

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Веливецкая Татьяна Алексеевна

**Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и
кислорода в архейской атмосфере Земли**

25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Научный консультант
доктор геолого-минералогических наук
Высоцкий Сергей Викторович

Владивосток – 2021

Оглавление

Введение.....	5
ГЛАВА 1. МАСС-НЕЗАВИСИМОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ:	
ИСТОЧНИКИ И ПРОЦЕССЫ.....	15
1.1. Масс-зависимые и масс-независимые изотопные эффекты.....	15
1.1.1. Масс-зависимое фракционирование в равновесных и кинетических процессах.....	15
1.1.2. Масс-независимые изотопные эффекты.....	18
1.2. Масс-независимое фракционирования изотопов кислорода.....	19
1.2.1. Изотопные аномалии кислорода в атмосферном озоне: эксперимент и теория.....	19
1.2.2. Источники изотопных аномалий в кислородсодержащих компонентах атмосферы Земли.....	23
1.2.2.1. Изотопные аномалии в H ₂ O ₂	27
1.3. Масс-независимое фракционирования изотопов серы.....	32
1.3.1. Масс-независимые изотопные эффекты в осадочных архейских породах.....	32
1.3.2. Концептуальная модель фотохимического атмосферного источника масс-независимых изотопных эффектов в архейских породах.....	36
1.3.3. Экспериментальные и теоретические исследования изотопных аномалий серы.....	41
1.4. Обобщение: выводы и проблематика.....	49
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА, РАЗРАБОТАННЫЕ И	
ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В РАБОТЕ.....	52
2.1. Метод локального анализа $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$ в сульфидах с использованием систем лазерной абляции и фторирования образцов.....	52
2.1.1. Аналитическая система.....	56
2.1.2. Интерфейс напуска газа в масс-спектрометр.....	58
2.1.3. Терморегулируемые криогенные ловушки для очистки SF ₆	59
2.1.4. Аналитическая процедура.....	63
2.1.5. Подготовка стандартных и анализируемых образцов.....	65
2.1.6. Факторы, влияющие на точность измерения величин $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$ и определения $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$	65
2.1.7. Параметры лазерной абляции.....	69

2.1.8. Параметры фторирования.....	70
2.1.9. Точность метода для анализа нанокolicеств SF ₆	71
2.2. Измерение изотопного состава кислорода δ ¹⁸ O, δ ¹⁷ O и Δ ¹⁷ O в исследуемых экспериментальных образцах.....	77
Выводы к главе 2.....	78
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ	
МАСС-НЕЗАВИСИМОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ	
(Δ³³S и Δ³⁶S) В ПРОЦЕССАХ ФОТОЛИЗА SO₂.....	
3.1. Фотолиз SO ₂ действием излучения с длинами волн λ > 200 нм.....	83
3.1.1. Фотохимические эксперименты.....	83
3.1.2. Изотопные эффекты δ ³⁴ S, Δ ³³ S и Δ ³⁶ S в продуктах фотолиза SO ₂	86
3.1.2.1. Зависимость от парциального давления SO ₂	86
3.1.2.2. Зависимость от относительной интенсивности излучения.....	89
3.1.2.3. Зависимость от температуры.....	98
3.2. Фотолиз SO ₂ действием излучения с длинами волн λ ≥ 184.9 нм.....	102
3.2.1. Фотохимические эксперименты.....	102
3.2.2. Вариации величин δ ³⁴ S, Δ ³³ S и Δ ³⁶ S и взаимоотношения между ними в продуктах фотолиза SO ₂ действием излучения λ ≈ 185 нм.....	107
3.2.2.1. Зависимость от парциального давления SO ₂	107
3.2.2.2. Характер корреляционных зависимостей между величинами δ ³⁴ S, Δ ³³ S и Δ ³⁶ S.....	111
3.2.2.3. Изотопные эффекты δ ³⁴ S, Δ ³³ S и Δ ³⁶ S в продуктах фотолиза SO ₂ действием комбинированного излучения из коротковолнового и длинноволнового спектральных диапазонов.....	113
3.3. Фотолиз SO ₂ в приложении к ранней атмосфере Земли.....	119
Выводы к главе 3.....	127
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ	
МАСС-НЕЗАВИСИМОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ	
КИСЛОРОДА (Δ¹⁷O) ПРИ ФОРМИРОВАНИИ H₂O₂ В ФОТОХИМИЧЕСКИХ	
ПРОЦЕССАХ.....	
4.1. Экспериментальное моделирование процессов формирования H ₂ O ₂	133
4.1.1. Синтез H ₂ O ₂ при фотолизе H ₂ O под действием газового разряда.....	133
4.1.2. Синтез H ₂ O ₂ при фотолизе H ₂ O под действием УФ излучения.....	136
4.1.3. Метод выделения молекулярного кислорода из H ₂ O ₂ для изотопного анализа δ ¹⁷ O и δ ¹⁸ O.....	138

