

УДК 550.4.02, 544.02

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-5-72-77

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ В УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВЫХ ПОРОДАХ С НИЗКИМ ЕЕ СОДЕРЖАНИЕМ

Елизавета Андреевна Краснова^{1✉}, Андрей Юрьевич Бычков²,
Надежда Александровна Криволицкая³, Татьяна Алексеевна Веливецкая⁴,
Владимир Леонидович Косоруков⁵

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия; e.krasnova@oilmsu.ru ✉

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; andrewbychkov@rambler.ru

³ Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия; nakriv@mail.ru

⁴ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия; velivetskaya@mail.ru

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; kosorukov-vladimir@rambler.ru

Аннотация. Усовершенствована и апробирована методика разложения образцов и выделения сульфида серебра для последующего определения изотопного состава серы методом изотопной масс-спектрометрии. Описаны аналитические и методические проблемы, возникающие в процессе подготовки исследуемых образцов к анализу, указаны направления их решения. Правильность разработанной методики пробоподготовки проверена при помощи сравнительного анализа различных методик в трех лабораториях с использованием международных аттестованных стандартных образцов горных пород.

Ключевые слова: изотопная геохимия серы, сибирские траппы, ультрабазит-базитовые породы, методика выделения серы

Для цитирования: Краснова Е.А., Бычков А.Ю., Криволицкая Н.А., Веливецкая Т.А., Косоруков В.Л. Методика определения изотопного состава серы в ультрабазит-базитовых породах с низким ее содержанием // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 5. С. 72–77.

METHOD FOR DETERMINING THE SULFUR ISOTOPIC COMPOSITION IN ULTRAMAFIC-MAFIC ROCKS WITH A LOW SULFUR CONTENT

Elizaveta A. Krasnova^{1✉}, Andrey Yu. Bychkov², Nadezhda A. Krivolutsкая³,
Tatyana A. Velivetskaya⁴, Vladimir L. Kosorukov⁵

¹ Lomonosov Moscow State University; Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKhI), Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e.krasnova@oilmsu.ru ✉

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; andrewbychkov@rambler.ru

³ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKhI), Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; nakriv@mail.ru

⁴ Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia; velivetskaya@mail.ru

⁵ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; kosorukov-vladimir@rambler.ru

Abstract. The method of sample decompounding and silver sulfide precipitation for determination of the isotopic composition of sulfur by isotope mass spectrometry has been tried out and improved. The analytics and methodology of preparing test samples for analysis are described, task variations are indicated. The validity of the developed method of sample preparation was verified by a comparative analysis of various methods in three laboratories using internationally certified standards.

Keywords: sulfur isotope geochemistry, siberian traps, ultramafic-mafic rocks, sulfur extraction method

For citation: Krasnova E.A., Bychkov A.Yu., Krivolutsкая N.A., Velivetskaya T.A., Kosorukov V.L. Method for Determining the Sulfur Isotopic Composition in Ultramafic-Mafic Rocks with a Low Sulfur Content. *Moscow University Geol. Bull.* 2023; 5: 72–77. (In Russ.).

Введение. При изучении природы образования рудных месторождений важно определение источника серы, которым являются либо расплавы, либо гидротермальные растворы, либо осадочные породы. Вопрос о происхождении руд во многом базируется на изучении изотопного состава серы, чаще всего соотношения наиболее распространен-

ных изотопов ^{32}S и ^{34}S ($\delta^{34}\text{S}$) [Penniston-Dorland et al., 2008; Bekker et al., 2009; Ding et al., 2012a, b; Fiorentini et al., 2012a, b; Duan et al., 2016; LaFlamme et al., 2016; Ripley, Li, 2017]. Изотопный состав серы в магматических породах, имеющих мантийное происхождение, сходен с изотопным составом серы троилита (FeS) из железного метеорита Canyon Diablo

($\delta^{34}\text{S} = 0 \pm 2\text{‰}$) [Shima et al., 1963, Smitheringale, 1963] и соответствует магматическим месторождениям, связанным с ультрабазит-базитовыми комплексами.

