaihtelu johtuu pääasiassa tasapainoisista isotooppireaktioista rikin H_2S ja SO_2 -muotojen välillä. Isotooppisesti kevyt ^{32}S suosii pelkistynyttä H_2S -muotoa raskaamman ^{34}S -isotoopin rikastuessa rikkidioksidiin. Pelkistyneestä H_2S -rikkimuodosta metallien kanssa tapahtuvissa reaktioissa syntyvien sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ -arvot vaihtelevat siten -5 ‰ ja 0 ‰ välillä rikkidioksidista pelkistymällä syntyvän sulfidisen rikin edustaessa $\delta^{34}\text{S}$ -arvoja, jotka vaihtelevat 0 ‰ ja + 5 ‰ välillä. SO_2 -rikin pelkistymisen aiheuttaa esimerkiksi sivukiviin sisältyvä hiili.

Lähtien siitä, että Saattoporan kivilajiympäristössä vulkaanisten kivien osuus on huomattava ja että vulkaanista alkuperää olevan rikin isotooppikoostumuksen vaihtelu



Kuva 17. Modifioitu faktorianalyysi Saattoporan näytejoukoista SP 22, SP 37, SP 85, ja SP 91. Ympyrä on yksikköympyrä.

Fig. 17. Modified factor analysis of the sample populations SP 22, SP 37, SP 85 and SP 91 of the Saattopora ore deposit.

hyvin selittää havaitun $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen vaihtelun Saattoporassa, on johdonmukaista tulkita sulfinen rikki täällä vulkanogeeniseksi.

Rikin ja $\delta^{34}\text{S}$ -arvon välinen heikko, negatiivinen korrelaatio samoin kuin rikki-pitoisuuden ja Fe/Mn-suhteen positiivinen korrelaatio (korrelaatiokerroin = 0.657) tukevat esitettyä tulkintaa. $\delta^{34}\text{S}$ -arvon pieneneminen tarkoittaa pelkistyneen H_2S -rikkimuodon suhteellisen osuuden kasvua systeemissä, siis metallisulfideihin ensi vaiheessa sitoutuvan rikin määrän kasvua. Fe/Mn-suhteen on todettu indikoivan hapetus-pelkistysolosuhteita paikoissa, missä vulkaaniset ekshalaatiot purkautuvat meren pohjaan (Fryer & Hutchinson, 1976). Suuri Fe/Mn-suhde tarkoittaa pelkistäviä olosuhteita. Rikin määrän kasvu Fe/Mn-suhteen kasvaessa on siis johdonmukainen seuraus pelkistävyuden kasvusta.

Riikonkoski

Riikonkosken tutkimusalueen geologiset yleispiirteet

Geologisen tutkimuslaitoksen Riikonkosken tutkimusalue sijaitsee Keski-Lapin liuskevyöhykkeeseen kuuluvan Kittilän vihreäkivialueen eteläosassa, lähellä Keski-Lapin graniittialueen pohjoisreunaa. Pahtavuoma–Saattopora-tutkimusalueeseen nähden Riikonkosken alue sijaitsee 18 km itään, karttalehdillä 2732 12 ja 2734 03.

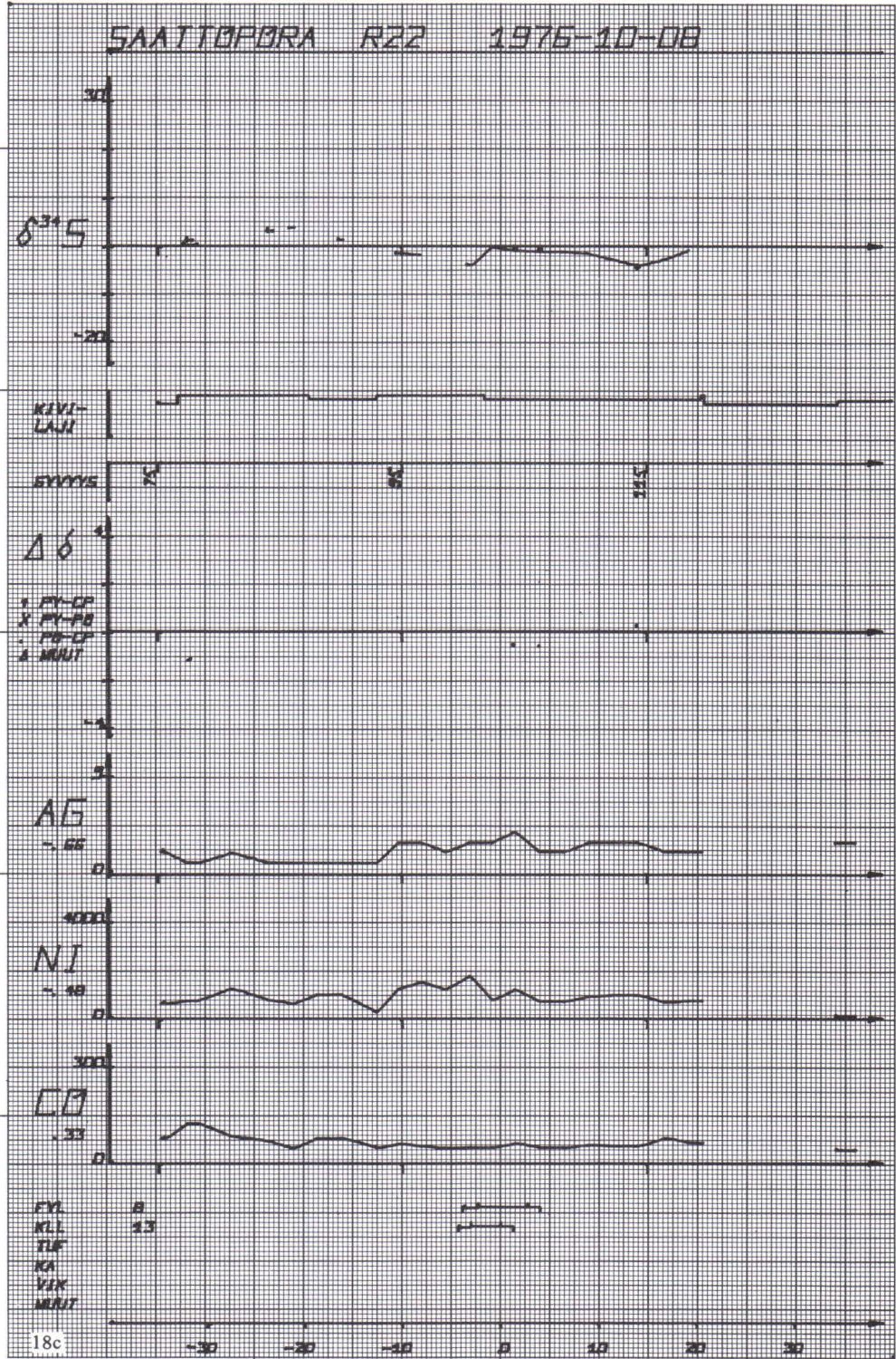
Tutkimusalueella (kuva 19) voidaan erottaa 1) Lapponiumiin kuuluvat liuskeet ja vihreäkivet sekä 2) Kumpumuodostuma. Alueen vanhinta kallioperää ovat Nenosen mukaan (1975) kloriittikiilleliuske ja fylliitti. Niiden päälle tulevat vihreäkivet, joissa on tuffiittisten välikerrosten ohella myös fylliittiraitoja. Sitten seuraavat grauvakat sekä fylliittipatjat. Kallioperän sedimentogeenisten kivilajien nuorimpia ovat Kumpumuodostuman konglomeraatit ja kvartsiitit, jotka ovat osaksi konformisti, osaksi diskordantisti edellisten, Lapponiumiin kuuluvien kivilajien päällä.

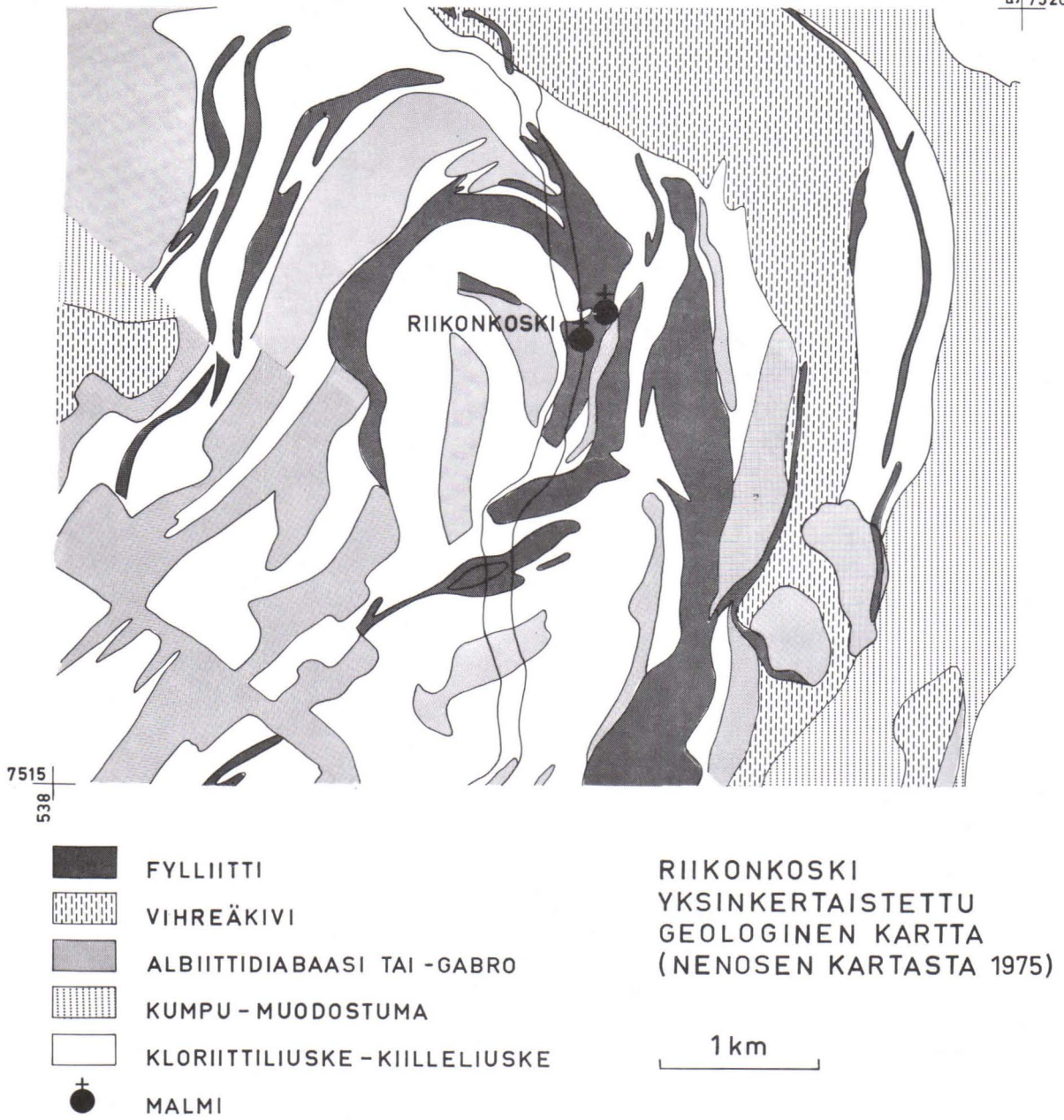


Kuvat 18a-18c. Kuvien selitys tekstissä sivulla 36.

Figs. 18a, b, c. $\delta^{34}\text{S}$, host rock, $\Delta\delta^{34}\text{S}$ between sulfides in the same sample, and element contents as a function of drill depth for the Saattopora ore deposit, drill hole SP 22.







Kuva 19. Riikonkosken alueen geologinen kartta (Geologinen tutkimuslaitos/Nenonen 1975).

Fig. 19. Geological map of the Riikonkoski region (Geological Survey of Finland/Nenonen 1975).

Alueella tavattavat albiittidiabaasit liittyvät vihreäkivivulkanismiin tai ovat aktiivista vulkanismia nuorempia. Ne saattavat lävistää jopa Kumpu-muodostumaa.

Tutkimusalueen tektonista kuvaa luonnehtivat voimakas poimutus ja sen yhteyteen liittyvät juonet, liuskeisuustasot, siirrokset sekä yleisesti esiintyvä breksitoituminen. Riikonkosken malmin lähiympäristö muodostaa monimutkaisen, itään kallistuneen antiklinoriumin, joka on työntynyt nuoremman Kumpu-muodostuman päälle.