4. 2. Изотопные эффекты в продуктах фотолиза H_2O	144
4.2.1. Эффект масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в H_2O_2	144
4.2.2. Магнитуда изотопной аномалии $\Delta^{17}O$ в H_2O_2 при диссоциации паров воды действием электрического разряда и УФ-излучения.....	149
4.2.3. Влияние отдельных газовых компонентов на изотопные эффекты в H_2O_2	152
4. 3. Механизм масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в H_2O_2	166
4. 4. Фотохимический H_2O_2 как источник молекулярного кислорода в ранней атмосфере Земли.....	172
Выводы к главе 4.....	181
ГЛАВА 5. ИЗОТОПНЫЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА ПРОИСХОЖДЕНИЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ В АРХЕЙСКИХ ТОЛЩАХ ФЕННОСКАНДИНАВСКОГО И СИБИРСКОГО КРАТОНОВ.....	
5.1. Колчеданные рудопрооявления Фенноскандинавского щита.....	185
5.1.1. Мультиизотопные характеристики серы ($\delta^{34}S$ и $\Delta^{33}S$) рудопрооявлений Карельской гранит-зеленокаменной области.....	185
5.1.2. Мультиизотопные характеристики серы ($\delta^{34}S$ и $\Delta^{33}S$) рудопрооявлений Кольской гранулит-гнейсовой области.....	211
5.2. Колчеданные рудопрооявления в архейских породах Сибирского кратона.....	222
Выводы к главе 5.....	234
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	236
Список литературы.....	240

Введение

В диссертационной работе представлены результаты исследования эффектов масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода, полученные в лабораторных фотохимических экспериментах, а также обнаруженные в земных породах архейского возраста.

Изучение закономерностей формирования изотопных отношений серы и кислорода в природных процессах непосредственно связано с фундаментальными проблемами в области геохимии, касающихся познания объективных законов в распределении и распространённости изотопов лёгких химических элементов в геологических системах литосфера – гидросфера – атмосфера Земли. Геохимия стабильных изотопов в большей степени связана с изучением изотопных явлений, обусловленных фракционированием изотопов в зависимости от их массы, т.е. подчиняющихся базовому физическому закону масс-зависимого фракционирования (Urey, 1947; Bigeleisen, 1955; Young et al., 2002). Исключительный интерес представляют изотопные явления, которые не могут быть описаны в рамках обычного закона – это так называемые масс-независимые процессы фракционирования изотопов. Проявление масс-независимых изотопных эффектов (или изотопных аномалий) – явление необычное и довольно редкое для процессов, протекающих в земных условиях. Например, в области геохимии стабильных изотопов кислорода известен лишь один газо-фазный процесс, приводящий к аномальному изотопному эффекту – это образование озона в атмосферных фотохимических реакциях, имеющих результатом масс-независимое разделение изотопов ^{17}O , ^{16}O и ^{18}O (Thiemens, Heidenreich, 1983; Mauersberger, 1987; Gao, Marcus, 2002; Krankowsky et al., 2007). В области геохимии изотопов серы впервые масс-независимое соотношение изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S обнаружено в осадочных архейских породах (Farquhar et al., 2000a; Farquhar et al., 2001). Несомненно, открытие изотопных аномалий серы и кислорода предоставляет новые уникальные возможности для получения ценной информации о геохимическом поведении изотопов и по-новому осмыслить многие существующие представления о путях их миграции и трансформации в соответствующих геохимических и геологических процессах. Особенно это относится к познанию закономерностей разделения изотопов в ходе геохимических циклов в системе атмосфера–океан на ранних этапах развития Земли. Именно этой фундаментальной проблеме, успешное разрешение которой связано с пониманием природы изотопных аномалий и причин их образования, посвящены проведённые в данной диссертационной работе исследования.

Актуальность исследования

Актуальность исследования процессов масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода обусловлена, прежде всего, проблемами, стоящими перед современной геохимией изотопов – это принципиально важные вопросы о природе возникновения и причинах появления масс-независимо фракционированной серы в земных породах; познание первичных процессов, определяющих циклический круговорот серы на ранних этапах развития Земли и формирование кислородной атмосферы Земли.

В рамках современных представлений физико-химические условия на молодой Земле сильно отличались от сегодняшних. Предполагается, что во времена архея и раннего протерозоя атмосфера была восстановительной, свободный молекулярный кислород практически отсутствовал, его концентрация составляла $< 10^{-5}$ от современного уровня O_2 в атмосфере (Pavlov, Kasting, 2002). Главным аргументом бескислородной среды выдвигают факт обнаружения изотопных аномалий серы в сульфидах и сульфатах древних осадочных пород (Farquhar et al., 2000a). Наблюдаемые изотопные аномалии должны были, согласно теоретическим моделям (Ono et al., 2003), возникнуть не иначе как в атмосферных фотохимических реакциях с участием вулканогенного SO_2 , а затем заархивироваться в породах путём осаждения из атмосферы изотопно-аномальной серы и её трансформации в последующих геохимических превращениях. Эти процессы возможны только в условиях бескислородной среды. Такая модель явилась основанием для развития представлений о принципиальном отличии циклического круговорота серы на ранней Земле, где ключевая роль отводилась фотохимическому циклу преобразований серы в системе материк–атмосфера–океан. По мнению исследователей, глобальные изменения в геохимическом цикле серы случились на рубеже архея и протерозоя, что нашло отражение в резком исчезновении изотопных аномалий в породах возрастом моложе, чем 2.45 млрд. лет. Причиной тому был катастрофический переход восстановительного состояния атмосферы к окислительному. Таким образом, фотохимическая модель, объясняя феномен аномальных изотопных эффектов, даёт новую информацию или точнее накладывает ограничения на геохимическую обстановку на ранней Земле примерно 3.6 – 2.5 млрд лет назад, что интенсивно и широко использовалось при объяснении источников серы и процессов рудообразования в древних осадочных месторождениях.