Исключение составляют сульфидные руды PGE-Cu-Ni (Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd) месторождений Норильского района, в которых среднее значение $\delta^{34}\text{S}$ равно 12,8‰, (от 6,8 до 18,8‰ [Grinenko, 1985; Ripley et al., 2010; Petrov, 2019]). Проблема образования таких уникальных руд стоит перед исследователями очень остро, так как она связана с вопросами концентрирования металлов, приводящих к образованию месторождений — уникальных геохимических аномалий в земной коре. Несомненно, формирование норильских месторождений зависит от развития магматизма на Сибирской платформе [Годлевский, 1959; Радько, 1991; Naldrett, 2011, Krivolutsкая и др., 2023]. Поэтому одним из путей решения проблемы генезиса норильских руд является анализ изотопного состава серы не только в рудах, но и в интрузивных и эффузивных породах Сибирской крупной магматической провинции, который пока не получил широкого распространения. Ранее был выполнен небольшой объем работ подобного рода (35 образцов), включающий анализ изотопного состава серы в базальтах Норильского района [Ripley et al., 2003]. Однако этого количества явно недостаточно для характеристики всей провинции, отличающейся значительной неоднородностью пород не только в вертикальном разрезе, но и по латерали. Несомненно, анализ изотопного состава магматических образований других районов мира также играет важную роль в генезисе магм и связанных с ними месторождений.

Наибольшие проблемы в этой области обусловлены сложностью методики извлечения серы из пород, характеризующихся ее низкими и ультранизкими концентрациями (<200 ppm). Наиболее популярным методом анализа серы в породах является пиролиз [Gupta, 1963]. Он получил широкое применение при определении низких содержаний серы сначала в перидотитах [Lorand, 1989; Luguët et al., 2003; Lorand, Alard, 2010], а потом — в базальтовых стеклах [Gros et al., 2005]. Однако указанный метод не позволяет проводить исследование изотопного состава присутствующей в образцах серы ($\delta^{34}\text{S}$).

Анализ вариаций изотопных отношений серы и определение масс-независимых изотопных эффектов основан на анализе серы в сульфидной фазе. Хотя высокоточные экспериментальные исследования такого рода проводятся долгое время [Hulston, Thode, 1965b; Rumble et al., 1993; Beaudoin et al., 1994], до сих пор остаются сложности изотопного анализа ее при малых концентрациях в породах. Эти работы выполняются всего лишь в нескольких лабораториях мира, включая Университет Индианы (Indiana University), США (Edward Ripley) и Институт Физики Земли (IPGP), Франция (Pierre Cartigny), и были соответственно охарактеризованы в работах [Ripley et al., 2003; Labidi et al., 2012]. Главной проблемой при

этом остается получение необходимого количества сульфида для изотопного анализа как в методике [Ripley et al., 2003] или сложностью пробоподготовки [Labidi et al., 2012]. Авторами данной статьи была упрощена и апробирована методика, разработанная в лаборатории французского Института Физики Земли, по выделению серы из пород ультраосновного-основного состава с низкими ее концентрациями, позволяющая во многом решать проблему изучения изотопного состава серы в этих породах. Работа выполнена на базе Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (Геологический факультет) и Института геологии Дальневосточного отделения Академии наук.

Объекты и методы исследований. Для изучения выделения серы и анализа ее изотопного состава в породах с низкими концентрациями были выбраны пикриты и пикритовые базальты гудчихинской свиты, некоторые из которых были изучены ранее [Ripley et al., 2003]. Они распространены как в восточной части Норильского района (образцы Су-50 и 4283), так и в его западной части (ХС-51/130). Минеральный и химический состав образцов охарактеризован в работе [Соболев и др., 2009]. Согласно минераграфическим исследованиям, сера в них присутствует в виде сульфидов (пирротина и халькопирита).