Riikonkosken kivilajit

Riikonkosken kloriitti-kiilleliuske on sedimenttikivilaji, joka paikoin sisältää vulkaanisperäistä materiaalia.

Fylliitti eroaa edellisestä vain grafiitti- ja vähäisen sulfidipitoisuutensa johdosta. Sekä kloriitti-kiilleliuskeessa että fylliitissä esiintyy skapoliittia porfyroblastena.

Serisiittiliuske on syntyvaltaan epäselvä. Suureksi osaksi sitä kuitenkin voitaneen pitää happamasta vulkanismista aineksensa saaneena, kemiallisesti rapautuneena, tuffisyntyisenä kivilajina. Grauvakkaa tavataan välikerroksina fylliitissä ja kloriitti-kiilleliuskeissa.

Vihreäkivet ovat emäksisiä laavoja, joissa on monin paikoin tynnylaava- ja agglomeraattirakenteita. Tuffiittiset välikerrokset ovat yleisiä. Samaan vulkaaniseen sarjaan kuuluu myös keratofyyri- ja kvartsikeratofyyriluokan laavasynntyisiä kivilajeja sekä tuffeja, joita alueella edustavat tiiviit albiitti-kvartsikivet, albiittifelsit.

Albiittigabrot ja diabaasit muodostavat konformeja kerrosjuonimaisia intruusioita sedimenttikivilajeissa ja vihreäkivessä. Kerrosjuonet ovat usein siten differentioituneet, että emäksisintä päätä edustavat amfiboli-kloriittikivet, intruusioiden pääosaa albiittigabrot ja albiitti-biotiittikivet sekä sarjan happaminta päätä albitiitit.

Riikonkosken malmit

Riikonkosken malmit, Itämalmi ja Läntiset mineralisaatiot ovat breksiamalmityyppisiä. Niiden isäntäkivenä on fylliitti, serisiittiliuske ja/tai tiivis albiitti-kvartsikivi. Pieneltä osin Riikonkosken Itämalmin alemman osan isäntäkivenä on kloriitti-kiilleliuske ja Läntisissä mineralisaatioissa hienorakeinen albiitti-kvartsikivi. Malmimineraalit esiintyvät breksiafragmentteja iskostavassa albiitti-kvartsi-karbonaattiaineksessa läiskinä ja ohuina suonina sekä heikkona piroitteena breksifragmenteissa.

Itämalmi, joka pohjoispäästään jakautuu kahteen toisistaan erillään olevaan osaan, sijoittuu leveän fylliittihorisontin itäosaan. Selvää malmioiden pituusakselin suuntaa ei ole havaittavissa. Malmiot noudattavat kuitenkin fylliitin kontaktin suuntaa. Malmioista alempi rajoittuu jalkakontaktissa, joka on terävä, fylliitin kontaktissa olevaan siirrosvyöhykkeeseen, johon on tunkeutunut kerrosjuonimainen albiitti-albiittigabrointruusio. Kattopuolella malmi rajautuu heikkoon, huntumaiseen arseenikiisupirotteeseen, rikkikiisu puuttuu lähes täysin. Kupari on ainoa arvometalli.

Läntiset mineralisaatiot muodostuvat useista, toisistaan erillään olevista ja volyymitaan pienistä kiisumineralisaatioista. Kiisuutumien yhdisteleminen saman profiilin eri syväkairausrei'issä ja varsinkin profiilista toiseen, on vaikeaa. Tästä johtuen Riikonkosken kohdemineralisaation osalta ei tässä yhteydessä esitetä tyypillistä kairausleikkausta. Kiisuutuminen jalkakontaktissa on breksioituneen albiitti-kvartsikiven ja runsaasti karbonaattia sisältävän kiillealbitiitin muodostama yhtenäinen vyöhyke. Kiisumineralisaatioiden

kattokontakti on vähittäinen. Läntisissä mineralisaatioissa esiintyy kupari- ja magneettikiisun lisäksi rikkikiisua, joka Nenosen (1972) mukaan on muita malmimineraaleja vanhempaa generaatiota.

Riikonkosken $\delta^{34}\text{S}$ -arvot

Riikonkosken sulfidisen rikin $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen kokonaisvaihtelu on 20,1 ‰ raja-arvojen ollessa $-1,0$ ‰ ja $+19,1$ ‰. Histogrammi Riikonkosken $\delta^{34}\text{S}$ -jakaumasta, rikki-isotooppikoostumuksen vaihtelu ja hajonta eri isäntäkilajeissa sekä $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen korrelointi x, y, z-koordinaattien ja Cu- sekä Co-pitoisuuden kanssa on esitetty kuvassa 20.

Kohdemineralisaatiosta analysoitujen 124 näytteen $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen aritmeettinen keskiarvo on $+14,6$ ‰.

Tarkasteltaessa $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen vaihtelua eri isäntäkilajeissa havaitaan, että isotooppisesti raskaimmat sulfidit liittyvät fylliittiin. $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen hajonta fylliitissä on $+14,5$ ‰: sta $+18,0$ ‰:een. Serisiittiliuskeen ja albiittifelsin, jotka fylliitin ohella yleisimmin esiintyvät isäntäkivenä, sulfidit ovat fylliitin sulfideja isotooppisesti kevyempiä. Serisiittiliuskeen sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen hajonta on $+11,5$ ‰:sta $+16,5$ ‰:een ja albiittifelsin sulfidien $+12,5$ ‰ + $15,0$ ‰. Albiitti-kvartsikivet ja albiitti-kvartsi-karbonaatti-kivet ovat isäntäkivenä oma ryhmänsä. Niiden sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ -arvot ovat analysoidusta isotooppisesti kevyimpiä. $\delta^{34}\text{S}$ korreloi heikon positiivisesti x-koordinaatin arvon kanssa. Malmin eteläosasta pohjoisosiin siirryttäessä $\delta^{34}\text{S}$ -arvo siis kasvaa.

$\delta^{34}\text{S}$ -arvon ja y-koordinaatin arvon välillä ei ole suoranaista riippuvuutta. Havaitaan kuitenkin, että y:n arvoon 1323,1 liittyy $+15,7$ ‰ ja $+19,1$ ‰ välillä vaihteleva $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen keräymä. Kysymyksessä on syväkairausreikä R 347:n lävistys Itämalmista. Tällä syväkairausreijällä ei läntisiä mineralisaatioita ole lävistetty. Syväkairausreikä R 347:n x-koordinaatin arvo on 8050. $\delta^{34}\text{S}/\text{x}$ -koordinaatti -tarkastelussa näkyy nyt sama $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen pieni hajonta Itämalmista.

$\delta^{34}\text{S}$ -arvoilla ja Cu- sekä Co-pitoisuuksilla ei analysoiduissa, kolmea Riikonkosken profiilia edustavissa neljässä näytejoukossa ole mitään keskinäistä riippuvuutta.

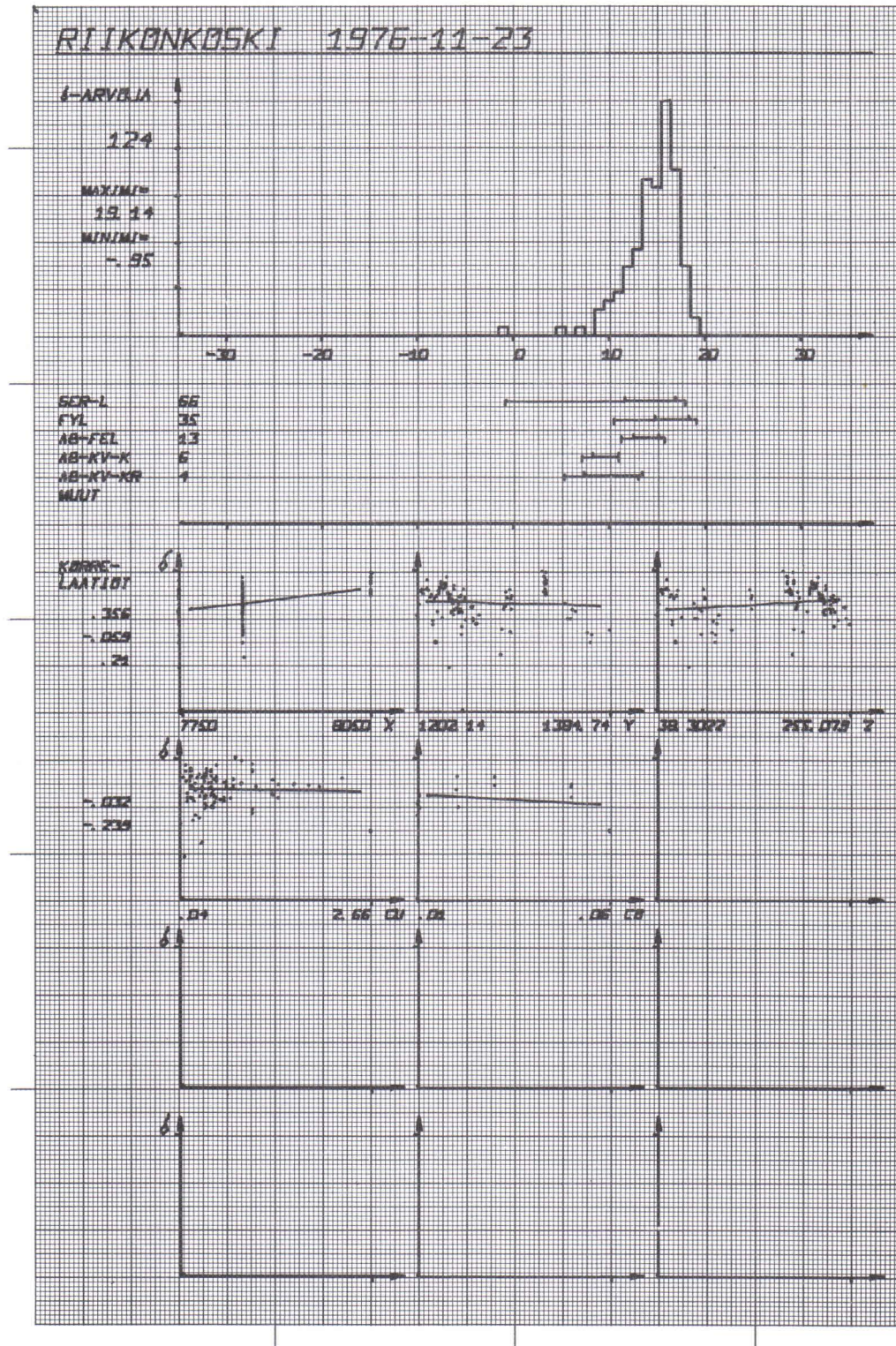
Riikonkosken $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen täydellinen riippumattomuus kuparin ja koboltin esiintymisestä sekä jälkimmäisten täydellinen riippumattomuus toisistaan ilmenee faktorianalyysin (kuva 21) tuloksesta.

Kuvissa 22 – 24 on esitetty $\delta^{34}\text{S}$, kililaji, samassa näytteessä esiintyvien eri sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen ero sekä kuparin ja koboltin pitoisuudet syväkairausreiän syvyyden funktiona kolmesta Riikonkosken kolmea analysoitua profiilia edustavasta lävistyksestä.

Riikonkosken $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen tulkinta

Thode ja Monster (1967) ilmoittavat meriveteen liuenneen sulfaatin $\delta^{34}\text{S}$ -arvoksi Grenville Sarjan muodostumisen aikana (1000 Ma) $+14,5$ ‰. Edelleen heidän mukaansa meriveden sulfaatin $\delta^{34}\text{S}$ -arvo aikana <1000 Ma. >635 Ma. evaporaattisulfaateista mitattuna on $+14,6$ ‰. Vinogradov (1972) arvioi Keski-Proterotsooisen (2000 Ma.) meriveden sulfaatin $\delta^{34}\text{S}$ -arvon suuruusluokaksi $+20$ ‰.

