

УДК [550.42:546.027.22+553.3](470.22)

МУЛЬТИИЗОТОПНЫЙ ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$) СОСТАВ СЕРЫ СУЛЬФИДОВ ДРЕВНИХ РУД: ЗНАЧИМОСТЬ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИСТОЧНИКОВ СЕРЫ, БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ГЕНЕЗИСА МЕСТОРОЖДЕНИЙ

С. В. Высоцкий*, Т. А. Веливецкая, А. В. Игнатъев

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН (пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Россия, 690022), *svys@mail.ru

Получены новые данные об изотопном ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$) составе древних сульфидных руд Карельского и Сибирского кратонов. Анализ изотопного состава в сульфидах *in situ* позволил сделать выводы об источниках серы при формировании архейских месторождений, биологическом влиянии на процесс образования сульфидных руд, особенностях воздействия окружающей среды (атмосферы, гидросферы) на сульфидообразование.

Ключевые слова: изотопные аномалии серы; архей; Карельский кратон; Сибирский кратон

Для цитирования: Высоцкий С. В., Веливецкая Т. А., Игнатъев А. В. Мульти-изотопный ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$) состав серы сульфидов древних руд: значимость для определения источников серы, биогеохимических процессов и генезиса месторождений // Труды Карельского научного центра РАН. 2022. № 5. С. 30–33. doi: 10.17076/geo1687

Финансирование. Исследование выполнено в рамках научного проекта Российского научного фонда № 21-17-00076.

S. V. Vysotskiy*, T. A. Velivetskaya, A. V. Ignatiev. MULTI-ISOTOPE ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$) COMPOSITION OF SULFUR IN SULFIDES OF ANCIENT ORES: SIGNIFICANCE FOR DETERMINING SULFUR SOURCES, BIOGEOCHEMICAL PROCESSES AND DEPOSIT GENESIS

Far Eastern Geological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences (159 Prospect 100-letya Vladivostoka, 690022 Vladivostok, Russia), *svys@mail.ru

New data on the isotopic ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$) composition of ancient sulfide ores of the Karelian and Siberian cratons were obtained. An *in situ* analysis of the isotope composition of the sulfides made it possible to draw conclusions about the sources of sulfur during the formation of Archean deposits, the biological influence on the formation of sulfide ores, and the features of the environmental impact (atmosphere, hydrosphere) on sulfide formation.

Keywords: sulfur isotope anomalies; Archean; Karelian Craton; Siberian Craton

For citation: Vysotskiy S. V., Velivetskaya T. A., Ignatiev A. V. Multi-isotope ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$) composition of sulfur in sulfides of ancient ores: significance for determining sulfur sources, biogeochemical processes and deposit genesis. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS*. 2022;5:30–33. doi: 10.17076/geo1687

Funding. The study was supported by Russian Science Foundation grant #21-17-00076.