Подготовка проб к изотопному анализу серы проведена с использованием элементного анализатора FlashEA-1112 (Thermo Scientific, Germany) в конфигурации S по стандартному протоколу конвертирования серы сульфидов в SO_2 . Измерение изотопных отношений $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ проведено на масс-спектрометре MAT-253 (Thermo Scientific, Germany) в режиме непрерывного потока гелия. Измерения выполнены относительно лабораторного стандартного газа SO_2 , калиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-127. Для калибровки аналитической системы в ходе выполнения анализов использовали вышеуказанные международные изотопные стандарты. Результаты измерений представлены в общепринятой форме:

$$\delta^{34}\text{S} = (R_{\text{образец}}/R_{\text{стандарт}} - 1) \cdot 1000, \\ \text{выражены в ‰,}$$

где $R_{\text{образец}}$ и $R_{\text{стандарт}}$ — отношение $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в образце и стандарте соответственно. Результаты измерений $\delta^{34}\text{S}$ даны в отношении к международному стандарту VCDT. Вес анализируемых образцов ~0,5 мг. Воспроизводимость измерения $\delta^{34}\text{S}$ составляла $\pm 0,1\text{‰}$ (1 σ).

Для диагностики минерального состава рудной фазы были отобраны вручную под биноклем монофракция пирротина (весом 5 г) из сульфидных руд Дюмталейского массива (Таймыр) для дальнейшего исследования рентгено-дифракционным методом (PCA). Истертая до 0,01 мм проба помещалась в кювету диаметром 20 мм и толщиной 2 мм, дно которой покрывалось тонким слоем технического вазелина для лучшего сцепления образца с кюве-

той. Порошок выравнивался и запрессовывался ручным приспособлением до получения гладкой поверхности. Съемка проводилась на дифрактометре Rigaku Miniflex-600 рабочий ток 15 мА, рабочее напряжение 40 кВ с рентгеновской трубкой с Cu-анткатодом. Состав присутствующих в пробе фаз и их количество оценивались на основании анализа полученной рентгенограммы, а именно по соотношению площадей образуемых ими пиков с учетом уравнивающих коэффициентов. Полученные значения нормировались на 100%.

Результаты исследований. Методика выделения серы. Общеизвестным методом анализа отношения всех четырех изотопов серы был и до сих пор остается масс-спектрометрический метод с ионизацией электронным ударом. Изотопные отношения обычно измеряют с использованием изотопного масс-спектрометра с двойной системой напуска газов. Для этого серу образцов переводят в газовую фазу, обычно в форму SO_2 или SF_6 [Thode, Rees, 1971; Rees, 1978]. Гексафторид серы (SF_6) идеально подходит для прецизионного анализа всех четырех стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S , так как фтор является моноизотопным элементом, и, следовательно, измерения изотопных отношений серы не имеют каких-либо изобарических помех [Hulston, Thode, 1965; Rumble et al., 1993; Beaudoin et al., 1994].

Первоначально авторами проводилось извлечение серы и ее анализ в породах с помощью известной методики [Canfield et al., 1986; Labidi J et al., 2012] в лаборатории Института Физики Земли под руководством П. Картины. Всего было изучено 37 образцов, данные для которых готовятся в печать.

Данный метод характеризуется двухступенчатым кислотным растворением образца с целью разделения серы сульфатов и сульфидов в породах: 1 стадия — для восстановленной серы (с использованием холодной экстракции HCl); 2 стадия — для окисленной серы (с использованием горячей экстракции $\text{CrCl}_3 + \text{HCl}$). В ходе первой стадии экстракции предполагается, что восстановленные соединения серы полностью разлагаются и переходят в H_2S по формуле:



Для получения сульфида Ag_2S газ пропускают через одномолярный раствор AgNO_3 . На второй стадии экстракции для выделения H_2S используют смесь $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zn} + \text{HCl}$. Таким образом, отсутствие получаемого на первой стадии сульфида серебра может свидетельствовать об отсутствии в образцах первичных магматических сульфидов. Однако в процессе изучения авторами базальтов с низким содержанием серы (менее 300 ppm), в которых присутствие пирротина и халькопирита и отсутствие сульфатов было однозначно доказано микроскопическими исследованиями, Ag_2S полу-

чался либо на обеих стадиях процесса, либо только на второй его стадии.