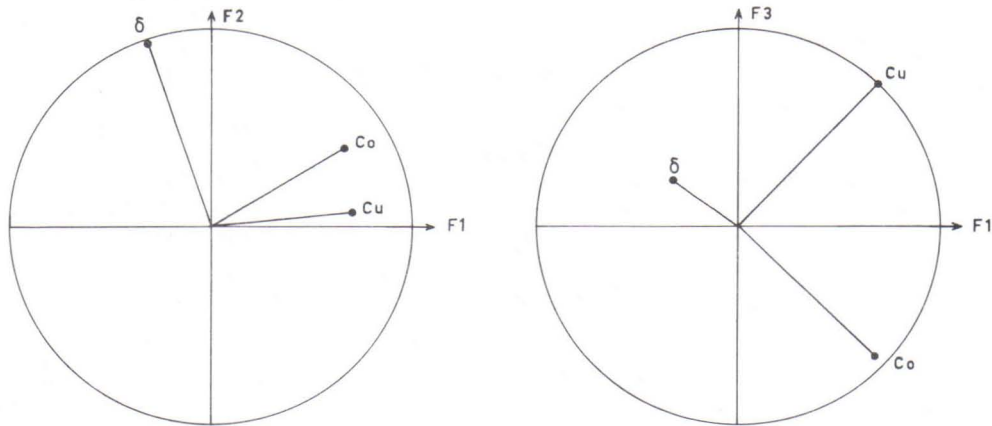
Riikonkosken sulfidisen rikin $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen aritmeettinen keskiarvo on $+14,6$ ‰. Kun tarkastellaan kokoomahistogrammia, (kuva 2) havaitaan, että Pahtavuoman positiivisissa $\delta^{34}\text{S}$ -arvoissa $+15$ ‰ suuruusluokan jälkeen positiiviseen suuntaan siirryttäessä



Kuva 20. Histogrammi Riikonkosken $\delta^{34}\text{S}$ -jakaumasta, rikki-isotooppikoostumuksen vaihtelu ja hajonta eri isäntäkivilajeissa sekä $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen korrelointi x, y, z- koordinaattien ja Cu- sekä Co-pitoisuuden kanssa.

Fig. 20. Histogram of the $\delta^{34}\text{S}$ values of Riikonkoski sulfides, variation and standard deviation of sulfur isotope composition in different host rocks and correlation between the $\delta^{34}\text{S}$, x, y, z coordinates, and Cu and Co contents.

RIIKONKOSKI 1976-11-16



Kuva 21. Modifioitu Riikonkosken $\delta^{34}\text{S}$, Cu- ja Co-muuttujien faktorianalyysi. Ympyrä on yksikköympyrä.

Fig. 21. Modified factor analysis of $\delta^{34}\text{S}$, Cu and Co variables in the Riikonkoski ore deposit.

arvojen esiintymistiheys kasvaa. Kokoomahistogrammista ilmenee edelleen, että Rautuvaarassa + 15 ‰ isotooppisesti raskaampia sulfideja esiintyy vain satunnaisesti.

Edellisen perusteella näyttää siltä, että meriveden sulfaatin $\delta^{34}\text{S}$ -arvo Lapin Rikki-isotooppitutkimuksen kohdemineralisaatioiden muodostumisen aikana olisi ollut suuruusluokaltaan + 15 ‰, ehkä sama kuin Thoden ja Monsterin (1967) ilmoittama + 14,6 ‰.

Mikäli meriveden sulfaatti suoraan bakteerien vaikutuksesta (*Desulphovibrio desulphuricans*) tai epäorgaanisesti olisi pelkistynyt rikkivedyksi muodostuvan sedimenttipatjan yläosissa, ainoastaan täydellinen, kvantitatiivinen, tai lähes täydellinen pelkistyminen selittäisi sen, että H_2S :n $\delta^{34}\text{S}$ -arvot olisivat samaa suuruusluokkaa kuin lähtöateriaalin $\delta^{34}\text{S}$, + 15 ‰ (Kaplan *et al.*, 1960). Merivedestä suoraan tapahtunut pelkistyminen ei kuitenkaan selittäisi sitä, että 46 % $\delta^{34}\text{S}$ -arvoista on isotooppisesti raskaampia kuin + 15 ‰. Tämä edellyttäen, että meriveden $\delta^{34}\text{S}$ -arvo on ollut + 15 ‰.

Merivedestä sedimentaation aikana saostuneiden sulfaattimineraalien rikin $\delta^{34}\text{S}$ -arvo on sama tai suurempi kuin meriveteen liuenneen SO_4^{2-} :n $\delta^{34}\text{S}$, ~ + 15 ‰. Jos Pahtavuoman $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen tulkinnan yhteydessä esitetyllä tavalla termaalivedet liuottavat sedimenttipatjan sulfaattimineraaleja, näin syntyneen liuoksen kvantitatiivinen tai lähes kvantitatiivinen pelkistyminen tuottaa rikkivetyä, jonka $\delta^{34}\text{S}$ on sama tai lähes sama kuin liuoksen $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$. Näin selittyvät myös + 15 ‰ isotooppisesti raskaammat sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ -arvot. Liuoksen kvantitatiivinen tai lähes kvantitatiivinen pelkistyminen puolestaan edellyttää, että reaktio;



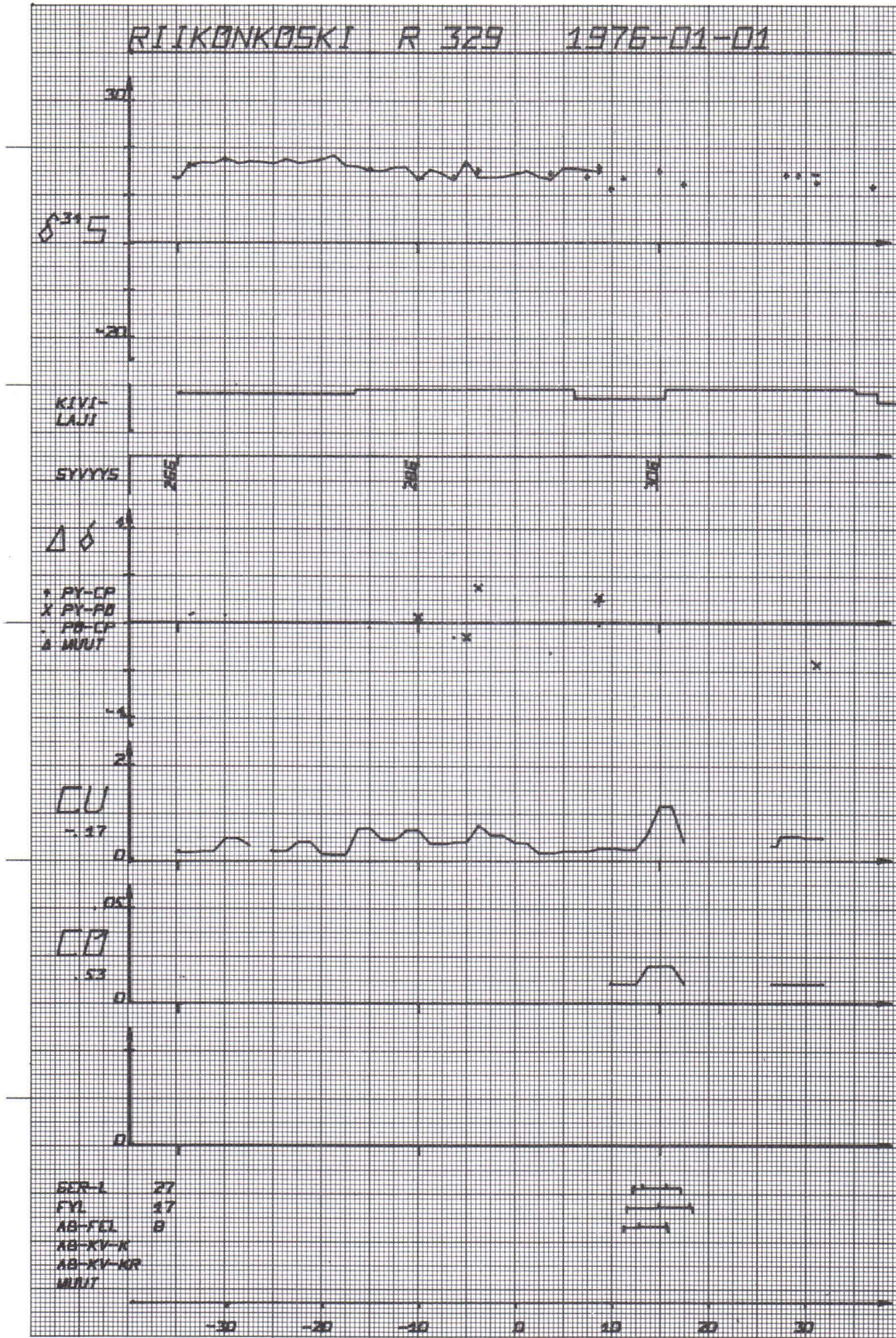
etenee loppuun tai lähes loppuun oikealle. Tällöin 1 % H_2S tuottamiseen tarvittaisiin 4 % anhydriittia, painoprosentteina ilmaistuna. Reaktiotuotteena syntyvän kalsiitin

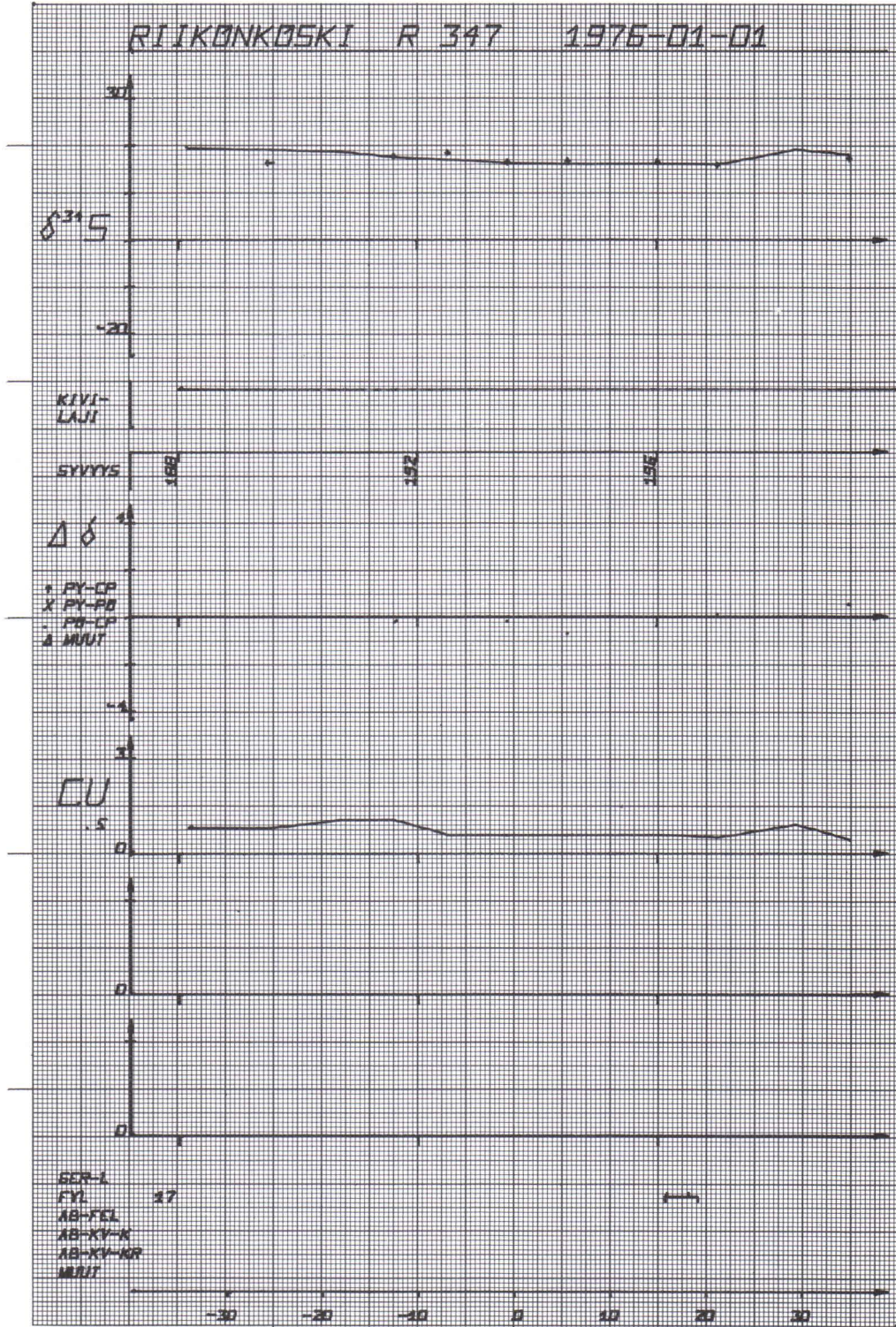


22

Kuvat 22-24. Kuvien selitys tekstissä sivulla 43.

