

Научная статья
УДК 550.42+551.2.03
DOI: 10.31857/S0869769824050038
EDN: НРХАФА

Изотопная аномалия серы в магматической сульфидной минерализации Мончегорского плутона как свидетельство процессов субдукции в архее

Т. А. Веливецкая✉, А. В. Игнатьев, С. В. Высоцкий, В. В. Яковенко

Татьяна Алексеевна Веливецкая

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

Александр Васильевич Игнатьев

кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
ignatiev@fegi.ru
<http://orcid.org/0000-0002-4452-5496>

Сергей Викторович Высоцкий

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

Виктория Васильевна Яковенко

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

Аннотация. В статье представлена интерпретация данных по изучению состава стабильных изотопов серы-34 и -33 в сульфидных минералах раннепалеопротерозойского (~2,5 млрд лет) Мончегорского плутона, расположенного в центральной части Кольского полуострова, Россия. Имеющиеся данные показывают, что сера сульфидов имеет как мантийный, так и атмосферный источник серы с изотопной аномалией. Мы полагаем, что атмосферная сера (продукт фотохимических реакций в бескислородной атмосфере архея) была перемещена из атмосферы в глубокие слои мантии в процессах субдукции океанической коры вместе с осадками и последующим их переплавлением. Гомогенный изотопный состав серы-34 и -33 для сульфидной минерализации Мончегорского плутона указывает на достаточно интенсивное перемешивание серы различных источников. Таким образом, заархивированная в магматических сульфидных минералах Мончегорского плутона изотопная аномалия серы предоставляет возможность отследить глобальный круговорот земного вещества в древней истории Земли.

Ключевые слова: изотопная аномалия серы, Мончегорский плутон, субдукция

Для цитирования: Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Высоцкий С.В., Яковенко В.В. Изотопная аномалия серы в магматической сульфидной минерализации Мончегорского плутона как свидетельство процессов субдукции в архее // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 5. С. 40–50. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824050038>

Финансирование. Исследование выполнено по госзаданию ДВГИ ДВО РАН.

Original article

Sulfur isotope anomaly in magmatic sulfide mineralization of the Monchegorsk pluton as evidence of subduction processes in the Archean

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

Tatyana A. Velivetskaya

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

Aleksandr V. Ignatiev

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Leading Researcher
Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ignatiev@fegi.ru
<http://orcid.org/0000-0002-4452-5496>

Sergey V. Vysotskiy

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

Viktoriya V. Yakovenko

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

Abstract. The article presents an interpretation of data for stable isotope composition of sulfur-34 and -33 from sulfide minerals of the Early Paleoproterozoic (~2.5 Ga) Monchegorsk pluton, located in the central part of the Kola Peninsula, Russia. Available data indicate that the sulphide sulfur has both a mantle source and an atmospheric sulfur source with an isotopic anomaly. We believe that atmospheric sulfur (a product of photochemical reactions in the oxygen-free atmosphere of Archean) was transferred from the atmosphere into the deep layers of the mantle due to the processes of subduction of the oceanic crust along with sediments and their subsequent melting. The homogeneous sulfur isotopic composition of sulfur-34 and -33 for sulfide mineralization of the Monchegorsk pluton indicates fairly intense mixing of sulfur from different sources. Thus, the sulfur isotope anomaly archived in the magmatic sulfides of the Monchegorsk pluton provides an opportunity to trace the global circulation of terrestrial matter in the ancient history of the Earth.

Keywords: sulfur isotope anomaly, Monchegorsk pluton, subduction

For citation: Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Vysotskiy S.V., Yakovenko V.V. Sulfur isotope anomaly in magmatic sulfide mineralization of the Monchegorsk pluton as evidence of subduction processes in the Archean. *Vestnik of the FEB RAS.* 2024;(5):40–50. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824050038>

Funding. The study was carried out according to the state order of the FEGI FEB RAS.

Введение

Важным источником получения информации о глобальных геохимических и геодинамических процессах является изучение генезиса и эволюции магматических систем. Состав первичной минералообразующей среды магматических образований может сильно различаться в зависимости от условий формирования магмы. Поскольку сера – весьма важный компонент во многих магматических процессах, знание ее происхождения имеет большое значение для понимания механизмов глобального оборота вещества в магматических системах. Первичный источник серы может быть идентифицирован при помощи исследования соотношений изотопов серы ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$), так как природные соединения серы, встречающиеся в магматических породах в виде сульфидов и сульфатов, обнаруживают систематические вариации изотопного состава серы в зависимости от генезиса и процессов, в которые была вовлечена сера. Например, интервал вариаций $\delta^{34}\text{S}$ для мантийной серы (глубинный источник серы) определен в узких пределах около нуля ($\delta^{34}\text{S} \approx 0 \text{ ‰}$), существенное увеличение $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах магматического генезиса ($\delta^{34}\text{S} \gg 0 \text{ ‰}$) может отражать коровую контаминацию магмы в верхних горизонтах литосферы [1].