Позже модельные представления подверглись тщательной проверке путём экспериментального моделирования фотохимических процессов SO_2 и измерения производимых в них изотопных эффектов серы (Masterson et al., 2011; Whitehill, Ono, 2012; Ono et al., 2013; Whitehill et al., 2013; Whitehill et al., 2015; Endo et al., 2016; Endo et

al., 2019). На этом этапе вскрылись серьёзные проблемы и противоречия. Специальные эксперименты, в которых пытались воспроизвести изотопные характеристики, свойственные сульфидной сере из архейских пород, дали отрицательный результат, не подтвердив, по существу, самой основы фотохимической модели. Многочисленные попытки объяснить происхождение изотопных аномальных эффектов серы за счёт фотолиза SO_2 оказались несостоятельными, что принудило исследователей отвергнуть представление о фотохимии SO_2 в бескислородной атмосфере, как об источнике масс-независимо фракционированной серы в древних породах (Ono, 2017). Но вслед за тем рушатся образы и модели, которые выстраивались для реконструкции геохимического цикла серы в архее. В таком случае приходится признать, что нет никаких оснований считать изотопные масс-независимые эффекты прямым свидетельством бескислородной среды, возможно, что нет прямой связи между появлением кислорода в атмосфере и исчезновением изотопных эффектов. Таким образом, перед исследователями вновь встаёт проблема происхождения изотопных аномалий и сопряжённых с ней принципиальных вопросов, которые до сих пор не нашли удовлетворительного решения.

Решение этой проблемы всё же не выглядит столь безнадёжным и маловероятным с точки зрения фотохимии SO_2 , несмотря на отрицательный результат всех предыдущих попыток экспериментальной верификации имеющейся модели формирования изотопных аномалий и геохимической обстановки на ранней Земле. В предыдущих экспериментальных моделях не учитывалось воздействие солнечного коротковолнового ($\lambda < 200$ нм) ультрафиолета на газовые компоненты ранней атмосферы Земли. Учёт этого обстоятельства открывает потенциальную возможность исключить существующие противоречия теоретических представлений с экспериментальными результатами, поскольку реакционные механизмы диссоциации SO_2 , также как и производимые в них изотопные эффекты, в значительной степени зависят от спектрального состава излучения. К тому же, такой подход, принимающий во внимание процессы поглощения излучения в ближнем УФ-диапазоне, имеет тесную связь с геохимическими исследованиями, направленными на изучение проблемы происхождения кислорода в ранней атмосфере с точки зрения атмосферной фотохимии молекул воды (Liang et al., 2006). Геохимический интерес обостряется тем фактом, что фотохимические процессы с участием молекул воды могут происходить только при доступности высокоэнергетического излучения в атмосфере, как минимум УФ излучения в ближнем диапазоне. Если первичный источник, как молекулярного кислорода, так и изотопных аномалий серы связан с атмосферной фотохимией, то предоставляется возможность установить общий фактор, влияющий на перераспределение изотопов кислорода и серы в геохимических циклах на ранней Земле.

Правомерность этих положений должна получить экспериментальные доказательства, необходимо привести в соответствие между собой результаты теоретических и экспериментальных фотохимических моделей, что весьма актуально на данном этапе развития наших знаний в области геохимии.

Цель работы

Цель диссертационной работы заключается в выявлении процессов, факторов и условий фотохимической трансформации серы и кислорода в архейской атмосфере, которые могли привести к возникновению феномена масс-независимо фракционированной серы в породах и появлению кислорода в атмосфере Земли, основываясь на положении об определяющей роли фотохимических явлений под действием жесткого солнечного УФ-излучения.

Для достижения поставленной цели требовалось решение следующих задач.

Задачи исследования

1. Разработать и создать новый метод, обеспечивающий на локальном уровне прецизионные исследования вариаций в соотношениях всех четырёх стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S в образцах сульфидной серы.
2. Выявить экспериментальные закономерности масс-независимого фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 в зависимости от температуры среды, парциального давления SO_2 , компонентного состава газовой среды, спектрального состава УФ излучения и относительной интенсивности спектральных компонентов в ближней и дальней областях УФ излучения.
3. Применяя метод экспериментального моделирования процессов фотолиза воды, обосновать принципиальную возможность генерирования пероксида водорода H_2O_2 в бескислородной атмосфере, как потенциального источника оксигенизации ранней атмосферы Земли. Установить закономерности формирования изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ в процессах фотолиза воды.
4. По результатам изотопных исследований колчеданных рудопроявлений в архейских комплексах Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы выяснить роль серы фотохимического атмосферного цикла в формировании рассматриваемых рудных объектов для решения вопроса о масштабах проявления изотопных аномалий серы и раскрыть основные факторы, определяющие общую закономерность в поведении изотопных эффектов серы-33 и -36.