Figs. 22-24. $\delta^{34}\text{S}$, host rock, $\Delta\delta^{34}\text{S}$ between sulfides in the same sample and Cu, Co contents as a function of drill depth for three profiles in the Riihonkoski ore deposit.





määrä painoprosentteina olisi 3.

Sulfaatin epäorgaanisen pelkistymisen käyttövoimana on Riikonkoskella ollut vulkaanisen toiminnan tuottama lämpöenergia termaalivesissa. Täällä samoin kuin Pahlavuomassa termaalivedet ovat toimineet myös metallinkantajina.

Kvantitatiivinen tai lähes kvantitatiivinen liuenneen sulfaatin pelkistyminen selittää myös analysoitujen Cu- ja Co-pitoisuuksien täydellisen riippumattomuuden $\delta^{34}\text{S}$ -arvoista.

Läntisissä mineralisaatioissa havaittu Itämalmia suurempi $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen hajonta (kuva 20) sekä Läntisten mineralisaatioiden sulfidien taipumus Itämalmien sulfideja pienempiin $\delta^{34}\text{S}$ -arvoihin johtuu siellä tavattavasta pyriitistä. $\delta^{34}\text{S}$ -arvoista, jotka ovat + 13 ‰ pienempiä, 78 % (18/23) on mitattu pyriitistä. Rikki-isotooppianalyyseiden tulokset ovat siten sopuosinnassa Nenosen (1972) esittämän tulkinnan kanssa, että Läntisissä mineralisaatioissa tavattava rikkikiisuus olisi eri generaatiota kuin magneetti- ja kupariikiisuus.

Rautuvaara

Rautuvaaran tutkimusalueen geologiset yleispiirteet

Rautaruukki Oy:n Rautuvaaran rautamalmialue (kuva 25) sijaitsee Keski-Lapin liuskevyöhykkeen länsiosassa, Pahtavuoma–Saattopora -tutkimusalueesta 14 km etelään.

Rautuvaaran rautamalmialueen sedimenttikivilajit kuuluvat epikontinentaalisedimenttien ryhmään (Hiltunen & Tontti, 1976) ja ovat vanhimmasta nuorimpaan lueteltuna: 1) kvartsiitti, 2) kvartsi-maasälpäliuske, 3) karbonaatti- ja karsikivet, joihin magnetiittimalmit liittyvät sekä 4) amfiboliitti. Kumpumuodostuman konglomeraatit ja kvartsiitit ovat edellisiä nuorempia ja sijoittuvat stratigraafisesti niiden päälle.

Tutkimusalueen kallioperää hallitseva monzoniitti eri variantteineen on synkinemaattinen intrusiivikivi. Sen kontakti sedimenttikivilajien kanssa on yleensä konformi, mutta siirroksien suunnassa tavataan myös leikkaavia kontakteja (Hiltunen & Tontti, *op. cit.*).

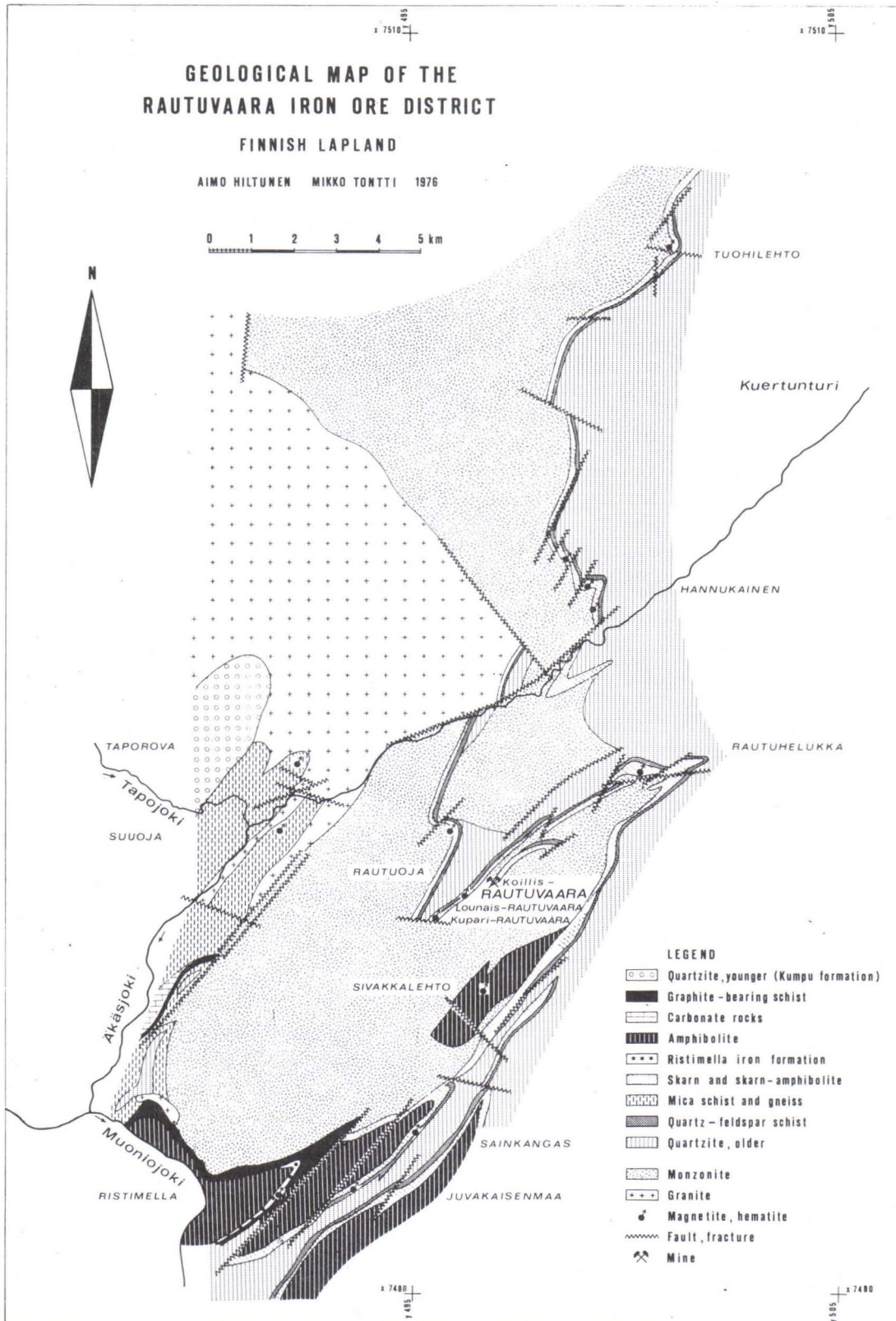
Yksityiskohtainen alueen tektoninen tulkinta ja kivilajikuvaukset on esitetty Hiltusen ja Tontin (1976) julkaisemassa tutkimuksessa.

Rautuvaaran kivilajit

Rautuvaaran kivilajeista kuvataan tämän tutkimuksen yhteydessä ainoastaan karsikivien ryhmä.

Stratigraafisesti karsikivivyöhyke muodostaa kvartsi-maasälpäliuskeiden päällä olevan, jatkuvan horisontin, jonka paksuus vaihtelee muutamista metreistä yli sadan metrin. Konformit monzoniitti-intruusiot jakavat vyöhykkeen keskenään konformeihin osavyöhykkeisiin (Hiltunen & Tontti, 1976).

Karsikiven mineraalikoostumus vaihtelee suuresti. Päämineraalien mukaan voidaan erottaa seuraavat tyypit: 1) diopsidikarsi, 2) sarvivälke-diopsidikarsi, 3) sarvivälkekarsi. Yleisin tyyppi on raitainen sarvivälke-diopsidikarsi, joka sarvivälkkeen ja diopsidid lisäksi sisältää plagioklaasia ja paikoin skapoliittia. Aksessorisina mineraaleina esiintyvät kvartsi, titaniitti, apatiitti, biotiitti, kloriitti, serpentiini, epidootti, granaatti ja turmaliini.



Kuva 25. Rautuvaaran rautamalmin alueen geologia.
Fig. 25. The geology of the Rautuvaara iron ore district.

Karsivöhykkeeseen kuuluu myös amfiboliitteja. Amfiboliittien päämineraaleina esiintyvät sarvivälke, plagioklaasi, diopsidi ja biotiitti sekä paikoin magnetiitti ja skapoliitti.

Karsivöhykkeeseen kuuluvaksi tai ainakin sen yhteydessä esiintyväksi on luettava Kupari-Rautuvaarassa tavattava albiitti-antofylliittikivi, siellä esiintyvän pirotteisen kuparimalmimineralisaation isäntäkivi.

Rautuvaaran malmit

Rautuvaarassa malmiesiintymän seitsemän sulfidipitoista magnetiittimalmiota liittyvät karsikivivöhykkeeseen. Ne ovat vyöhykkeen suhteen konformeja linssejä tai laattoja. Malmioiden pituusakselin suunta yhtyy alueelliseen, lounaiseen lineaatioon. Hiltusen ja Tontin (1976) mukaan karsihorisontin voimakkaasti poimuttuneet osat, varsinkin jos akselitason suuntaiset siirrokset leikkaavat horisonttia, ovat olleet malmi-muodostuksen kannalta tärkeitä. Malmioiden en echelon -rakenteen mukainen asema toistensa suhteen olisi siten tulos poimutuksesta ja/tai horisonttia leikkaavasta siirroksista.

Magneetiitin ohella malmi sisältää vaihtelevia määriä magneettikiisua, vähän rikki-kiisua sekä paikoin kuparikiisua. Kupari-Rautuvaarassa ($y = 6500$) kuparikiisuus esiintyy yhdessä magneetiitin kanssa pirotteena albiitti-antofylliitti -kivessä.

Rautuvaaran $\delta^{34}\text{S}$ -arvot

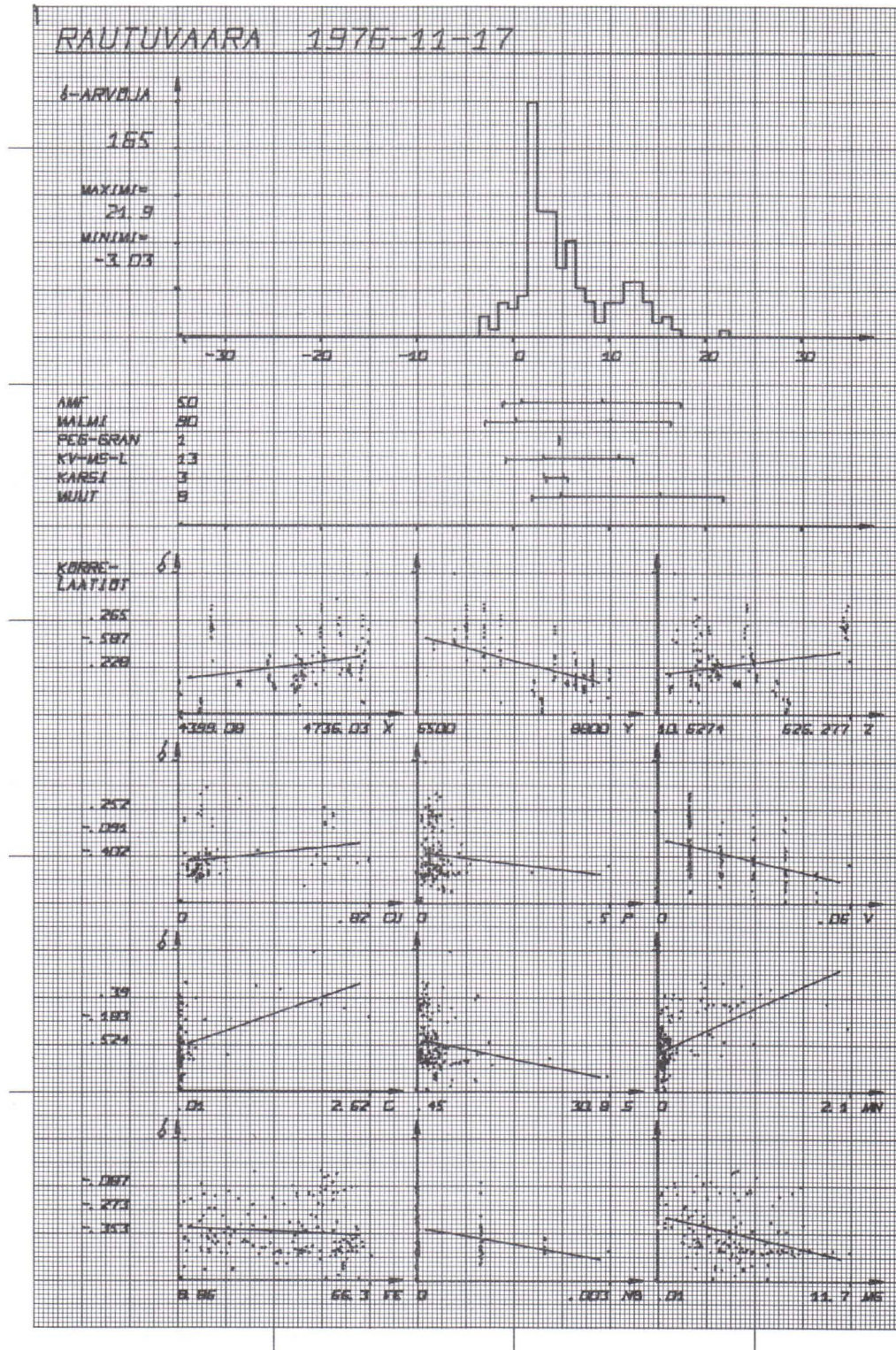
Rautuvaaran sulfidisen rikin $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen kokonaisvaihtelu on $24,9 \text{ ‰}$ raja-arvojen ollessa $-3,0 \text{ ‰}$ ja $+ 21,9 \text{ ‰}$. Histogrammi Rautuvaaran $\delta^{34}\text{S}$ jakaumasta, rikki-isotooppikoostumuksen vaihtelu ja hajonta eri isäntäkilajeissa sekä $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen korrelointi eri alkuaineiden kanssa on esitetty kuvassa 26.