Применение данных по изотопам серы для изучения магматических процессов существенно расширилось за счет привлечения данных по малораспространенным изотопам серы ^{33}S ($\delta^{33}\text{S}$). В ряде случаев было обнаружено аномальное содержание изотопа серы ^{33}S в сульфидах магматического происхождения – в них наблюдались ненулевые значения $\Delta^{33}\text{S}$ (т.е. $\Delta^{33}\text{S} \neq 0 \text{ ‰}$), тогда как в соответствии с теорией термодинамического фракционирования изотопов серы величина $\Delta^{33}\text{S}$, рассчитанная из выражения $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 0,5 \times \delta^{34}\text{S}$, должна принимать нулевое значение (см. например, [2]). Изотопная аномалия серы была обнаружена в образцах коматитов и толеитов ($\Delta^{33}\text{S}$ от $-0,1$ до $-0,5 \text{ ‰}$) из формации Комати и Вельтевреден возрастом 3,5 млрд лет, зеленокаменный пояс Барбертон [3]; в сингенетичных сульфидных включениях ($\Delta^{33}\text{S}$ от $-0,1$ до $+0,6 \text{ ‰}$) в алмазах архейского возраста из Кимберлитовой трубки, кратон Каапваал–Зимбабве, Ботсвана [4]; в образцах сульфидной минерализации ($\Delta^{33}\text{S}$ от $-0,2$ до $-0,1 \text{ ‰}$) из Мончегорского магматического комплекса, Кольский полуостров, Россия [5].

Согласно теоретическим моделям [6] и последним экспериментальным данным [7], изотопная аномалия серы, сохранившаяся в земных породах, имеет фотохимическую природу происхождения. Она связана с атмосферными процессами, в которых фотохимические реакции взаимодействия диоксида серы (SO_2) с солнечным ультрафиолетом приводят к формированию элементарной серы (S^0) и сульфатной серы (SO_3) с изотопными аномалиями – положительной $\Delta^{33}\text{S} > 0 \text{ ‰}$ и отрицательной $\Delta^{33}\text{S} < 0 \text{ ‰}$ соответственно. Вовлечение в сферу земного круговорота этих изотопно-аномальных форм серы является причиной формирования в горных породах сульфидных и сульфатных минералов с аномальным изотопным составом серы (т.е. $\Delta^{33}\text{S} \neq 0 \text{ ‰}$). Роль серы фотохимического происхождения, несомненно, велика; она, бесспорно, является важнейшим источником серы для формирования сульфидных минералов в архейских осадочных и вулканогенно-осадочных породах, сформированных на сравнительно неглубоких уровнях земной коры [8]. Однако значительный объем сульфидной минерализации связан не с поверхностными (или близповерхностными) процессами, а с глубинными плутоническими комплексами, которые могут содержать только серу мантийного генезиса, но, как уже упоминалось выше, и в таких магматических образованиях может встречаться фотохимическая сера, происхождение которой имеет прямое отношение к фотохимическими процессами в атмосфере, поскольку сульфиды интрузивных тел демонстрируют наличие изотопной аномалии.

В чем же причина появления изотопной аномалии серы в мантийных породах? Если исходить из того факта, что внутримантийные процессы фракционирования изотопов, включая термодинамические, кинетические и диффузионно-контролируемые, исключают возможность возникновения изотопной аномалии серы, то такая изотопная аномалия должна была попасть в магму извне в ходе развития интрузивного магматического тела. Возможные пути формирования магм с изотопно-аномальной серой можно объяснить следующими механизмами: 1) смещение мантийной и фотолитической серы в глубокой магматической камере как следствие погружения в мантию океанической коры вместе с осадочными породами, содержащими изотопно-аномальную серу; 2) развитие механизмов ассимиляции и переноса изотопной аномалии из вмещающих пород в магму при ее подъеме к поверхности. В зависимости от условий и истории развития конкретного интрузивного магматического тела будет проявлен тот или иной механизм. В этом плане могут оказаться особенно полезными исследования сохранившихся изотопных аномалий серы в магматической породе в качестве изотопного трассера для установления путей и механизмов перемещения серы между атмосферой, корой и архейской мантией, что, в конечном итоге, дает возможность сделать аргументированные выводы о происхождении и эволюции определенных магматических систем.

Цель настоящего исследования – распознать механизм поступления изотопно-аномальной серы в магматические породы раннепалеопротерозойского (~2,5 млрд лет) Мончегорского плутона, расположенного в центральной части Кольского полуострова (Россия). В статье рассмотрены данные по изучению состава стабильных изотопов серы ^{34}S и ^{33}S в сульфидах Мончегорского плутона, которые проинтерпретированы в контексте современных представлений о закономерностях фракционирования изотопов серы в магматических и атмосферных фотохимических процессах.