Фактический материал и методы исследования

В настоящей диссертационной работе для решения поставленных задач были использованы материалы, полученные в экспериментах, а также собранные в архейских и раннепротерозойских отложениях Сибирского кратона и Фенноскандинавского щита. Экспериментальные образцы получены при непосредственном участии автора в моделировании фотохимических процессов по фотолизу SO_2 , а также по фотолизу H_2O . Характеристика экспериментальных образцов и способы их получения представлены в соответствующих разделах данной диссертационной работы. Образцы, отобранные в пределах Сибирского кратона и Фенноскандинавского щита, были предоставлены автору для изотопных исследований сотрудниками Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (Иркутск), Института земной коры СО РАН (Иркутск), Геологического института СО РАН (Улан-Удэ) и Института геологии Карельского научного центра РАН (Петрозаводск).

Применение изотопных методов составляет основу исследований, выполненных в данной работе. Все изотопные исследования проведены в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН. Метод локального анализа $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$ в сульфидах с использованием систем лазерной абляции и фторирования образцов, разработанный и представленный в настоящей диссертационной работе, применялся для изучения изотопных аномалий серы-33 и -36 в экспериментальных и природных образцах. Определение изотопных аномалий кислорода-17 в экспериментальных образцах выполнено масс-спектрометрическим методом на изотопном масс-спектрометре MAT 253 (Thermo Scientific), оборудованном коллекторами для одновременного измерения ионных токов на массах 32, 33 и 34. Компьютерное моделирование изотопных эффектов кислорода-17 применялось для обоснования механизмов их возникновения в фотохимических процессах с участием молекул воды.

Научная новизна

Методом экспериментального познания природных процессов, получены новые научные знания в области геохимии изотопов, носящие фундаментальный характер. При изучении явлений фотодиссоциации SO_2 в бескислородной атмосфере установлены новые закономерности проявления масс-независимых изотопных эффектов серы в процессах поглощения SO_2 ультрафиолетового излучения. Выявлены ключевые факторы, контролируемые соотношением между изотопными эффектами серы $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотохимических реакций SO_2 . Экспериментально доказано, что наблюдаемые в архейских породах изотопные аномалии серы можно ассоциировать с атмосферной фотохимией SO_2 . Установлена определяющая роль солнечного ультрафиолетового ($\lambda < 200$

нм) излучения в этих процессах. Получено экспериментальное доказательство формирования пероксида водорода H_2O_2 в атмосфере, не содержащей свободного молекулярного кислорода. Выявлен эффект масс-независимого фракционирования изотопов кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) при формировании H_2O_2 в бескислородных условиях, выяснен механизм его возникновения на основе теории магнитного изотопного эффекта в радикальных реакциях. Создан новый метод, позволяющий выйти на качественно новый уровень изучения природных вариаций изотопного состава серы, благодаря высокой точности локального определения соотношений всех четырёх стабильных изотопов серы. На основе изучения на локальном уровне изотопных характеристик сульфидной серы в архейских толщах Сибирского кратона и Фенноскандинавского щита достоверно установлена генетическая связь серы сульфидов с фотолитической серой. Несомненна активная роль бактериальной сульфатредукции в процессах преобразования фотолитической серы в сульфидную форму на исследуемых объектах.

Научная новизна диссертационной работы отражена в следующих положениях, выносимых на защиту.

Защищаемые положения

1. Разработан новый метод для прецизионного анализа соотношений четырёх стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S в сульфидах на локальном уровне. Новизна метода заключается в абляции сульфидов фемтосекундными лазерными импульсами в потоке гелия; фторировании сульфидного аэрозоля в проточном реакторе; дифференциально-криогенной очистки SF_6 ; ввода анализируемого газа SF_6 в газовый изотопный масс-спектрометр через интерфейс для измерения изотопных отношений серы в вакуумном режиме. Этот метод позволил устранить источники ошибок, связанных с матричными эффектами, эффектами изобарных наложений, эффектами размывания ионных пиков, и достичь точности измерений $\pm 0.2\text{‰}$ для $\delta^{34}\text{S}$, $\pm 0.03\text{‰}$ для $\Delta^{33}\text{S}$ и $\pm 0.27\text{‰}$ для $\Delta^{36}\text{S}$ при пространственном разрешении метода 80 микрон (~10-12 наномоль анализируемого газа SF_6).

2. Экспериментально обосновано представление о фотолизе SO_2 в первичной атмосфере Земли, как об источнике масс-независимого фракционирования изотопов серы в породах архейского возраста. Фактором, контролирующим изотопные отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 , является спектральный состав солнечного излучения, где ключевая роль принадлежит воздействию излучения с длинами волн менее 200 нм.

3. Доказано экспериментально, что фотохимическое образование пероксида водорода в бескислородной атмосфере Земли происходило по механизму диссоциации воды и рекомбинации гидроксил радикалов $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$. Образующийся пероксид водорода характеризуется масс-независимым фракционированием изотопов кислорода, механизм которого обусловлен ядерно-спиновым изотопным эффектом. Этот экспериментальный факт даёт новую возможность для идентификации источника оксигенизации атмосферы, ассоциирующегося с фотохимическим H_2O_2 .