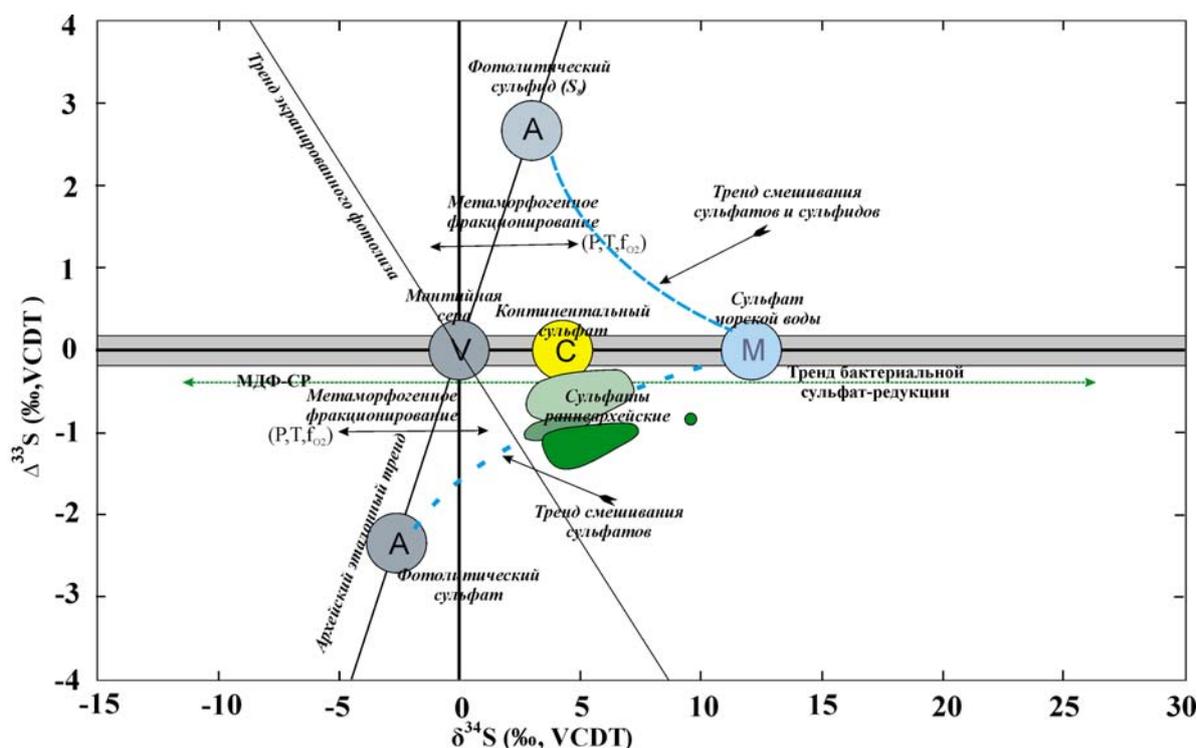
При образовании сульфидов сера может поступать из разных источников – магматических и осадочных пород, атмосферы, морской воды. Представление о геохимических резервуарах, из которых поступает сера, и некоторых геохимических процессах может дать масс-зависимое фракционирование серы (MDF-S; отслеживается по изменению $\delta^{34}\text{S}$). Однако определения только $\delta^{34}\text{S}$ недостаточно для всесторонней характеристики динамических минеральных систем, в которых химические процессы, такие как растворение, осаждение, разложение жидкой фазы и окислительно-восстановительные реакции, являются изменяющимися параметрами, регулирующими мобилизацию, перенос и осаждение металлов. Зачастую бывает сложно выяснить, какой из этих конкурирующих процессов вызывает изотопную изменчивость.

Открытие и теоретическое понимание масс-независимого фракционирования малораспространенных изотопов серы (^{33}S и ^{36}S) предоставило новый инструмент для изучения процессов рудообразования и источников серы в архее. Масс-независимое фракционирование серы (MIF-S; отслеживается по изменению $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) является химически консервативным индикатором, представляющим отклонение от процессов масс-зависимого фракционирования. MIF-S – это метка, сообщаемая молекулам серы, которые фотохимически взаимодействовали с УФ-лучами в атмосфере [Farquhar et al., 2000]. Присутствие изотопно-аномальной серы указывает на то, что сера прошла через атмосферный фотохимический цикл прежде, чем быть заархивированной в сульфидной форме в породах. Подтверждение этого процесса получено недавно в экспериментах [Velivetskaya et al., 2020], демонстрирующих, что источник изотопных аномалий серы с архейскими характеристиками ассоциируется с фотохимическими реакциями, протекающими в бескислородной атмосфере под воздействием ультрафиолетового излучения на диоксид серы SO_2 . То есть MIF-S – это процесс, который

происходит в атмосфере, но также является изотопной меткой, сохраненной в архейских супракристаллических породах, где фотолитическая сера концентрировалась и накапливалась в сульфидах и сульфатах.