Геологическая характеристика Мончегорского плутона

Мончегорский мафит-ультрамафитовый плутон (Мончеплутон) входит в состав Мончегорского комплекса расслоенных интрузий, расположенных в северо-восточной части Фенноскандинавского щита в центральной части Кольского полуострова [9, 10]. Временной период формирования Мончеплутона по U–Pb изотопно-геохронологическим данным отвечает интервалу 2501–2453 млн лет [11]. На геологической карте Мончеплутон задокументирован в форме двух ветвей, показанных в рельефе горами: одна ветвь включает горы Ниттис, Кумужья и Травяная, другая ветвь – горы Сопча, Нюд и Поаз (рис. 1).

Состав плутона представлен чередованием кумулатов: дуниты, гарцбургиты, ортопироксениты, нориты, габбронориты и анортозиты. Со времени своего образования Мончеплутон практически не претерпел деформаций и метаморфических преобразований, лишь в его юго-восточной части на тектоническом контакте с вулканогенно-осадочными породами Имандра-Варзугского зеленокаменного пояса отмечена наиболее низкотемпературная ступень регионального метаморфизма.

Сульфидная минерализация, обнаруженная в пределах Мончеплутона, в основном представлена вкрапленным и прожилково-вкрапленным оруденением. Сульфидные проявления соотносятся со строением плутона, имеют сингенетический характер и залегают согласно с расслоенностью массива. В сульфидных телах количественные соотношения между сульфидными минералами варьируют, наиболее распространенными сульфидами в рудных парагенезисах являются пирротин, пентландит, халькопирит и пирит. Установлено, что сульфиды генетически связаны с магматическими породами, образовались при кристаллизационной дифференциации исходного расплава и являют собой первично-магматические образования [9].

Изотопная ($\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$) характеристика Мончегорского плутона

Оценка изотопного состава серы в сульфидах Мончеплутона была сделана Л.Н. Гриненко с соавторами [13] еще в 60-х годах XX в. Они показали, что величина $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах из жильных и вкрапленных руд Мончеплутона обнаруживает довольно узкие