$\delta^{34}\text{S}$ -arvojen jakaumassa havaitaan kaksi maksimia, $+ 2,5 \text{ ‰}$ ja $+ 12,5 \text{ ‰}$.

Malmin isäntäkivellä ei ole analysoituja 165 näytettä koskevan, tutkimusprojektin käytössä olleen litologisen tiedon perusteella havaittu olevan merkitystä sulfidien rikki-isotooppi koostumukseen.

Tarkasteltaessa $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen riippuvuutta paikkakoordinaateista havaitaan $\delta^{34}\text{S}$ -arvon ja y -koordinaatin arvon selvä negatiivinen korrelaatio (korrelaatiokerroin = $-0,587$). $\delta^{34}\text{S}$ -arvot siis pienenevät siirryttäessä Kupari-Rautuvaarasta ($y = 6500$) Lounais-Rautuvaaran ($7100 < y < 7500$) kautta Koillis-Rautuvaaraan ($y > 7900$).

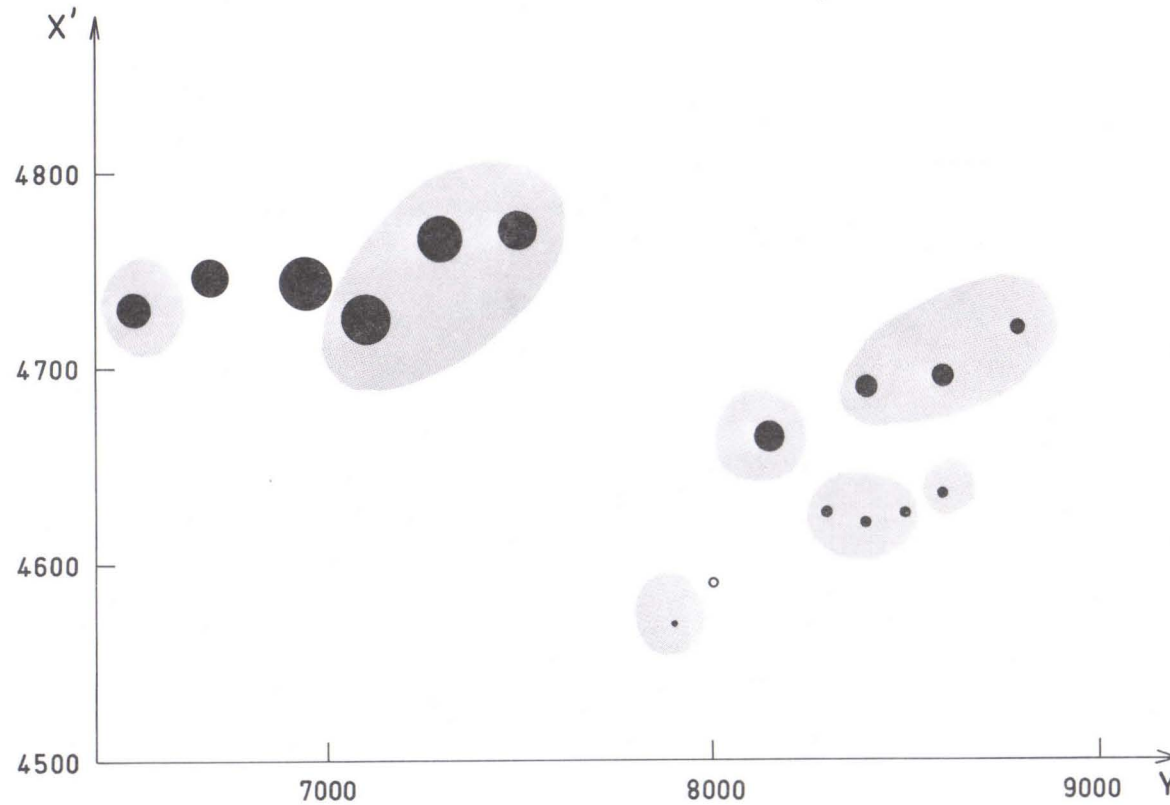
Yksityiskohtaisemman kuvan $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen paikkariippuvuudesta antaa kuvan 27 tarkastelu. Siinä tutkitut malmilävistyksen on projisoitu tasoon, joka on keskimääräisesti kohtisuorassa malmilinsien tai -laattojen tasoa vastaan kairausprofiileissa. Tarkastelutaso muodostaa 15° kulman x -akselin kanssa. Kääntäminen on suoritettu vastapäivään tutkimuslinjan $x = 4500$ ympäri. Kallistettua tasoa on käytetty vaakatason asemasta siksi, etteivät saman malmion eri syvyyksillä olevat lävistyksen projektiossa joutuisi erilleen kaateesta johtuen. Lävistysten projektioasteisiin kallistetussa tasossa on kuhunkin piirretty ympyrä, jonka halkaisija kuvaa lävistyksen näytejoukon rikki-isotooppikoostumuksen keskiarvoa. Samaa malmiota edustavien näytejoukkojen $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvot on yhdistetty toisiinsa rasterivarjostuksella. Kuvan (27) perusteella jokaisella Rautuvaaran malmiolla on oma karakteristinen $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvonsa. Tarkastelussa havaitaan edelleen, että kulun suunnassa toisiaan seuraavien malmioiden rikki-isotooppikoostumusten keskiarvot ovat



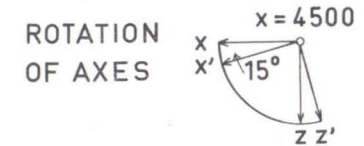
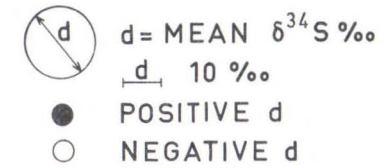
Kuva 26. Histogrammi Rautuvaaran $\delta^{34}\text{S}$ -jakaumasta, rikki-isotooppikoostumuksen vaihtelu ja hajonta eri isäntäkilajeissa sekä $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen korrelointi eri alkuaineiden kanssa.

Fig. 26. Histogram of the $\delta^{34}\text{S}$ values of Rautuvaara sulfides, variation and standard deviation of sulfur isotope composition in different host rocks and correlation between the $\delta^{34}\text{S}$ and contents of different elements.

S-ISOTOPE CHARACTERISTICS RAUTUVAARA

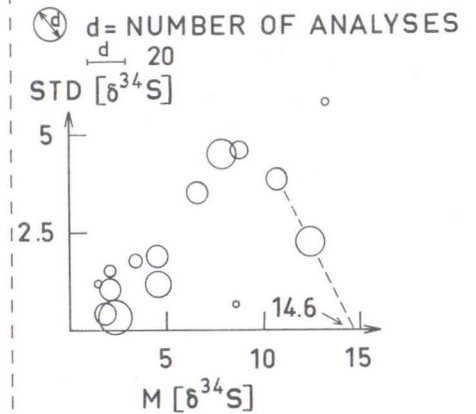


LEGEND



SCALES: $x = 1:2000$
 $y = 1:10000$

PLOT OF STANDARD DEVIATION
 AGAINST MEAN $\delta^{34}\text{S}$ ‰ OF THE
 SAMPLE POPULATIONS

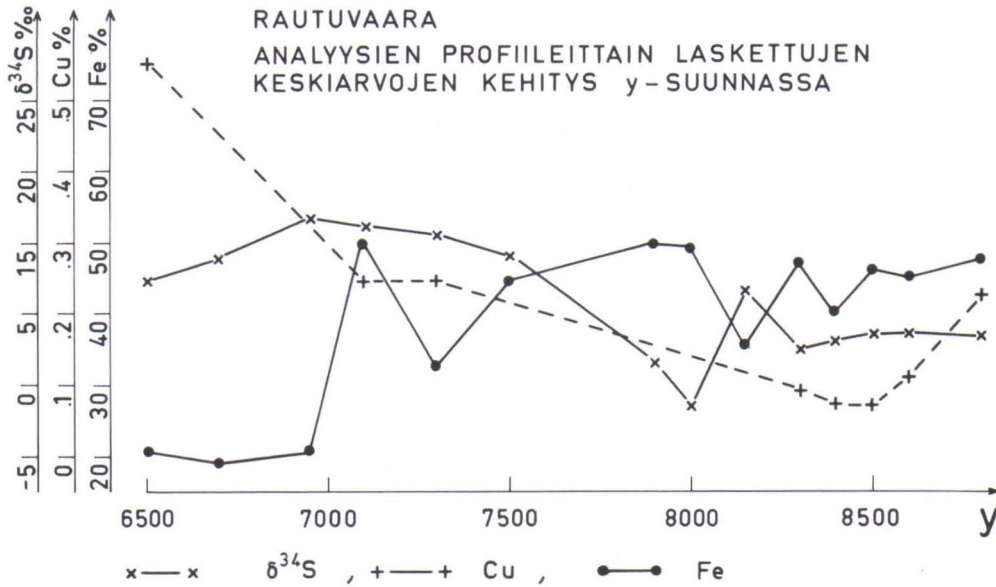


Kuva 27. Rautuvaaran eri malmioiden karakteristiset $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvot kallistetussa projektioitasossa. Rasterivarjostus yhdistää saman malmion eri näytejoukkojen $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvoja. $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen standardihajonnan ja $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvon välinen riippuvuus (kuva oikealla alhaalla).

Fig. 27. Characteristic mean $\delta^{34}\text{S}$ values of the Rautuvaara ore bodies in an inclined projection plane. Screening combines to means of the sample populations of the same ore body. Interdependence between the standard deviation and the arithmetic mean of the $\delta^{34}\text{S}$ values (right-hand corner).