Это имеет важные последствия для понимания цикла серы в архее, происхождения различных микробных метаболизмов, химии гидротермальных и поверхностных вод. Комбинированные значения $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ позволяют распознавать атмосферные источники серы из-за образования аномальных количеств ^{33}S и ^{36}S . Нами были проведены исследования мультиизотопного состава серы ($\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) в сульфидах месторождений возрастом ~ 2,9–3,0 млрд лет, расположенных в пределах Фенноскандинавского щита и на Шарыжалгайском выступе фундамента Сибирского кратона. Полученные результаты и анализ опубликованных материалов по изотопии серы позволили наметить основные тренды, запечатленные в архейских сульфидах (рис.).

Проведенные нами исследования мультиизотопных характеристик сульфидной серы из архейских пород Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы [Velivetskaya et al., 2022; Vysotskiy et al., 2022] в совокупности с имеющимися изотопными данными для сульфидных образований в древних породах Африки, Австралии и Канады не оставляют сомнений в том, что процесс фотохимического круговорота серы в архейскую эру – это явление планетарного значения. Возникновение сульфидных образований в архее во многом обязано активному влиянию фотохимических процессов на трансформацию серы в ее общем геохимическом круговороте в течение всей первой половины геологической истории Земли. Изучение изотопных отношений серы, включая малораспространенные изотопы ^{36}S и ^{33}S , наиболее ярко демонстрирует генетическую значимость изотопных характеристик в идентификации и понимании источников серы, биогеохимических процессов и особенностей генезиса месторождений.



Интерпретация механизмов изотопного фракционирования серы в архейских сульфидах.

Серая область вдоль оси $\delta^{34}\text{S}$: масс-зависимое фракционирование изотопов S ($\Delta^{33}\text{S} = 0 \pm 0.2 \text{ ‰}$); данные выше или ниже этого диапазона считаются отклонениями от масс-зависимого фракционирования (MIF). MDF-CP – тренд масс-зависимого фракционирования в результате бактериальной сульфатредукции. Линия A-V-A – архейский эталонный тренд ($\Delta^{33}\text{S} = 0.89 \delta^{34}\text{S}$) [Ono et al., 2003]; A – атмосферная сера, V – вулканогенная сера, С – континентальный сульфат, М – сульфат морской воды. Пунктирными линиями показано смешение серы морской воды и фотолитической аэрозольной. Тренд экранированного фотолиза – фотолиз SO_2 при $\lambda < 202 \text{ нм}$ при фреатических кислых извержениях [Muller et al., 2016]

Interpretation of the mechanisms of sulfur isotope fractionation in the Archean sulfides.

Grey area along $\delta^{34}\text{S}$ axis: mass-dependent S isotopic fractionation ($\Delta^{33}\text{S} = 0 \pm 0.2 \text{ ‰}$); data isotopic deviations above or below this band are considered mass-independent fractionation (MIF) excursions. MDF-BSR – line of bacterial sulfate reduction of mass-dependent fractionation. The A-V-A line is the Archean Reference Array ($\Delta^{33}\text{S} = 0.89 \delta^{34}\text{S}$) [Ono et al., 2003]; A – atmospheric sulfur, V – volcanogenic sulfur, C – continental sulfate, M – seawater sulfate. Dashed lines indicate reservoir mixing – SO_2 photolysis under $\lambda < 202 \text{ nm}$ with phreatic felsic volcanic eruptions [Muller et al., 2016]

Литература

Farquhar J., Bao H., Thiemens M. Atmospheric influence of Earth's earliest sulphur cycle // Science. 2000. Vol. 289. P. 756–758. doi: 10.1126/science.289.5480.756

Muller É., Philippot P., Rollion-Bard C., Cartigny P. Multiple sulfur-isotope signatures in Archean sulfates and their implications for the chemistry and dynamics of the early atmosphere // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2016. Vol. 113, no. 127. P. 7432–7437. doi: 10.1073/pnas.1520522113