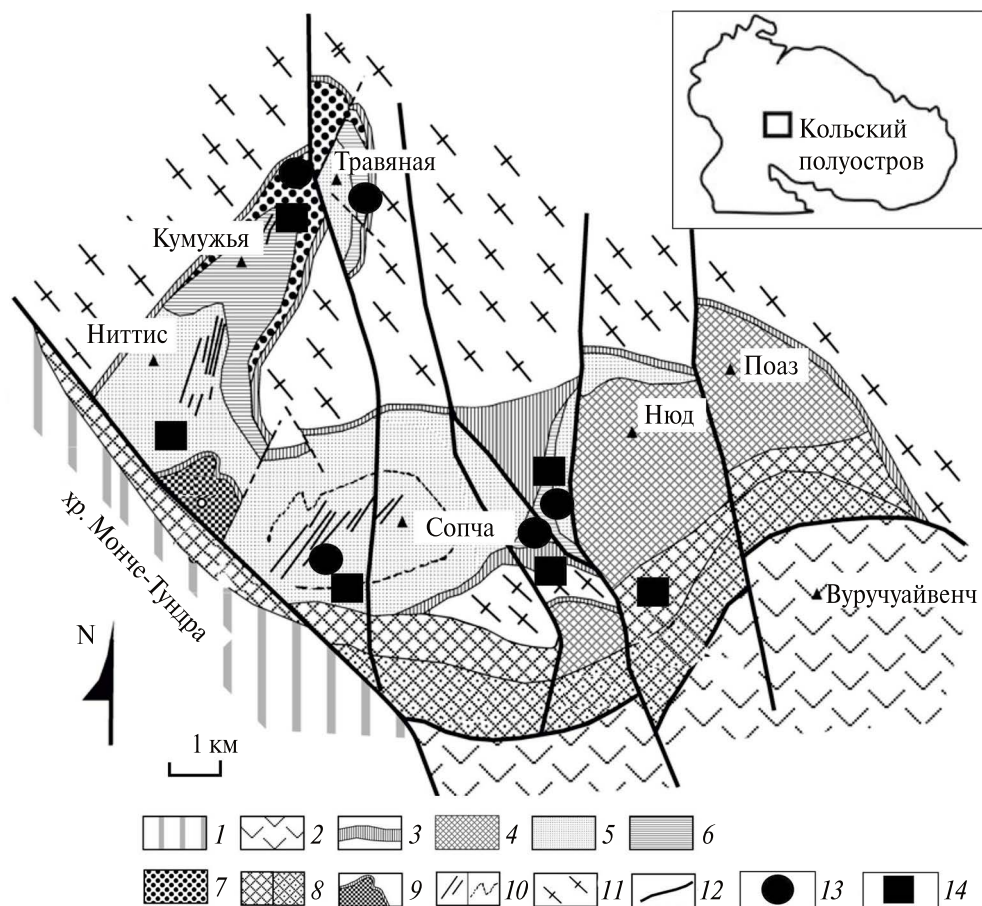


Рис. 1. Геологическая карта Мончегорского плутона с указанием местонахождения образцов, использованных в данном исследовании. 1 – габбро-нориты Мончетундровского массива; 2 – вулканогенно-осадочные комплексы; 3–9 – образования Мончегорского плутона: 3 – крайняя быстроохлажденная зона, 4 – норитовая зона, 5 – пироксенитовая зона, 6 – перидотитовая зона, 7 – нижняя часть этой зоны, 8 – метаморфизованные породы, 9 – линза дунитов с габброидной оторочкой; 10 – сульфидное оруденение; 11 – архейские породы; 12 – тектонические нарушения; 13 – места отбора проб для изотопного анализа из работы [5]; 14 – места отбора проб для изотопного анализа из работы [12]. Рисунок модифицирован из работ [9, 11]

пределы колебаний между 0,2 и 1,6 ‰. Такие небольшие вариации $\delta^{34}\text{S}$, приближающиеся к нулю, дали основания авторам этой работы связывать происхождение сульфидной минерализации преимущественно с серой мантийного генезиса.

Новые исследования вариаций изотопного состава серы в сульфидах Мончеплутона были предприняты сравнительно недавно. Они охватывают большинство известных рудопоявлений, которые до сих пор оставались неизученными в отношении изотопии серы. Нами были получены данные по изотопному составу серы для сульфидов из донной залежи массивов Сопча и Травяная, из «критического» горизонта массива Ньюд, а также из Волчъетундровского массива главного хребта (места взятия проб отмечены на рис. 1). Результаты этих исследований были представлены на V Международной конференции по ультрамафит-мафитовым комплексам в г. Улан-Удэ и содержатся в материалах конференции [12]. Ранее [5] были опубликованы данные по изотопному составу серы во вмещающих породах, а также в зонах сульфидной минерализации из массивов Сопча, Ниттис, Травяная и «критического» горизонта массива Ньюд (места отбора проб обозначены на рис. 1). На рис. 2 сведены воедино и представлены графически данные по величинам $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ для сульфидной минерализации из Мончегорского плутона.

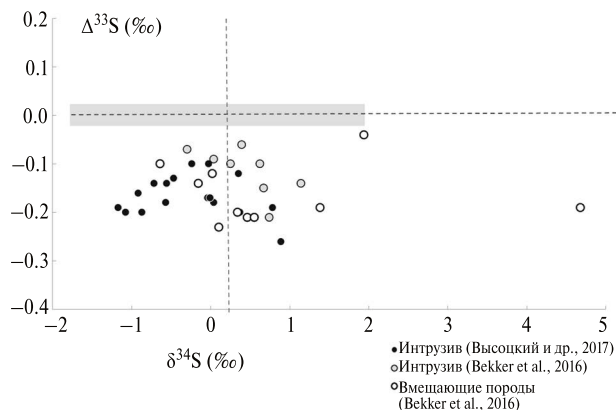


Рис. 2. Значения изотопного состава серы ($\delta^{34}\text{S}$) и изотопной аномалии серы ($\Delta^{33}\text{S}$), измеренные в образцах сульфидной минерализации Мончегорского плутона. Для сравнения сплошной серой зоной показана область значений $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, отвечающих мантийному источнику серы [4, 14]

Новые факты выявили следующие особенности изотопных характеристик серы. Было обнаружено, что для сульфидной минерализации из разных массивов Мончеплутона свойственен достаточно узкий интервал колебаний величин $\delta^{34}\text{S}$ между $-1,0$ и $+1,1$ ‰, тогда как сульфиды из вмещающих пород характеризуются более широкими вариациями $\delta^{34}\text{S}$ от $-0,6$ до $+4,7$ ‰. Кроме того, особую ценность представляет обнаружение изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, величина которой изменяется от $-0,1$ до $-0,3$ ‰ в сульфидах Мончеплутона и от $-0,04$ до $-0,2$ ‰ в сульфидах вмещающих пород. Эти факты необходимо учитывать при моделировании условий возникновения и развития интрузивного магматического тела.