4. Масс-независимо фракционированная сера, обнаруженная в древних (> 2.4 млрд лет) толщах Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы, отражает глобальное влияние фотохимических атмосферных процессов в архее на общий круговорот серы в системе атмосфера–океан–материк. Фотохимический атмосферный цикл серы определялся параметрами планетарного значения – составом и интенсивностью спектральных компонентов солнечного излучения. Ультрафиолетовое солнечное излучение 2.5 и более млрд лет назад играло общую системообразующую роль в фотохимических процессах, обуславливающих масс-независимые изотопные эффекты, зафиксированные в архейских породах.

Научная и практическая значимость

Результаты исследований, представленные в данной диссертационной работе, носят фундаментальный характер и являются собой закономерный этап развития знаний в области геохимии изотопов. Они вносят вклад в понимание процессов масс-независимого фракционирования изотопов серы, решают проблемы, касающиеся природы происхождения изотопных аномалий серы в архейских породах и причин их возникновения. При этом не потребовалось пересмотра представлений о фотохимической природе изотопных аномалий, их справедливость получила экспериментальное обоснование вследствие применения новых подходов к решению вопроса о факторах, вызывающих разделение изотопов серы в фотохимических процессах в ранней атмосфере Земли. Результаты исследования фотохимических процессов с участием H_2O имеют принципиальное значение для развития представлений о возникновении свободного молекулярного кислорода в атмосфере Земли. Экспериментально полученные доказательства самой возможности генерирования H_2O_2 в результате фотодиссоциации H_2O в бескислородной атмосфере вносят ясность в теоретические модели, связывающие оксигенизацию атмосферы с фотохимией H_2O .

В диссертационной работе получило дальнейшее развитие направление исследований, связанное с разработкой «методов оценки количества и состояния

химических элементов и изотопов в природных объектах». Создан новый метод для прецизионного анализа соотношений серы $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах на локальном уровне. Данный метод предоставил возможность значительно повысить ценность и информативность полученных изотопных данных в решении геологических и геохимических задач. Опираясь на изотопные данные, полученные этим методом в образцах сульфидной серы из архейских пород Фенноскандинавского щита и Сибирского кратона, удалось развить представление о круговороте серы в архее, включая роль фотолитической серы в образовании морского сульфата и формировании архейских вулканогенно-осадочных сульфидных месторождений.

Результаты исследований масс-независимого фракционирования изотопов кислорода и серы дополняют и развивают базис для геохимической интерпретации изотопных эффектов, наблюдаемых в природе. Изотопные аномалии являются новым трассером в отслеживании тех процессов, в которые могут быть вовлечены химические элементы; дают новую возможность для идентификации источников серы и кислорода в месторождениях полезных ископаемых. Это определяет практическую значимость изотопных аномалий, что успешно продемонстрировано в данной работе на примере ряда месторождений и рудопроявлений, расположенных в пределах Кольского, Карельского и Сибирского кратонов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов обеспечена применением методов имитационного моделирования, математической обработки и анализа экспериментальных данных; применением новейших высокоточных методов измерения изотопных отношений в экспериментальных и природных образцах; использованием международных стандартных образцов для калибровки измерений изотопного состава кислорода и серы.

Личный вклад автора

Личный вклад автора включает выбор темы диссертационного исследования, постановку цели и формулирование задач работы. Часть результатов, изложенных в работе, получены автором при непосредственном сотрудничестве с научными работниками лабораторий ДВГИ ДВО РАН: лаборатории стабильных изотопов и лаборатории генетической минералогии и петрологии. В работах по созданию нового Фс-ЛА-ГХ/МС метода автор лично разрабатывал алгоритмы тестирования метода и проводил отработку его основных физико-химических параметров. В работах по моделированию процессов фракционирования изотопов серы и кислорода в фотохимических процессах

автор лично обосновал общую методологию экспериментов, выполнил бóльшую часть всего комплекса работ, включая постановку самого эксперимента, подготовку полученных экспериментальных образцов к изотопному анализу и проведение измерений изотопного состава. Обработка и интерпретация полученных экспериментальных данных, касающихся изотопных эффектов кислорода, проведена непосредственно автором. В работах по изучению изотопных эффектов серы в сульфидных рудах Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы автор лично получил значительный объём изотопных данных. Обсуждение данных и подготовка публикаций по результатам этих исследований выполнялась совместно с сотрудниками ДВГИ ДВО РАН, Геологического института СО РАН, Института земной коры СО РАН, Института геологии Карельского научного центра РАН и Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Апробация работы и публикации

Представленные в диссертации результаты и выводы обсуждались на всероссийских и международных совещаниях и конференциях: Международная конференция IMSC «The 19th International Mass Spectrometry Conference» (Киото, Япония, 2012); Международная конференция ISI «The 7th International Symposium on Isotopomers» (Токио, Япония, 2014); Международная геохимическая конференция Goldschmidt (Прага, Чехия, 2015); Международной конференции JESIUM «Joint European Stable Isotopes User group Meeting» (Гент, Бельгия, 2016); Всероссийское научное совещание «Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту)» (Иркутск, 2016, 2017, 2018); Международная конференция «XIVth Workshop of the European Society for Isotope Research» (Говора, Румыния, 2017); V Международная конференция «Ультрамафит-мафитовые комплексы: геология, строение, рудный потенциал» (с. Гремячинск, Республики Бурятия, 2017); Международная конференция “Geoanalysis 2018” «10th International conference on the analysis of geological and environmental materials» (Сидней, Австралия, 2018); XXII Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова (Москва, ГЕОХИ РАН, 2019).