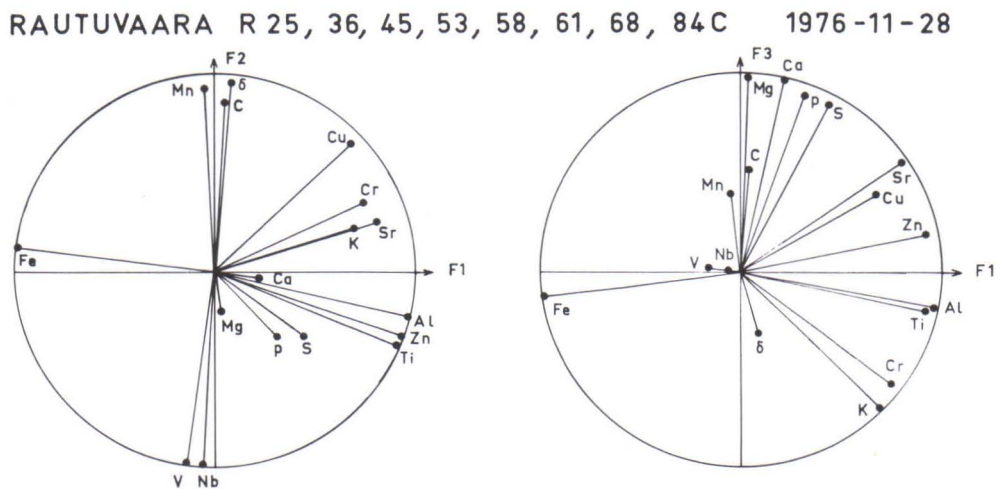
samaa suuruusluokkaa. Malmioiden karakteristisesta rikki-isotooppikoostumuksesta voidaan siten johtaa malmihorisonttien karakteristiset $\delta^{34}\text{S}$ -arvot.

$\delta^{34}\text{S}$ -arvojen sekä Fe- ja Cu- pitoisuuksien välillä ei ole suoraan keskinäistä riippuvuutta. Tarkasteltaessa $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen sekä Fe- ja Cu-pitoisuuksien näytejoukottain laskettuja keskiarvoja y-koordinaatin funktiona (kuva 28) havaitaan raudan suhteellisen määrän kasvavan, kuparin suhteellisen määrän ja $\delta^{34}\text{S}$ -arvon pienenevän siirryttäessä Kupari-Rautuvaarasta Koillis-Rautuvaaraan.



Kuva 28. ^{34}S -arvojen sekä Fe- ja Cu-pitoisuuksien näytejoukoittain lasketut keskiarvot y-koordinaatin funktiona.

Fig. 28. Evolution of the $\delta^{34}\text{S}$, Cu, and Fe means calculated in profiles of the y-direction.



Kuva 29. Modifioitu Rautuvaaran näytejoukkojen faktorianalyysi. Ympyrä on yksikköympyrä.

Fig. 29. Modified factor analysis of the Rautuvaara sample populations.

$\delta^{34}\text{S}$ -arvojen riippuvuutta näytteitä koskevasta muusta geokemiallisesta tiedosta sekä geokemiallisen tiedon sisäisiä riippuvuuksia on testattu faktorianalyysin avulla (kuva 29). Analyysin antaman tuloksen mukaan $\delta^{34}\text{S}$ -arvo on riippumaton mekanismista, joka säätelee raudan esiintymistä systeemissä. Rikki-isotooppikoostumus on sen sijaan voimakkaasti riippuvainen mangaanin ja hiilen määristä. Faktorianalyysin mukaan Rautuvaarassa esiintyvät seuraavat ryhmäkorrelaatiot: 1) $\delta^{34}\text{S}$, Mn, C, (V, Nb), 2) Fe, Al, Ti, (Zr), 3) Ca, P, Mg, S, 4) K, Cr, 5) Cu, Sr. Sulkuihin merkittyjen alkuaineiden lataukset ovat tutkituille faktoreille pieniä.

Seuraavissa kuvissa (30a - 31c) on esitetty $\delta^{34}\text{S}$, kivilaji, samassa näytteessä esiintyvien eri sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen ero sekä alkuaineiden pitoisuudet syväkairausreiän syvyyden funktiona Kupari-Rautuvaaran malmia (R 25) ja yhtä Koillis-Rautuvaaran malmiota (R 61) edustavissa lävistyksissä.

Kupari-Rautuvaarassa (kuvat 30a, b, c) havaitaan $\delta^{34}\text{S}$ -arvon + 5 ‰ muodostavan sulfidien rikki-isotooppikoostumuksen pohjataso. Malmin kattopuolella esiintyy lisäksi sulfideja, joiden $\delta^{34}\text{S}$ -arvo on suurempi kuin + 10 ‰ (maksimi $\delta^{34}\text{S} = + 17,5$ ‰).

Koillis-Rautuvaaran lävistyksen R 61 (kuvat 31a, b, c) $\delta^{34}\text{S}$ -arvot ovat erittäin konstantteja. Niiden aritmeettinen keskiarvo on + 2,3 ‰ ja hajonta 0,3 ‰.

Rautuvaaran 16 näytejoukossa on havaittavissa $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvon ja -hajonnan välinen riippuvuus. Riippuvuutta ilmentää kuvan 27 oikeassa alakulmassa oleva diagrammi. Hajonta-keskiarvo -koordinaatistossa ympyröiden halkaisijat ovat verrannollisia näytejoukon näytteiden lukumäärään ja indikoivat siten hajonta-keskiarvo -havainnon luotettavuutta. Diagrammista (kuva 27) todetaan, että $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvon kasvaessa $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen hajonta ensin kasvaa keskiarvoon + 10 ‰ asti. Kun $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvo ylittää + 10 ‰ ja lähestyy arvoa + 15 ‰ $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen hajonta pienenee. Hajonta lähestyy nolaa, kun $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvo lähestyy arvoa 0 ‰ tai + 15 ‰. Hajonta on suurimmillaan, kun $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvo on ääriarvojen puolivälissä.

Rautuvaaran $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen tulkinta

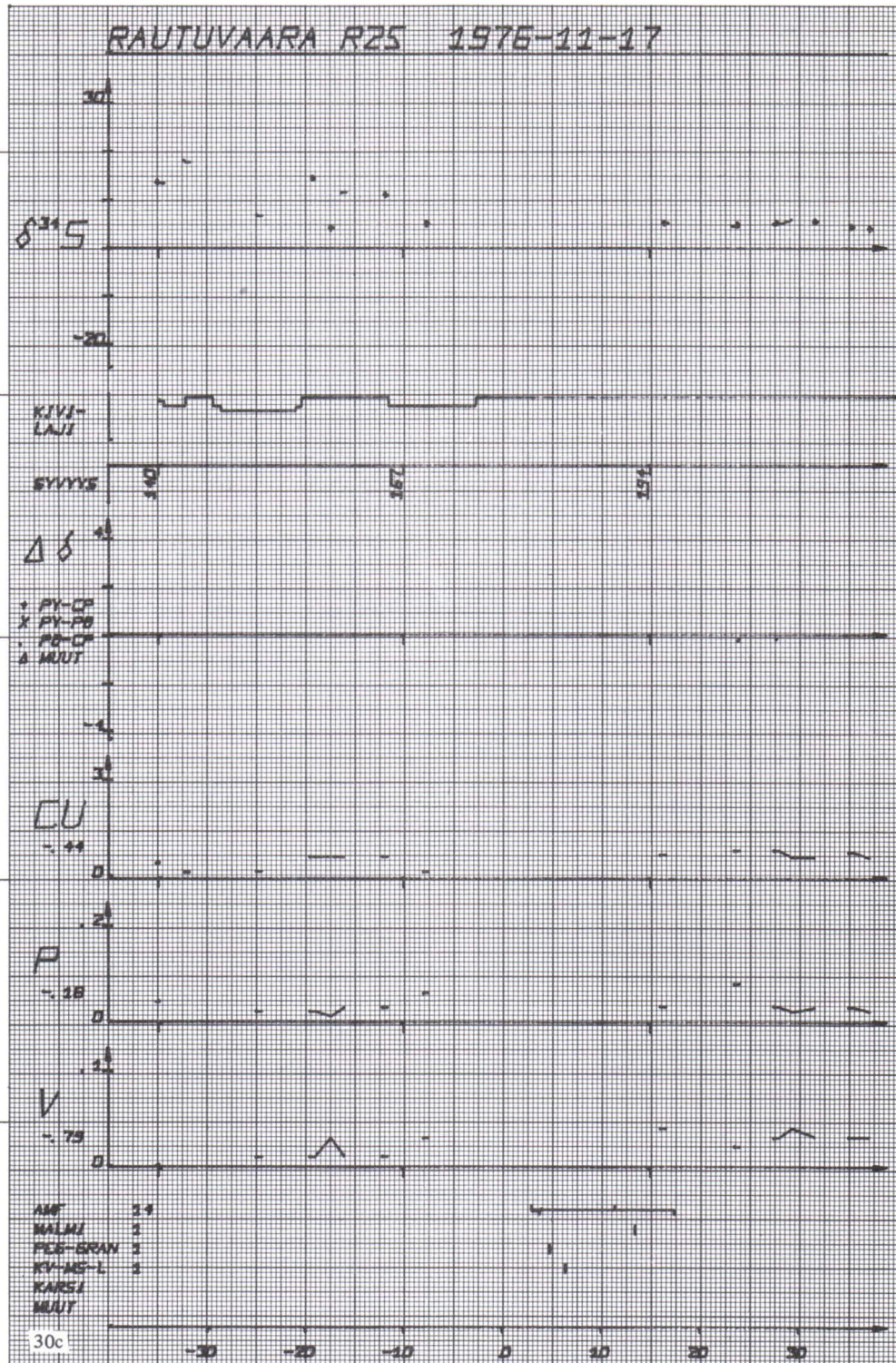
Rautuvaaran sulfidisen rikin isotooppikoostumusta kuvaavan histogrammin (kuva 26) kaksi osamaksimia, saman näytejoukon $\delta^{34}\text{S}$ -arvoissa yleisesti havaittavat kaksi populaatiota (konstantti pohjataso ja sitä suuremmat, vaihtelevat $\delta^{34}\text{S}$ -arvot) sekä $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen hajonnan riippuvuus $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvosta viittaavat siihen, että Rautuvaaran sulfidit ovat saaneet rikkinsä kahdesta eri, volyymitaan merkitsevistä lähteistä. Sulfidinen rikki on peräisin joko lähes yksinomaan sulfaattimineraalien kautta meriveden sulfaatista ($\delta^{34}\text{S} \approx + 14,6$ ‰), se on lähes yksinomaan vulkaanista ($\delta^{34}\text{S} \approx 0$ ‰), tai peräisin näiden seoksesta. Alunperin sulfaattisen rikin ja vulkaanista alkuperää olevan rikin määrällinen suhde pienenee Kupari-Rautuvaarasta Lounais-Rautuvaaran kautta Koillis-Rautuvaaraan. Kupari- ja Lounais-Rautuvaarassa sulfidien rikki on suurelta osin peräisin sulfaattimineraalien kautta merivedestä. Koillis-Rautuvaarassa sulfidien rikki on valtaosaltaan vulkaanista alkuperää.