Модель формирования Мончегорского плутона с изотопной аномалией серы

Основная цель, связанная с исследованиями изотопной серы в сульфидных проявлениях, заключается в получении информации об источниках серы и химизма минералообразующей среды, отражающей некоторые аспекты истории формирования конкретной геологической формации. Общий подход к интерпретации изотопных данных по сере состоит в том, что узкий интервал изменения величин $\delta^{34}\text{S}$ рассматривается как признак магматического генезиса серы [1]. Следуя этому принципу, на основании одних лишь данных $\delta^{34}\text{S}$, полученных для сульфидов Мончеплутона, интервал изменения которых достаточно узок со средним значением около 0 ‰ (рис. 2), можно утверждать, что сера Мончеплутона имела магматический источник и поступала из верхней мантии. Такой вывод вполне согласуется с деталями геологического строения самого Мончеплутона. Однако возникает ряд вопросов в связи с обнаружением изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфидах Мончеплутона, величина которой достигает $-0,3$ ‰ (рис. 2). Эти данные представляют собой однозначное доказательство того, что помимо мантийной серы существенный вклад в формирование сульфидов вносила сера, прошедшая цикл фотохимических преобразований в архейской бескислородной атмосфере. Если возникновение изотопно-аномальной серы обусловлено атмосферными фотохимическими процессами, то как объяснить ее проявление в глубинных магматических породах, формирование которых не предполагает контакта с атмосферой?

Для решения поставленной задачи важно учесть тот факт, что известные нам резервуары накопления и сохранения изотопно-аномальной серы в архейское время – это породы осадочного генезиса, в которых сульфидные и сульфатные минералы формировались в приповерхностных морских условиях в окислительно-восстановительных процессах

с участием атмосферной серы [6]. Очевидно, перенос изотопной аномалии серы в магму происходил в результате ее взаимодействия с осадочными породами.

С учетом вышеизложенного можно предположить два наиболее достоверных механизма, объясняющих формирование магмы с изотопной аномалией серы. Первый из них связан с действием механизмов ассимиляции и растворения изотопно-аномальных вмещающих пород в магме; второй механизм – субдукция пород океанической коры и их осадочного чехла с последующим внедрением изотопно-аномальной серы в глубокую мантию.

А. Беккер с соавторами в своей работе [5] пришли к выводу о том, что ассимиляция большого объема силикатного материала из вмещающих пород вызвала сульфидное насыщение магм Мончегорского комплекса. В этом случае коровая сера, изначально содержащая изотопную аномалию, смешивалась с магмой, что обуславливает содержание аномальной серы в магматических породах Мончегорского комплекса. Отметим, что на основании данных, приведенных в работе [5], вмещающие породы действительно характеризуются наличием изотопно-аномальной серы, причем величина $\Delta^{33}\text{S}$ этих вмещающих пород оценивается в тех же пределах, что и в магматических породах Мончеплутна (рис. 2). Однако если действовал какой-либо из механизмов ассимиляции, то следует ожидать наличие градиента величины $\Delta^{33}\text{S}$ в пределах магматического интрузивного тела от зоны его контакта с вмещающими породами к центру интрузива. Судя по наблюдаемым изотопным характеристикам серы в породах Мончеплутона, проявления такой закономерности не обнаруживаются, интрузив довольно однороден в отношении величин $\Delta^{33}\text{S}$, пределы изменения которых не существенны – всего 0,1 %. Это слишком мало, чтобы сделать определенные выводы о каких-либо закономерностях. Кроме того, пока остается неясным механизм перехода сульфидных фаз в магму в процессах ассимиляции.

Мы полагаем, что наличие изотопной аномалии серы и ее гомогенное распределение в породах Мончеплутона отражает процессы субдукции, т.е. погружения океанической коры в мантию Земли. На рис. 3 схематично проиллюстрирован механизм формирования магматического расплава с изотопной аномалией серы.

Изначально изотопная аномалия серы образуется, когда атмосферный диоксид серы вулканогенного происхождения фотодиссоциирует под действием солнечного ультрафиолетового излучения. Продукты этих фотохимических реакций – атмосферная элементарная сера (S_8) с положительными величинами $\Delta^{33}\text{S}$ и атмосферный сульфат (SO_4) с отрицательными величинами $\Delta^{33}\text{S}$ – попадают в морскую среду и включаются в наземный цикл серы с образованием сульфидных и сульфатных минералов в осадочных породах океанической коры. Как следствие осадочный чехол получает аномальную характеристику по изотопам серы. В дальнейшем океаническая кора вместе с осадочным чехлом погружается в мантию. В этом процессе сама океаническая литосфера не подвергается плавлению, она слишком холодная для прямого плавления. Однако создаются благоприятные условия для плавления мантийных пород, расположенных над погружающейся океанической плитой. Этому благоприятствуют процессы дегидратации, т.е. выделение воды из многочисленных водосодержащих минералов, присутствовавших в океанической коре. Вода катализирует частичное плавление мантийных пород над плитой, что дает начало магматическим и вулканическим процессам. Поскольку такие расплавы имеют преимущественно кислый состав, приводящий к формированию андезитов, то представляется сомнительным, чтобы развитие этих процессов явилось причиной формирования Мончегорского интрузива основного и ультраосновного состава.