В связи с полученными таким образом результатами, авторы работы решили проверить данную методику извлечения серы на примере чисто сульфидных руд. Для этого нами была использована монофракция пирротина из вкрапленных руд Дюмталейского ультрабазит-базитового массива (обр. ЛП-1/1660), изученная с помощью фазового рентгеноструктурного анализа на присутствие других минералов в полученном порошке. Анализ пиков спектра (рис. 1) показал наличие минерала, соответствующего структурному типу троилита/пирротина и полному отсутствию пирита, сульфатов и других вторичных фаз. Кроме того, анализируемый порошок немагнитен и интенсивно реагирует с разбавленной соляной кислотой с выделением сероводорода, что является дополнительным фактором, подтверждающим присутствие троилита в выбранном образце. Эта монофракция пирротина подверглась разложению и получению Ag_2S по методике двухступенчатого выделения.

В результате пирротин разлагался на обеих стадиях экстракции и привел к образованию сульфида серебра. Это свидетельствует о том, что процессы разложения троилита идут недостаточно интенсивно на первой стадии и продолжают на второй стадии, которая не означает извлечение серы только из сульфата, как это предполагалось ранее. Таким образом, было установлено, что для получения Ag_2S из образцов подобного состава не требуется разложение с помощью двух ступеней, а достаточно одноактного подхода, позволяющего активизировать разложение сульфидов. Поэтому мы изменили методику выделения серы из образцов на одноступенчатую, изменив температуру нагрева и количество цинка (которая описывается ниже), что позволило ускорить реакцию выделения H_2S .

Этапы пробоподготовки. Для получения наиболее точного результата подготовка проб к анализу требует особого подхода и тщательности выполнения операций. Одной из важнейших характеристик является консистенция пробы, т.е. порошка, который применяется для аналитических работ. Она должна соответствовать зернистости пудры (30–45 мкм), что обеспечивает как возможность максимальной гомогенизации пробы, так и более полному химическому разложению.

Необходимое количество навески рассчитывалось из следующего соотношения. При концентрациях 1000 г/т серы в образце необходимо отобрать 300 мг образца для выделения 8 микромолей серы (S) и осаждения 2 мг Ag_2S , достаточных для анализа изотопного состава серы.

В целом порядок проведения работ включал следующие процедуры. Проба помещалась в реакционный сосуд (рис. 2), который для ускорения протекания реакции помещался в водяную баню