Исследования по теме диссертационной работы выполнялись в рамках выполнения планов НИР ДВГИ ДВО РАН, проектов РФФИ (№№ 15-05-00740, 15-05-00794, 17-05-00469, 18-05-00102), а также ряда программ Президиума ДВО РАН.

По материалам диссертации опубликовано 22 статьи в журналах, в том числе 20 статей в журналах, индексируемых в Международных базах данных, и 2 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 280 страниц, включая 72 рисунка, 19 таблиц и 479 наименования используемой литературы.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует пункту 1 «Разработка принципов и методов оценки количества и состояния химических элементов и изотопов в природных объектах», пункту 2 «Разработка принципов и методов экспериментального физико-химического моделирования систем и процессов в условиях, близких к природным», пункту 6 «Изучение закономерностей распределения химических элементов и изотопов в природных процессах», пункту 12 «Экспериментальное и теоретическое изучение закономерностей фракционирования изотопов химических элементов в процессах, моделирующих природные» и пункту 13 «Изучение поведения химических элементов и изотопов в геологических процессах» Паспорта научной специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Благодарности

Я выражаю глубокую искреннюю благодарность моим учителям и наставникам Игнатьеву Александру Васильевичу и Высоцкому Сергею Викторовичу за постоянную поддержку в течение всех лет работы. Выражаю особую признательность и благодарность коллегам по работе: Ханчуку Александру Ивановичу, Хомичу Вадиму Георгиевичу, Мартынову Юрию Алексеевичу, за чрезвычайно полезное и плодотворное обсуждение всех аспектов работы. Большую благодарность автор выражает всем сотрудникам лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН за содействие в выполнении данной работы.

Глубочайшую благодарность автор выражает коллегам из Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН Левицкому Валерию Ивановичу, Левицкому Ивану Валерьевичу, Механошину Алексею Сергеевичу, Геологического институт СО РАН Орсову Дмитрию Анатольевичу и Института геологии Карельского научного центра РАН Слабунову Александру Ивановичу, Кулешевич Людмиле Владимировне за поддержку и совместные работы по теме диссертации.

ГЛАВА 1. МАСС-НЕЗАВИСИМОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ: ИСТОЧНИКИ И ПРОЦЕССЫ

1.1. Масс-зависимые и масс-независимые изотопные эффекты

1.1.1. Масс-зависимое фракционирование в равновесных и кинетических процессах

В земных условиях геохимические и биохимические процессы могут приводить к значительному разделению (фракционированию) легких и тяжелых изотопов между взаимосвязанными компонентами в природной системе. Изотопное фракционирование разделяют на два типа: равновесное и кинетическое фракционирование. Равновесным называют такое перераспределение изотопов между двумя или более компонентами обратимых химических реакций, в результате которого достигается состояние изотопного равновесия в системе. Кинетическое фракционирование ассоциируют с необратимыми или однонаправленными процессами, в которых не происходит реакций изотопного обмена и, следовательно, не может быть достигнуто обменное изотопное равновесие.

Теоретические основы фракционирования изотопов впервые были представлены в работах (Urey, 1947; Bigeleisen, Mayer, 1947; Bigeleisen, 1965). Эти авторы указали, что изотопное фракционирование в равновесных и кинетических процессах может быть описано как функция относительных масс изотопов. Масса влияет на колебательное движение атомов внутри молекулы, а также на поступательное и вращательное движение молекулы, как целого. Колебательное движение играет наиболее важную роль в процессах фракционирования. Различие между колебательной энергией химических связей для разных изотопов в молекуле обуславливают разницу в химическом поведении между изотопами одного и того же химического элемента. Описание колебательных движений атомов в молекуле возможно на основе квантовой механики, которая дает соотношение между частотой колебаний атомов в молекуле и массой атомов:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.1)$$

где ν – частота колебаний; k – коэффициент, характеризующий силу связи; μ – приведенная масса системы ($\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$) для двухатомной молекулы с массами атомов m_1 и m_2). Из уравнения (1.1) следует, что замена одного изотопа другим вызывает

изменение колебательной частоты и это изменение тем больше, чем больше относительные разницы в массах изотопов.

Рассматривая колебания изотопных атомов как гармонический осциллятор (Urey, 1947; Bigeleisen, 1955), было показано, что фактор равновесного фракционирования изотопов зависит от силы химической связи между атомами и может быть выражен в терминах изотопных масс: $\ln \alpha^{A-B} = f\left(\frac{1}{T}\right) \times \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right) \times f(K_A, K_B)$, где α – фактор фракционирования между двумя химическими соединениями А и В; m_i – атомная масса изотопа; множитель $f\left(\frac{1}{T}\right)$ представляет зависимость от температуры T ; множитель $f(K_A, K_B)$ представляет зависимость от коэффициентов силы связи K_A и K_B для атомов в химическом соединении А и В. Для трех изотопов химического элемента с массами m_1 , m_2 и m_3 ($m_1 < m_2 < m_3$) соотношение между факторами фракционирования дает следующее выражение (Matsuhisa et al., 1978; Weston, 1999):

$$\alpha_{2/1} = (\alpha_{3/1})^\lambda \quad (1.2)$$

Выражение (1.2) представляет закон масс-зависимого фракционирования изотопов; степенной показатель λ не идентичен для равновесных и кинетических процессов (Young et al., 2002):

$$\lambda = \frac{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right)}{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_3}\right)} \text{ для равновесных процессов, } \lambda = \frac{\ln\left(\frac{m_1}{m_2}\right)}{\ln\left(\frac{m_1}{m_3}\right)} \text{ для кинетических}$$

процессов.