Формирование Мончегорского интрузива, содержащего изотопно-аномальную серу, является результатом непосредственного плавления океанической коры и осадочного чехла в мантии. При погружении в более глубокие и горячие горизонты мантии обезвоженное вещество слэба претерпевает «сухое» плавление. В этом случае расплав будет содержать изотопно-аномальную серу, имеющую исключительно атмосферное фотохимическое происхождение. Образующийся расплав вследствие пониженной плотности начинает восходящее движение с постепенным остыванием. Факт выявления гомогенности изотопного состава серы, включая изотопно-аномальную серу, свидетельствует

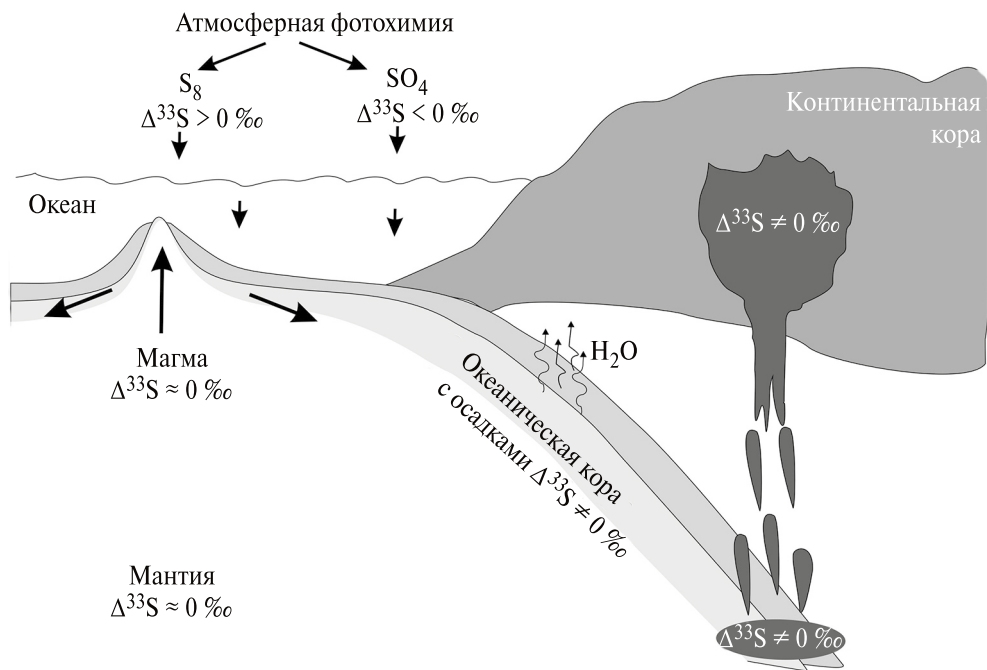


Рис. 3. Схематическое представление процессов образования магматических пород Мончеплутона с изотопно-аномальной серой. Объяснения см. в тексте

о длительном остывании расплава и достаточно интенсивных процессах перемешивания в магматической камере.

Таким образом, предложенная модель формирования Мончеплутона логично объясняет установленные факты распределения изотопов серы-34 и -33 в магматических породах за счет глубинной переработки ранее субдуцированной коры, содержащей изотопную аномалию серы. Это означает, что геодинамический цикл Земли, т.е. тектоника плит и субдукция в глубокую мантию, уже функционировал около 2,5 млрд лет назад. Данный вывод согласуется с современными оценками временного масштаба глубокой рециркуляции земной коры, начавшейся примерно 3,3 млрд лет назад [15].