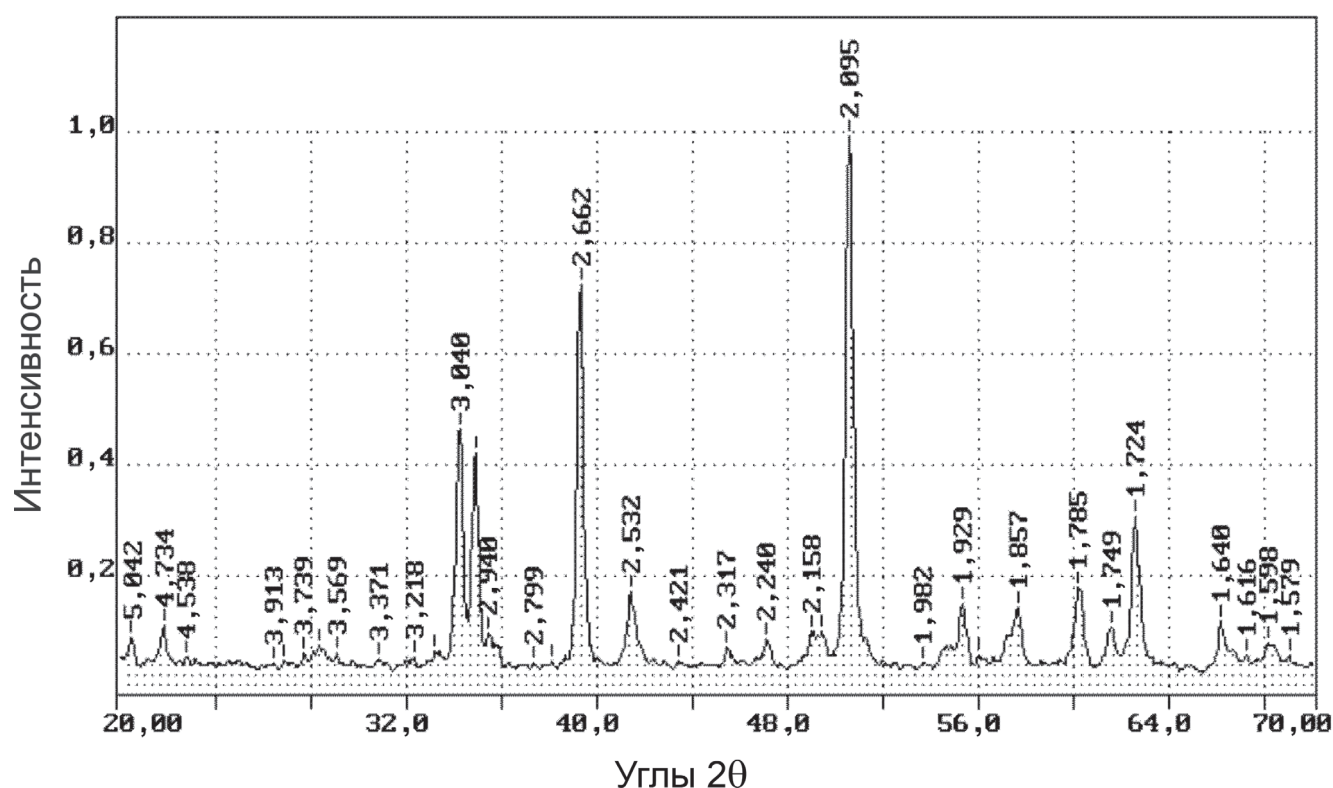


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа образца пирротина из Дюмталейского массива (обр. ЛП-1/1660)



Рис. 2. Схема установки для выделения серы из пород

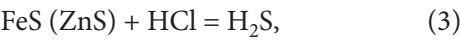
($T = 80^{\circ}\text{C}$). Чтобы не происходило изотопного фракционирования при взаимодействии серы с газами атмосферы, колба предварительно и в ходе всего эксперимента продувалась аргоном. Далее в колбу добавлялось необходимое количество раствора ($\text{HCl} + \text{CrCl}_3$) с помощью шприца при строгом контроле за поведением жидкостей (отсутствием нагрева до температуры кипения) в колбе и регулировке потока аргона $10\text{--}15\text{ см}^3/\text{мин}$.

Расчет количества раствора ($\text{HCl} + \text{CrCl}_3$) для выделения H_2S (из расчета на 10 образцов) выполнялся по формуле:

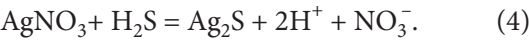


Приготовление раствора ($\text{HCl} + \text{CrCl}_3$): на электронных весах взвешивалось нужное количество хлорида хрома. В него добавлялась кислота и магнитный якорь. Эта смесь перемешивалась 5 минут с помощью магнитной мешалки при поступлении в нее потока аргона. Далее добавлялось рассчитанное по формуле (1) требуемое количество цинка. Полученный раствор перемешивался еще 15 минут до получения прозрачной жидкости ярко-синего цвета. В отличие от метода двухступенчатой экстракции, описанной выше, в одноактной экстракции серы добавлялось значительно больше цинка (160 г вместо 60 г) и повышалась температура водяной бани для ускорения реакции (с 60 до 80°C).