В соответствии с законом масс-зависимого фракционирования, взаимоотношение между стабильными изотопами серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S в равновесных условиях должно отвечать следующим соотношениям:

$$\alpha_{33/32} = (\alpha_{34/32})^{0.515} \text{ и } \alpha_{34/32} = (\alpha_{36/32})^{1.89}$$

где 33/32, 34/32 и 36/32 соответствует изотопным отношениям $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$.

Закон масс-зависимого фракционирования изотопов серы можно представить в стандартных терминах, используемых для выражения изотопного состава ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$):

$$\delta^{33}\text{S} = 1000 \left[\left(1 + \frac{\delta^{34}\text{S}}{1000}\right)^{0.515} - 1 \right] \quad (1.3)$$

$$\delta^{36}\text{S} = 1000 \left[\left(1 + \frac{\delta^{34}\text{S}}{1000}\right)^{1.890} - 1 \right] \quad (1.4)$$

Уравнения (1.3) и (1.4) представляют на графиках соответствующие кривые масс-зависимого фракционирования, имеющие нелинейный характер. Кривые масс-зависимого фракционирования могут иметь линейный характер, если изотопный состав представлять в виде логарифмической записи (Hulston, Thode, 1965b; Young et al., 2002; Miller, 2002):

$\delta'^{34}\text{S} = 1000 \ln \left(\frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} + 1 \right)$ и аналогично для $\delta'^{33}\text{S}$ и $\delta'^{36}\text{S}$. Тогда в терминах δ' уравнения масс-зависимого фракционирования $\delta'^{33}\text{S} = 0.515 \times \delta'^{34}\text{S}$ и $\delta'^{36}\text{S} = 1.89 \times \delta'^{34}\text{S}$ представляют на графиках прямые линии, которые называют линиями земного масс-зависимого фракционирования изотопов серы.

Для большинства земных образцов полученные корреляционные зависимости $\delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$ хорошо согласуются с теоретически предсказанным характером фракционирования (рисунок 1.1), что отражает формирование изотопного состава в термодинамически равновесных условиях изотопного обмена (Johnston et al., 2007).

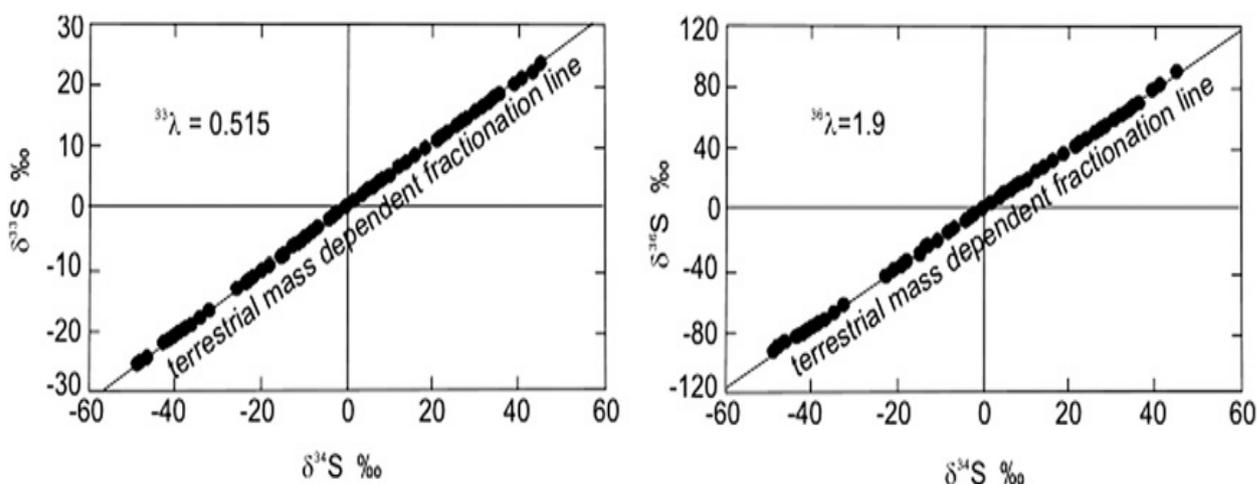


Рисунок 1.1 – Данные по изотопному составу серы в образцах сульфидов из пород и месторождений возрастом моложе 2 млрд лет. Слева представлены вариации величин $\delta^{33}\text{S}$ относительно $\delta^{34}\text{S}$ и справа – вариации величин $\delta^{36}\text{S}$ относительно $\delta^{34}\text{S}$. Массив изотопных данных определяет прямые линии с наклоном $^{33}\lambda=0.515$ и $^{36}\lambda=1.9$, что отражает процессы масс-зависимого фракционирования изотопов серы. Сплошными линиями показаны линии масс-зависимого фракционирования изотопов серы. Рисунок из работы (Johnston, 2011).