Заключение

Данные по изотопам серы-34 и -33 ($\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$) для сульфидных проявлений в породах Мончегорского плутона четко показывают, что в процесс образования сульфидов была вовлечена не только глубинная мантийная сера, но и атмосферная изотопно-аномальная сера, захороненная в верхней части земной коры. Закономерности распределения величин $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, установленные в пределах Мончеплутона, рассматриваются как отражение путей перемещения соединений серы из архейской атмосферы в осадочные породы океанической коры и затем в мантию Земли. Показано, что генезис родоначальной магмы Мончегорского плутона с изотопно-аномальной серой связан с погружением корового материала, содержащего изотопную аномалию серы, в мантию и последующим его плавлением. Это дает представление о глобальном круговороте земного вещества в древней истории Земли.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Seal R.R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2006. Vol. 61. P. 633–677. DOI: 10.2138/rmg.2006.61.12.
2. Johnston D.T. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle // *Earth-Science Reviews*. 2011. Vol. 106. P. 161–183. DOI: 10.1016/j.earscirev.2011.02.003.
3. Montinaro A., Strauss H., Mason P.R.D., Roerdink D., Münker C., Schwarz-Schampera U., Arndt N.T., Farquhar J., Beukes N.J., Gutzmer J., Peters M. Paleoproterozoic sulfur cycling: Multiple sulfur isotope constraints from the Barberton Greenstone Belt, South Africa // *Precambrian Research*. 2015. Vol. 267. P. 311–322. DOI: 10.1016/j.precamres.2015.06.008.
4. Farquhar J., Wing B.A., McKeegan K.D., Harris J.W., Cartigny P., Thiemens M.H. Mass-independent sulfur of inclusions in diamond and sulfur recycling on early Earth // *Science*. 2002. Vol. 298. P. 2369–2372. DOI: 10.1126/science.1078617.
5. Bekker A., Grokhovskaya T.L., Hiebert R., Sharkov E.V., Bui T.H., Stadnek K.R., Chashchin V.V., Wing B.A. Multiple sulfur isotope and mineralogical constraints on the genesis of Ni-Cu-PGE magmatic sulfide mineralization of the Monchegorsk Igneous Complex, Kola Peninsula, Russia // *Mineralium Deposita*. 2016. Vol. 51. P. 1035–1053. DOI: 10.1007/s00126-015-0604-1.
6. Ono S. Photochemistry of sulfur dioxide and the origin of mass-independent isotope fractionation in earth's atmosphere // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2017. Vol. 45. P. 301–329. DOI: 10.1146/annurev-earth-060115-012324.
7. Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Яковенко В.В. Масс-независимое фракционирование изотопов серы в фотохимических процессах SO_2 под воздействием УФ излучения различных длин волн // *Геохимия*. 2020. Т. 65, № 11. С. 1080–1091. DOI: 10.31857/S0016752520110102.
8. Высоккий С.В., Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Асеева А.В., Яковенко В.В. Влияние архейской атмосферы на формирование вулканогенно-осадочных сульфидных руд (по данным мультиизотопного состава серы) // *Вестник ДВО РАН*. 2023. № 4 (230). С. 70–81. DOI: 10.37102/0869-7698_2023_230_04_5.
9. Шарков Е.В., Чистяков А.В. Геолого-петрологические аспекты ЭПГ-Cu-Ni-оруденения в раннепалеопротерозойском Мончегорском расслоенном мафит-ультра-мафитовом комплексе (Кольский полуостров) // *Геология рудных месторождений*. 2014. Т. 56. С. 171–194. DOI: 10.7868/S0016777014030046.
10. Гроховская Т.Л., Иванченко В.Н., Каримова О.В., Грибоедова И.Г., Самошникова Л.А. Геологическое строение, минералогия и генезис ЭПГ минерализации массива Южная Сопча, Мончегорский комплекс, Россия // *Геология рудных месторождений*. 2012. Т. 54, № 5. С. 416–440. DOI: 10.1134/S1075701512050029.
11. Чашин В.В., Баянова Т.Б., Митрофанов Ф.П., Серов П.А. Малосульфидные платинометалльные руды палеопротерозойского Мончегорского плутона и его южного обрамления (Кольский полуостров, Россия): геологическая характеристика и изотопно-геохронологические свидетельства полихронности рудно-магматических систем // *Геология рудных месторождений*. 2016. Т. 58, № 1. С. 41–63. DOI: 10.7868/S0016777016010020.
12. Высоккий С.В., Орсоев Д.А., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А., Асеева А.В. Источник серы для Ni-Cu сульфидной минерализации Мончегорского интрузивного комплекса (Кольский полуостров, Россия) по мультиизотопным данным // *Ультрамафит-мафитовые комплексы: геология, строение, рудный потенциал: материалы V Международной конференции. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского государственного университета*, 2017. С. 83–86.
13. Гриненко Л.Н., Гриненко В.А., Ляхницкая И.В. Изотопный состав серы сульфидов медно-никелевых месторождений Кольского полуострова // *Геология рудных месторождений*. 1967. Т. 9, № 4. С. 3–17.
14. Labidi J., Cartigny P., Hamelin C., Moreira M., Dosso L. Sulfur isotope budget (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S) in Pacific–Antarctic ridge basalts: A record of mantle source heterogeneity and hydrothermal sulfide assimilation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2014. Vol. 133. P. 47–67. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.023>

15. Sobolev A. V., Asafov E. V., Gurenko A. A. et al. Deep hydrous mantle reservoir provides evidence for crustal recycling before 3.3 billion years ago // *Nature*. 2019. Vol. 571. P. 555–559. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1399-5>