После добавления раствора в колбу с пробой протекала реакция образования H_2S , по формуле:



сероводород дегазировался потоком аргона. Выходящий аргон после охлаждения в обратном холодильнике направлялся в промывной барботер, заполненный дистиллированной водой и в ловушку с раствором нитрата. В ловушке сероводород взаимодействовал с раствором серебра с выпадением осадка сульфида серебра:



Выделение серы в реакционном сосуде протекало полностью в течение 60 минут, при двухступенчатой экстракции реакция проходила в течение 180 минут. По ее окончании раствор нитрата серебра в ловушке становился прозрачным и появлялся черный осадок Ag_2S на дне. Для отделения осадка колба с жидкостью встряхивалась и центрифугировалась на 4000 оборотах в течение четырех минут. Далее раствор замещался дистиллятом и повторно центрифугировался еще четыре минуты. Процедура с замещением дистиллятом повторялась 2 раза. Полученный из осадка порошок Ag_2S оставлялся в сушильном шкафу при температуре 70°C на 12 часов.

Результаты аналитических исследований. Полученные навески Ag_2S были выделены из трех отдельных кусков каждого образца и проанализированы с помощью масс-спектрометра MAT-253. Воспроизводимость результатов (σ) оказалась хорошей внутри каждого образца (табл. 1). Образец 4283 был проанализирован ранее в лабораториях Indiana University, USA и Институт Физики Земли (IPGP), [Ripley et al., 2003], где были получены значения $\delta^{34}S$, равные -1,8‰ и -0,8‰ соответственно (табл. 2).

Измерения во всех лабораториях проводились относительно стандартов IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3, в данной работе дополнительно контроли-

ровалось стандартом NBS-127, воспроизводимость измерения $\delta^{34}S$ всех стандартов составляла $\pm 0,1\%$.

Полученные результаты в трех лабораториях имеют расхождения до 2‰ для образца 4283 (табл. 2). Различие в изотопном отношении серы для одного образца может быть обусловлено либо наличием вторичного пирита, либо незначительной гетерогенностью образца. Для контроля минерального состава был проведен рентгено-фазовый анализ рудной части образца, показавший отсутствие пирит-содержащих фаз в навеске.

В данной работе и в лаборатории IPGP использовалось схожее количество навески образца (~0,5 мг), в работе [Ripley et al., 2003] до 1 мг. В связи с изученным минеральным составом породы можно предположить, что расхождения в лабораториях обусловлены гетерогенностью образца. Используемая большая навеска в лаборатории университета Индианы могла способствовать вовлечению большего разнообразия фаз и более существенному сдвигу по изотопному составу серы. Однако, данное заключение не уменьшает значимости проведенных ранее исследований.

В связи с этим, авторы статьи считают полученные результаты в ходе эксперимента достоверными. Данные изотопного состава серы отражают незначительную гетерогенность образца, что может считаться несущественным фактором в рамках решения методической проблемы изучения изотопного состава серы при малых концентрациях в образцах основного-ультраосновного состава.

Таким образом, полученные результаты с аттестованными стандартами и с хорошей воспроизводимостью результатов показали, что предлагаемое упрощение методики хорошо работает для разложения образцов базальтового и пикритового состава. Экспересность метода позволит существенно упростить пробоподготовку для подобного типа образцов. Разработанный метод не применялся на других типах пород, для которых, возможно, требуется применение дополнительных процедур, которые подбираются индивидуально для каждого типа пород.

Выводы. Полученные данные показывают, что примененный метод в сочетании с анализом изотопного состава на изотопном масс-спектрометре позволяет определять изотопный состав серы в породах с низкими ее содержаниями. Полученные результаты экспериментов позволяют воссоздать детальное аналитическое исследование пород с низкими содержаниями серы (до 200 ppm), что позволит приблизиться к решению задачи об образовании сульфидных месторождений Норильского региона.

Благодарности. Авторы признательны Пьеру Картины за возможность ознакомления с методикой получения сульфида серебра в ходе работы в лаборатории Изотопной геохимии в Париже (IPGP).

Финансирование. Работа была поддержана Российским научным фондом (грант № 22-27-00387).