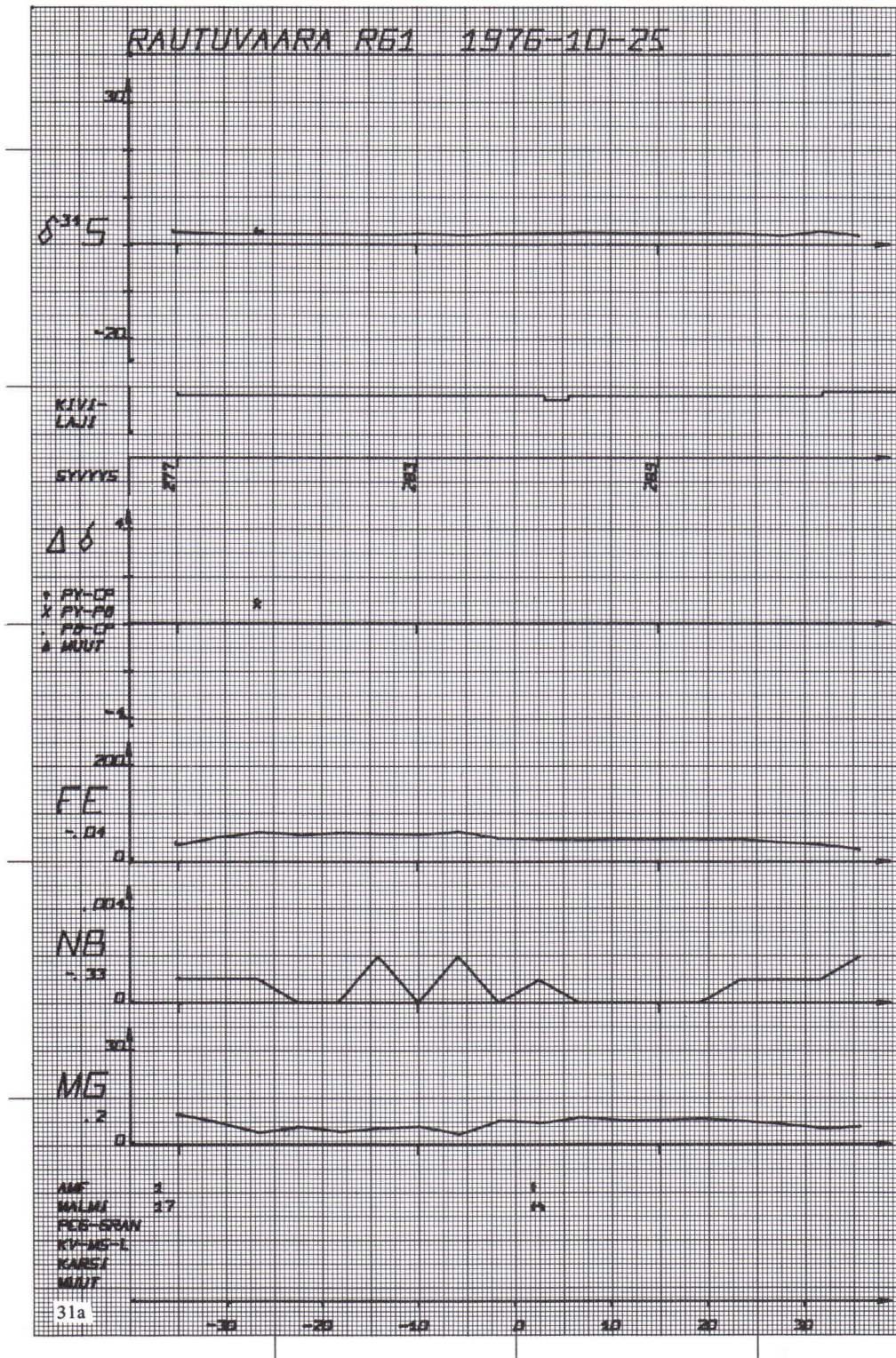
Edellyttäen, että aktiiviseen vulkanismiin liittyneet termaalivedet Pahtavuoman ja Riikonkosken tulkintojen yhteydessä esitetyllä tavalla ovat liuottaneet sedimenttipatjaan alunperin kuuluneet sulfaattimineraalit joko kokonaan tai osaksi, ja että liuoksen sulfaatti pelkistyy kvantitatiivisesti tai lähes kvantitatiivisesti, saostuvien sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ -arvot ovat lähes samoja kuin liuoksen totaalirikin $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}_2$. Jos vulkaanisen H_2S :n määrä on sulfaatin määrään verrattuna pieni liuoksessa, saostuvien sulfidien

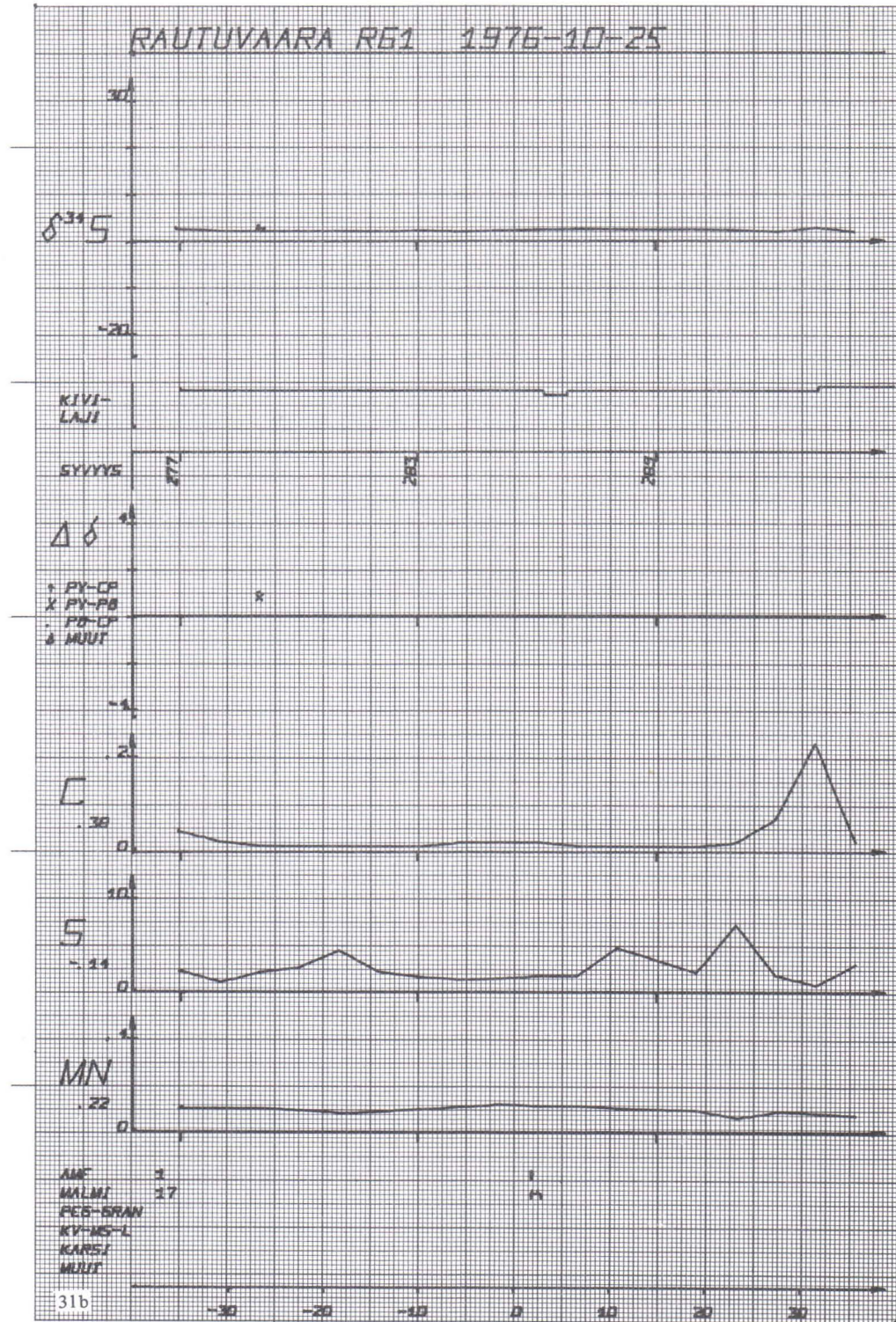


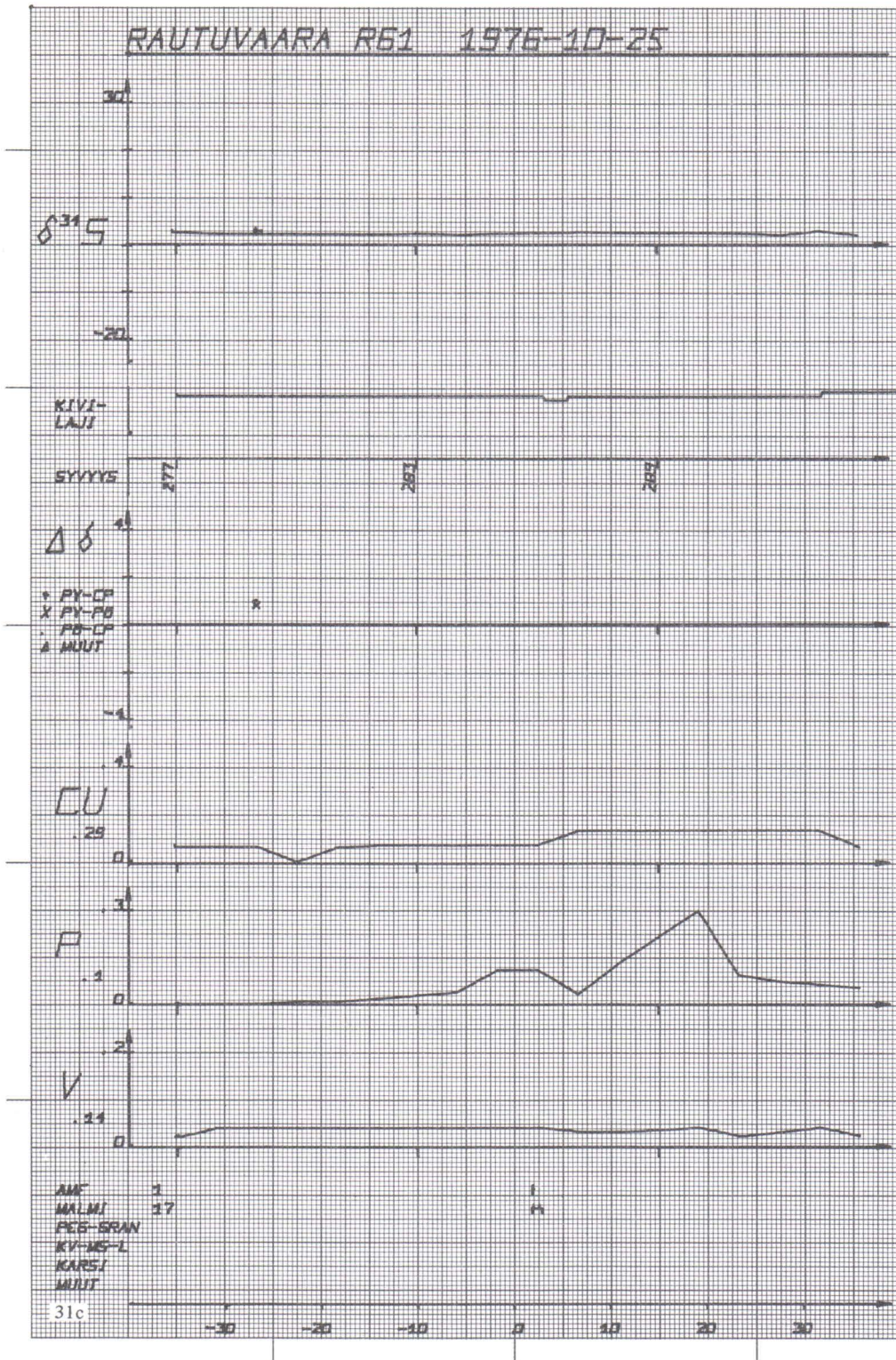
Kuva 30a-31c. Kuvien selitys tekstissä sivulla 55.

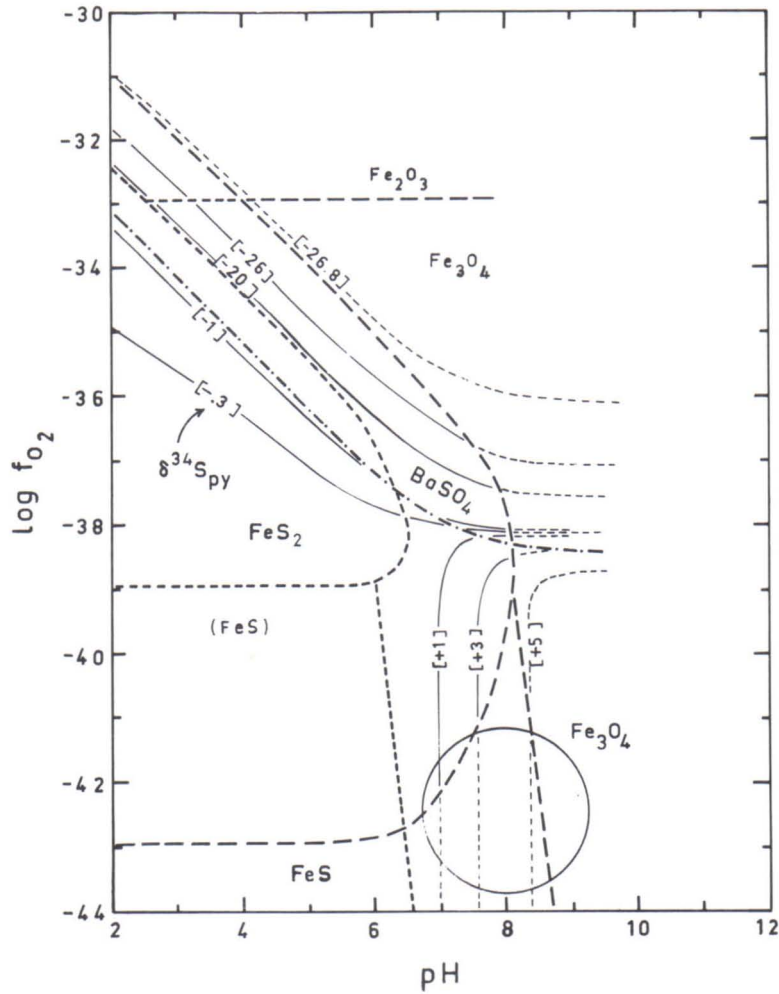
Figs. 30a-31c. $\delta^{34}\text{S}$, host rock $\Delta\delta^{34}\text{S}$ between sulfides in the same sample, and element contents as a function of drill depth for the Kupari-Rautuvaara ore body (R 25) and the Koillis-Rautuvaara ore body (Rb 1).