REFERENCES

1. Seal R. R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2006;(61):633–677. DOI: 10.2138/rmg.2006.61.12.
2. Johnston D. T. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle. *Earth-Science Reviews*. 2011;(106):161–183. DOI: 10.1016/j.earscirev.2011.02.003.
3. Montinaro A., Strauss H., Mason P. R. D., Roerdink D., Münker C., Schwarz-Schampera U., Arndt N. T., Farquhar J., Beukes N. J., Gutzmer J., Peters M. Paleoproterozoic sulfur cycling: Multiple sulfur isotope constraints from the Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Precambrian Research*. 2015;(267):311–322. DOI: 10.1016/j.precamres.2015.06.008.
4. Farquhar J., Wing B. A., McKeegan K. D., Harris J. W., Cartigny P., Thiemens M. H. Mass-independent sulfur of inclusions in diamond and sulfur recycling on early Earth. *Science*. 2002;(298):2369–2372. DOI: 10.1126/science.1078617.
5. Bekker A., Grokhovskaya T. L., Hiebert R., Sharkov E. V., Bui T. H., Stadnek K. R., Chashchin V. V., Wing B. A. Multiple sulfur isotope and mineralogical constraints on the genesis of Ni-Cu-PGE magmatic sulfide mineralization of the Monchegorsk Igneous Complex, Kola Peninsula, Russia. *Mineralium Deposita*. 2016;(51):1035–1053. DOI: 10.1007/s00126-015-0604-1.
6. Ono S. Photochemistry of sulfur dioxide and the origin of mass-independent isotope fractionation in earth's atmosphere. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2017;(45):301–329. DOI: 10.1146/annurev-earth-060115-012324.
7. Veliveckaya T. A., Ignat'ev A. V., Yakovenko V. V. Mass-nezavisimoe frakcionirovanie izotopov sery v fotokhimicheskikh processakh SO₂ pod vozdejstviem UF izlucheniya razlichnykh dlin voln. *Geokhimiya*. 2020;(65):1080–1091. (In Russ.). DOI: 10.31857/S0016752520110102.
8. Vysockij S. V., Veliveckaya T. A., Ignat'ev A. V., Aseeva A. V., Yakovenko V. V. Vliyanie arkhejskoj atmosfery na formirovanie vulkanogenno-osadochnykh sul'fidnykh rud (po dannym mul'tiizotopnogo sostava sery). *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(4):70–81. (In Russ.). DOI: 10.37102/0869-7698_2023_230_04_5.
9. Sharkov E. V., Chistyakov A. V. Geologo-petrologicheskie aspekty EHPG-Cu-Ni-orudneniya v rannepaleoproterozojском Monchegorskom rassloennom mafit-ul'tra-mafitovom komplekse (Kol'skij poluostrov). *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenij*. 2014;(56):171–194. (In Russ.). DOI: 10.7868/S0016777014030046.
10. Grohovskaya T. L., Ivanchenko V. N., Karimova O. V., Griboedova I. G., Samoshnikova L. A. Geologicheskoe stroenie, mineralogiya i genезis EHPG mineralizacii massiva Yuzhnaya Sopcha, Monchegorskij kompleks, Rossiya. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenij*. 2012;(54):416–440. (In Russ.). DOI: 10.1134/S1075701512050029.
11. Chashchin V. V., Bayanova T. B., Mitrofanov F. P., Serov P. A. Malosul'fidnye platinometal'nye rudy paleoproterozojского Monchegorskogo plutona i ego yuzhnogo obramleniya (Kol'skij poluostrov, Rossiya): geologicheskaya kharakteristika i izotopno-geokhronologicheskie svidetel'stva polikhronnosti rudno-magmaticeskikh sistem. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenij*. 2016;(58):41–63. (In Russ.). DOI: 10.7868/S0016777016010020.
12. Vysockij S. V., Orsoev D. A., Ignat'ev A. V., Veliveckaya T. A., Aseeva A. V. Istochnik sery dlya Ni-Cu sul'fidnoj mineralizacii Monchegorskogo intruzivnogo kompleksa (Kol'skij poluostrov, Rossiya) po mul'tiizotopnym dannym. In: *Ul'tramafit-mafitovye komplekсы: geologiya, stroenie, rudnyj potencial: Materialy V Mezhdunarodnoj konferencii*. Ulan-Udeh: Izdatel'stvo Buryatskogo Gosudarstvennogo Universiteta; 2017. P. 83–86. (In Russ.).
13. Grinenko L. N., Grinenko V. A., Lyakhnickaya I. V. Izotopnyj sostav sery sul'fidov medno-nikelevykh mestorozhdenij Kol'skogo poluostrova. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenij*. 1967;(9):3–17. (In Russ.).

14. Labidi J., Cartigny P., Hamelin C., Moreira M., Dosso L. Sulfur isotope budget (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S) in Pacific–Antarctic ridge basalts: A record of mantle source heterogeneity and hydrothermal sulfide assimilation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2014;(133):47–67.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.023>
15. Sobolev A. V., Asafov E. V., Gurenko A. A. et al. Deep hydrous mantle reservoir provides evidence for crustal recycling before 3.3 billion years ago. *Nature*. 2019;(571):555–559.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1399-5>