Таблица 1
Результаты анализа изотопного состава серы

Образец	XC-51/130			σ	CY-50			σ	4283			σ
S, ppm	120				51				44			
Навеска, мг	0,54	0,52	0,46		0,52	0,50	0,48		0,52	0,48	0,50	
$\delta^{34}S_{VCDT}$, ‰	-4,5	-4,7	-4,7	0,1	7,7	8,0	8,0	0,2	-0,2	-0,3	-0,2	0,1

Таблица 2
Результаты сравнения данных изотопного состава серы с мировыми лабораториями

Образец 4283	Результаты данной работы	[Ripley et al., 2010]	IPGP
$\delta^{34}S_{VCDT}$, ‰	-0,2	-1,8	-0,8
σ	0,1	0,2	0,1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 68 с.
2. Радько В.А. Модель динамической дифференциации интрузивных траппов северо-запада Сибирской платформы // Геология и геофизика. 1991. Т. 11. С. 19–27.
3. Соболев А.В., Кривошук Н.А., Кузьмин Д.В. Петрология родоначальных расплавов и мантийных источников магм Сибирской трапповой провинции // Петрология. 2009. Т. 17 (3). С. 276–310.
4. Bekker A., Barley M.E., Fiorentini M.L., et al. Atmospheric sulfur in Archean komatiite-hosted nickel deposits // Science. 2009. Vol. 326. P. 1086–1089.
5. Beaudoin G., Taylor B., Rumble D., Thiemens M. Variations in the sulfur isotope composition of troilite from the Canon Diablo iron meteorite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. Vol. 58(19). P. 4253–4255.
6. Canfield D.E., Raiswell R., Westrich J.T., et al. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales // Chemical Geology. 1986. Vol. 54. P. 149–155.
7. Ding X., Ripley E.M., Shirey S.B., Li C. Os, Nd, O and S isotope constraints on country rock contamination in the conduit-related Eagle Cu-Ni-(PGE) deposit, Midcontinent rift system, Upper Michigan // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2012a. Vol. 89. P. 10–30.
8. Ding X., Ripley E.M., Li C. PGE geochemistry of the Eagle Ni-Cu-(PGE) deposit, Upper Michigan: Constraints on ore genesis in a dynamic magma conduit // Mineralium Deposita. 2012b. Vol. 47. P. 89–104.
9. Duan J., Li C., Zhuangzhi Q., Jiangang J., et al. Multiple S isotopes, zircon Hf isotopes, whole-rock Sr-Nd isotopes, and spatial variations of PGE tenors in the Jinchuan Ni-Cu-PGE deposit, NW China // Mineralium Deposita. 2016. Vol. 51. P. 557–574.
10. Fiorentini M.L., Beresford S., Barley M., et al. District to camp controls on the genesis of komatiite-hosted nickel sulfide deposits, Agnew-Wiluna greenstone belt, Western Australia: Insights from the multiple sulfur isotopes // Economic Geology. 2012a. Vol. 107. P. 781–796.
11. Fiorentini M.L., Bekker A., Rouxel O., et al. Multiple sulfur and iron isotope composition of magmatic Ni-Cu-(PGE) sulfide mineralization from eastern Botswana // Economic Geology. 2012b. Vol. 107. P. 105–116.
12. Grinenko L.N. Sources of sulfur of the nickeliferous and barren gabbrodolerite intrusions of the northwest Siberian platform // Intern. Geology. Rev. 1985. Vol. 27. P. 695–708.
13. Gros M., Lorand J., Bezou A. Determination of total sulfur contents in the international rock reference material SY-2 and other mafic and ultramafic rocks using an improved scheme of combustion/iodometric titration // Geostan. and Geoanalyt. Res. 2005. Vol. 29(1). P. 123–130.
14. Gupta J. Determination of microgram amounts of total sulfur in rocks // Rapid and accurate analysis by a combustion method. Analytical Chemistry. 1963. Vol. 35 (12). P. 1971–1973.
15. Hulston J.R., Thode H.G. Variations in the S33, S34, and S36 contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects // J. Geophys. Res. 1965. Vol. 70. P. 3475–3484.
16. Krivolutskaya N.A. PGE-Cu-Ni Noril'sk deposits and Siberian traps: genetic relationships // Advances in Geochemistry and Analytical Chemistry — Special Publication to the 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences. Amsterdam, Springer. 2023. P. 73–99.