Kuva 32. $\delta^{34}\text{S}$ -arvon riippuvuus fluidin pH- ja f_{O_2} -arvoista, Fe-S-O -mineraalien pysyvyyskentät sekä BaSO_4 -liukoisuusraja 250°C lämpötilassa Ohmoton mukaan (1972).

Fig. 32. Comparison of the positions of $\delta^{34}\text{S}$ contours with the stability fields of Fe-S-O minerals and barite at 250°C, after Ohmoto (1972). The circle represent the situation of the Rautuvaara deposit.

- Fe-S-O pysyvyyskentät, kun $\Sigma\text{S} = 0,1$ moolia/kg H_2O
- Fe-S-O mineral boundaries at $\Sigma\text{S} = 0,1$ moles/kg H_2O
- [] - $\delta^{34}\text{S}_i$ ‰
- · - · - BaSO_4 - liukoisuusraja, kun $m_{\text{Ba}^{2+}} + \cdot m_{\Sigma\text{S}} = 10^{-4}$
- · - · - barite soluble/insoluble boundary at $m_{\text{Ba}^{2+}} + \cdot m_{\Sigma} = 10^{-4}$.

$\delta^{34}\text{S}$ on lähellä arvoa + 14,6 ‰, ja $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen hajonta on pieni. Mikäli vulkaaninen rikki on liuoksen pääasiallinen rikkimuoto, saostuvien sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ on lähellä arvoa 0 ‰, ja $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen hajonta on pieni. Mikäli sulfidit saostuvat edellisten vaihtelevan määräsuhteisista seoksista, missä SO_4^{2-} - ja H_2S - rikkimuodot molemmat voivat olla määrältään merkitseviä, niiden $\delta^{34}\text{S}$ on $< \sim + 14,6 \text{ ‰} > \sim 0 \text{ ‰}$ ja $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen hajonta on suuri.

$\delta^{34}\text{S}$ -arvon riippuvuutta liuoksen pH- ja f_{O_2} -arvoista sekä rikki-isotooppikoostumuksen suhdetta magneettikiisun, pyriitin ja magnetiitin pysyvyyskenttiin on tarkas-

teltu kuvan 32 diagrammissa. Diagrammi on laskettu olettaen, että liuoksen totaalirikin $\delta^{34}\text{S}$ ($\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$) on 0 ‰, lämpötila on 250°C ja rikin määrä liuoksessa on 0,1 moolia/kg H_2O . Diagrammiin on ympyrällä merkitty pH- f_{O_2} -kenttä, joka kuvaa Rautuvaaran vulkaanista alkuperää olevan rikin sulfidisaostumisen aikana vallinneita hapetus-pelkistys-olosuhteita. Diagrammista ilmenee, että siirryttäessä magneettikiisun kentästä magnetiitin kenttään pH:n kasvaessa $\delta^{34}\text{S}$ kasvaa. Hapen fugasiteetin muutos ei ympyrän sisällä aiheuta $\delta^{34}\text{S}$ -muutosta. Magnetiitin ja magneettikiisun ollessa tasapainossa keskenään magneettikiisun $\delta^{34}\text{S}$ on $\sim + 5$ ‰ edellyttäen, että liuoksen totaalirikin rikki-isotooppikoostumus $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} = 0$ ‰.

Koska Rautuvaaran malmiolla on oma karakteristinen $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvonsa ja koska kulun suunnassa toisiaan seuraavien malmioiden karakteristiset $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvot ovat samaa suuruusluokkaa (kuva 27), voidaan Rautuvaaran analysoitujen sulfidien ja epäsuorasti malmioiden katsoa alunperin saostuneen sedimentaation edistyessä toisiaan seuranneisiin, eri sedimenttiorisontteihin. Rautuvaaran malmioiden en echelon-rakenteen mukainen asema toistensa suhteen olisi siten johdettavissa niiden alkuperäisestä stratigrafisesta asemasta. Epätodennäköisempänä, mutta mahdollisena voidaan rikki-isotooppitutkimuksen perusteella pitää myös Hiltusen ja Tontin tulkintaa, että yhden malmiainesta sisältäneen horisontin poimuttuminen isokliinisesti ja stratumia leikkaavat, akselitason suuntaiset siirrokset olisivat aiheuttaneet en echelon-rakenteen. Tämä edellyttää, että horisontin suunnassa vaihteleva paleotopografia olisi muuttanut sedimentaation geokemiallista ympäristöä.

SUMMARY

SULFUR ISOTOPE STUDIES IN FINNISH LAPLAND, 1974 – 1976

The sulfur isotope data gained by The Sulfur Isotope Research Project from the Pahtavuoma, Saattopora, Riikonkoski and Rautuvaara ore deposits in the Central Lapland schist zone suggest the existence of two principal sulfur sources for the sulfides, sea water with the $\delta^{34}\text{S}$ of around + 14,6 ‰ and volcanic sulfur in the range of -5 ‰ to + 5 ‰.

The estimate for marine sulfur $\delta^{34}\text{S}$ of + 14,6 ‰ contemporaneous with the ore formations in the Central Lapland schist zone (around 2100 Ma) is derived from; 1) the arithmetic mean of the 124 Riikonkoski measurements with the standard deviation of 2.8, 2) the approximate lower $\delta^{34}\text{S}$ limit of the isotopically heavy sulfide population at Pahtavuoma, and 3) the fact that only incidental $\delta^{34}\text{S}$ values greater than the limiting + 14,6 ‰ can be found in the Rautuvaara ore deposit. Provided that our estimate for sulfur isotope composition of the Middle Proterozoic sea water sulfate is qualitatively of the same significance as those given by Thode and Monster (1967) + 14,5 ‰ for sea water contemporaneous with the Grenville Series (around 1000 Ma) and + 14,6 ‰ for marine sulfate contemporaneous with formations < 1000 Ma > 635 Ma the result indicates the constancy of the sea water $\delta^{34}\text{S}$ in the given interval.

In Pahtavuoma the $\delta^{34}\text{S}$ values for sulfide sulfur are divided into two categories, negative values up to -15,5 ‰ characterizing the ore proper. Positive ones as high as + 31,2 ‰ come from the low grade ore at the hanging-wall side of the westernmost ore body. The combination of the transition points from positive to negative $\delta^{34}\text{S}$ values in a profile gives a straight line. Taking the adjoining profiles into account the

combination gives a plane. Consequently the Pahtavuoma deposit is of the strata-bound type, the plane representing a geochemical boundary in the original sedimentary column. A shift across the geochemical boundary towards negative $\delta^{34}\text{S}$ values means the transition to a stratum where sulfur content in the form of sulfate was anomalously high. Accordingly the particular sulfate and carbon content requisite as reducing agent of this stratum was the decisive factor in capturing the metal ions of the thermal waters associated with the active basic volcanism.

In Saattopora 70 percentage of the $\delta^{34}\text{S}$ values range from + 2 to -2 per mille. The metamorphic grade being low e.g. greenschist facies the data indicates a homogeneous sulfur source. As further on, the bedrock of the area almost entirely is of volcanic origin the homogeneous sulfur source is to be considered volcanic.

In Riikonkoski the sulfur isotope and combined geochemical data are found to be indicative of quantitative or nearly quantitative reduction of the sulfate phase originally in sediments dissolved by thermal waters. Thus, the arithmetic mean of the sulfide sulfur $\delta^{34}\text{S}$ values can be considered representative of sea water sulfate coeval with the preceding sulfate precipitation. Consequently the Riikonkoski ore deposit is of the strata-bound type.

The Rautuvaara sulfur isotope data confirm the sedimentary origin of the ore. The overall distribution of the $\delta^{34}\text{S}$ values with two maxima + 12,5 and + 2,5 ‰, the frequently perceptible bipartition of sulfur isotope composition within separate sample populations, and the interdependence between the mean $\delta^{34}\text{S}$ and the standard deviation of sample populations are indicative of two significant sulfur sources. In addition to this the data show, that each of the orebodies has its characteristic mean $\delta^{34}\text{S}$. As the orebodies themselves may be considered as lithofacies of sedimentary strata, their sulfur isotope composition being indicative of the geochemical environment of their deposition, a stratigraphic reconstruction can be made applying the mean $\delta^{34}\text{S}$ values. The result of the study suggests that the seven orebodies at Rautuvaara were derived from four original strata.

To conclude all the deposits studied are of the strata-bound type the host rocks of which contain scapolite with varying amounts. If scapolite-bearing schists are to be considered to owe their origin to the metamorphism of evaporites (Serdyuchenko, 1975), they have served by means of their anomalous sulfur as strata capable of producing the anionic part for sulfides. Under elevated temperature conditions due to the active volcanism in waters circulating in pore spaces sulfates can be reduced to form H_2S . Thermal waters also contain metal ions which through reactions with H_2S form sulfide minerals. Scapolite-bearing schists in a volcanic environment thus may form strata favourable for the formation of the sulfide ore deposits.

KIRJALLISUUTTA – REFERENCES

- Fryer, B. J., & Hutchinson, R.W., 1976. Generation of metal deposits on the sea floor. *Can. J. Earth Sci.* 13. 126...135.
- Hiltunen, A., & Tontti, M., 1976. The stratigraphy and tectonics of the Rautuvaara iron ore district. Northern Finland. *Bull. Geol. Soc. Finland* 48, 95...109.
- Jensen, M. L., & Nakai, N., 1963. Sulfur isotope meteorite standards: Results and recommendations. *In Biogeochemistry of sulfur isotopes; Proc. of a Nat. Sci. Foundations Symposium. Yale Univ., April, 1962, 1...15.*
- Kaplan, I. R., Rafter, T.A. & Rittenberg, S.C., 1960. Sulphur isotope variations in nature. VIII.: Application to some biogeochemical problems. *New Zealand. J. Sci.* 3, 338...361.
- Macnamara, J. & Thode, H.G., 1950. Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulphur. *Phys. Rev.* 78, 307.
- Mäkelä, M. & Tammenmaa, J., 1977. A system for precise sulfur isotope analysis by a small mass spectrometer. *Geologinen tutkimuslaitos, tutkimusraportti* 20.
- Mäkelä, M., 1977. Dokumenttikokoelma Lapin rikki-isotooppitutkimuksesta vuosina 1974 – 1976. *Geologisen tutkimuslaitoksen arkisto.*
- Nenonen, E., 1975. Selostus Kittilän Riikonkosken ympäristön malminetsintätöistä vuosilta 1971 – 1974. *Geologisen tutkimuslaitoksen arkisto. M. 19/2734/-74/1.*
- Nielsen, H., (painossa). The stable Isotopes of Sulfur. *In Handbook of Geochemistry*, edited by K.H. Wedepohl: Springer-Verlag, Eerlin-Heidelberg-New York.
- Ohmoto, H., 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* 67. 551...578.
- Smitheringale, W. G., & Jensen, M. L., 1963. Sulfur isotopic composition of the Triassic igneous rocks of Eastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1183...1207.
- Thode, H. G., & Monster, J., 1967. The sulfur isotope abundances in evaporites and in the ancient oceans. *In Geochemistry of the Earth's Crust, Vol. 2*, edited by A.P. Vinogradov; Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 630...641.
- Toland, W.G., 1960. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1191.
- Vinogradov, V. I., 1972. The isotopic composition of sulfur as a factor indicating constancy of its cyclic circulations in time. *Chem. Geol.* 10, 99...106.
- Yletyinen, V. & Nenonen, E., 1972. Selostus malmitutkimuksista Kittilän Riikonkoskella vuosina 1969 – 1972. *Geologisen tutkimuslaitoksen arkisto. M 19/2734/-74/1/10.*
- Zobell, C.E., 1958. Ecology of sulfate-reducing bacteria. *Producers Monthly* 22, 12.