Ono S., Eigenbrode J. L., Pavlov A. A., Kharrecha P., Rumble III D., Kasting J. F., Freeman K. H. New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia // Earth Planet. Sci. Lett. 2003. Vol. 213. P. 15–30. doi: 10.1016/S0012-821X(03)00295-4

Velivetskaya T. A., Ignatiev A. V., Yakovenko V. V. Mass-independent sulfur isotope fractionation in the photochemical SO_2 processes under the UV radiation of different wave length // Geochemistry International. 2020. Vol. 58, no. 11. P. 1228–1238. doi: 10.1134/S0016702920110105

Velivetskaya T. A., Vysotskii S. V., Khanchuk A. I., Ignatiev A. V., Kuleshevich L. V. Distribution of sulfur isotope anomalies in the Archean: The example of the Karelian and Siberian Cratons // Doklady Earth Sciences. 2022. Vol. 502, Part 1. P. 7–12. doi: 10.1134/S1028334X22010093

Vysotskiy S. V., Velivetskaya T. A., Ignatiev A. V., Kuleshevich L. V., Slabunov A. I. Multiple sulfur isotope compositions in Mesoarchean sulfide deposits of the Karelian Craton: Implications for determining the sulfur source, biogeochemical processes, and deposit genesis // Russian Geology and Geophysics. 2022. P. 1–18. doi: 10.2113/RGG20214413

References

Farquhar J., Bao H., Thieme M. Atmospheric influence of Earth's earliest sulphur cycle. *Science*. 2000;289:756–758. doi: 10.1126/science.289.5480.756

Muller É., Philippot P., Rollion-Bard C., Cartigny P. Multiple sulfur-isotope signatures in Archean sulfates and their implications for the chemistry and dynamics of the early atmosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2016;113(127):7432–7437. doi: 10.1073/pnas.1520522113

Ono S., Eigenbrode J. L., Pavlov A. A., Kharecha P., Rumble III D., Kasting J. F., Freeman K. H. New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003;213:15–30. doi: 10.1016/S0012-821X(03)00295-4

Velivetskaya T. A., Ignatiev A. V., Yakovenko V. V. Mass-independent sulfur isotope fractionation in the photochemical SO₂ processes under the UV radiation of different wave length. *Geochemistry International*. 2020;58(11):1228–1238. doi: 10.1134/S0016702920110105

Velivetskaya T. A., Vysotskii S. V., Khanchuk A. I., Ignatiev A. V., Kuleshevich L. V. Distribution of sulfur isotope anomalies in the Archean: The example of the Karelian and Siberian Cratons. *Doklady Earth Sciences*. 2022;502(1):7–12. doi: 10.1134/S1028334X22010093

Vysotskiy S. V., Velivetskaya T. A., Ignatiev A. V., Kuleshevich L. V., Slabunov A. I. Multiple sulfur isotope compositions in Mesoarchean sulfide deposits of the Karelian Craton: Implications for determining the sulfur source, biogeochemical processes, and deposit genesis. *Russian Geology and Geophysics*. 2022:1–18. doi: 10.2113/RGG20214413

Поступила в редакцию / received: 22.08.2022; принята к публикации / accepted: 09.09.2022.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflict of interest.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Высоцкий Сергей Викторович

д-р геол.-мин. наук, главный научный сотрудник

e-mail: svys@mail.ru

Веливецкая Татьяна Алексеевна

канд. геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник

e-mail: velivetskaya@mail.ru

Игнатьев Александр Васильевич

канд. геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник

e-mail: ignatiev@fegi.ru

CONTRIBUTORS:

Vysotskiy, Sergey

Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Chief Researcher

Velivetskaya, Tatiana

Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Leading Researcher

Ignatiev, Alexander

Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Leading Researcher