17. Labidi J., Cartigny P., Birck J.L., et al. Determination of multiple sulfur isotopes in glasses: A reappraisal of the MORB $\delta^{34}\text{S}$ // Chemical Geology. 2012. Vol. 334. P. 189–198.
18. LaFlamme C., Martin L., Jeon H., et al. In situ multiple sulfur isotope analysis by SIMS of pyrite, chalcopyrite, pyrrothite, and pentlandite to refine magmatic ore genetic models // Chemical Geology. 2016. Vol. 444. P. 1–15.
19. Lorand J. Abundance and distribution of Cu-Fe-Ni sulfides, sulfur, copper and platinum-group elements in orogenic-type spinel lherzolite massifs of Ariège (northeastern Pyrenees, France) // Earth and Planetary Science Letters. 1989. Vol. 93 (1). P. 50–64.
20. Lorand J., Alard O. Determination of selenium and tellurium concentrations in pyrenean peridotites (Ariège, France): New insight into S/Se/Te systematics of the upper mantle samples // Chemical Geology. 2010. Vol. 278 (1). P. 120–130.
21. Luguet A., Lorand J., Seyler M. Sulfide petrology and highly siderophile element geochemistry of abyssal peridotites: a coupled study of samples from the Kane fracture zone (45°W23°20'N, MARK Area, Atlantic Ocean). 2003 // Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 67 (8). P. 1553–1570.
22. Naldrett A.J. Fundamentals of Magmatic Sulfide Deposits // Reviews in Economic Geology. 2011. Vol. 17. P. 1–50.
23. Penniston-Dorland S.C., Wing B.A., Nex P.A.M., et al. Multiple sulfur isotopes reveal a primary magmatic origin for the Platreef PGE deposit, Bushveld Complex, South Africa // Geology. 2008. Vol. 36. P. 979–982.
24. Petrov O.V. Isotope geology of the Noril'sk deposits // Amsterdam. Springer. 2019. P. 1–306.
25. Rees C.E. Sulphur isotope measurements using SO_2 and SF_6 // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. Vol. 42. P. 383–389.
26. Ripley E.M., Lightfoot P.C., Li C. Sulfur isotopic studies of continental flood basalts in the Noril'sk region: implications for the association between lavas and ore-bearing intrusions // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2003. Vol. 67. P. 2805–2817.
27. Ripley E.M., Li C., Craig H. Micro-scale S isotope studies of the Kharavelakh intrusion, Noril'sk region, Siberia: Constraints on the genesis of coexisting anhydrite and sulfide minerals // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2010. Vol. 74. P. 634–644.
28. Ripley E.M., Li C. A review of the application of multiple S isotopes to magmatic Ni-Cu-PGE deposits and the significance of spatially variable $\Delta^{33}\text{S}$ values // Economic Geology. 2017. Vol. 112. P. 983–991.
29. Rumble D., Hoering T.C., Palin J.M. Preparation of SF_6 for sulfur isotope analysis by laser heating sulfide minerals in the presence of F_2 gas // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. Vol. 57. P. 4499–4512.
30. Shima M., Gross W.H., Thode H.G. Sulfur isotope abundance in basic sills, differentiated granites and meteorites // J. Geophys. Res. 1963. Vol. 68. P. 2835–2847.
31. Smithers W.G., Jensen M.L. Sulfur isotopic compositions of the Triassic igneous rocks of eastern United States // Geochim. Cosmochim. Acta. 1963. Vol. 27. P. 1183–1207.
32. Thode H.G., Rees C.E. Measurement of sulphur concentrations and the isotope ratios $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ and $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ in Apollo 12 samples // Earth Planet. Sci. Lett. 1971. Vol. 12. P. 434–438.

Статья поступила в редакцию 02.05.2023,
одобрена после рецензирования 12.06.2023,
принята к публикации 22.09.2023