Небольшие отклонения от линии масс-зависимого фракционирования – не более чем 0.2‰ – отражают действие неравновесных кинетических процессов, включая разделение изотопов в микробных процессах сульфат редукции и в процессах диффузии (Farquhar et al., 2003; Johnston et al., 2007; Bao et al., 2015).

Таким образом, фракционирование изотопов, как в равновесных процессах, так и в кинетических процессах, объясняется тем фактом, что колебательная, поступательная и вращательная энергии молекул зависят от массы. Равновесное фракционирование может быть описано на основе квантовой механики, используя вычисления энергетических колебательных уровней в квантово-механической системе. Кинетическое масс-зависимое фракционирование во многом обусловлено различием энергии поступательного и

вращательного движения изотопных молекул и может быть описано в рамках классической механики.

1.1.2. Масс-независимые изотопные эффекты

К масс-независимому фракционированию изотопов относят такое фракционирование, при котором соотношение (1.2), обусловленное различием в изотопных массах, существенно нарушается. Отклонение от масс-зависимого фракционирования изотопов серы впервые было обнаружено в железных метеоритах (Hulston, Thode, 1965b). Следуя авторам этой работы, величину отклонения от линии масс-зависимого фракционирования обозначают символом большая дельта, Δ . На рисунке 1.2 схематично показано графическое представление магнитуды отклонения $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$.

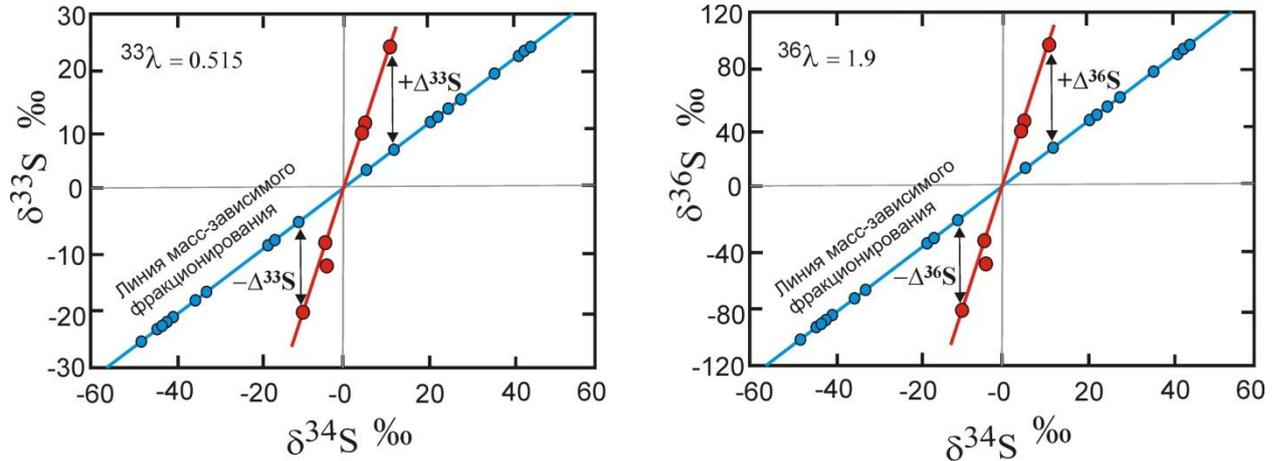


Рисунок 1.2 – На графиках $\delta^{34}\text{S}$ – $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ – $\delta^{36}\text{S}$ продемонстрированы зависимости, отвечающие масс-зависимому фракционированию изотопов серы (голубая линия) и масс-независимому фракционированию (красная линия). Магнитуда отклонения от линии масс-зависимого фракционирования $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ показана стрелками.

В ранних публикациях (Gao, Thiemens, 1991) для расчета отклонения от масс-зависимого отношения изотопов серы были применены следующие уравнения:

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 0.50 \times \delta^{34}\text{S}$$

$$\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - 1.97 \times \delta^{34}\text{S}$$

В последующих работах (Farquhar et al., 2000a; Farquhar et al., 2000b; Ono et al., 2003; Johnston et al., 2008) были применены более точные вычисления:

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 1000 \left[\left(1 + \frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} \right)^{0.515} - 1 \right]$$

$$\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - 1000 \left[\left(1 + \frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} \right)^{1.91} - 1 \right]$$

или

$$\Delta^{33}\text{S} = [\ln(1 + \delta^{33}\text{S}/1000) - 0.515 \times \ln(1 + \delta^{34}\text{S}/1000)] \times 1000$$

$$\Delta^{36}\text{S} = [\ln(1 + \delta^{36}\text{S}/1000) - 1.91 \times \ln(1 + \delta^{34}\text{S}/1000)] \times 1000$$

Различные подходы к вычислению величин изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ дают отличающиеся между собой значения, но эти различия можно считать несущественными по отношению к диапазону изотопных аномалий серы, обнаруженных в земных породах. Значимое отклонение от линии масс-зависимого фракционирования обнаружено в сульфидах и сульфатах из пород архейского возраста, для которых на сегодняшний день определен общий диапазон вариаций $\Delta^{33}\text{S}$ около 10‰ (Ono, 2017).

В земной атмосфере многие кислородсодержащие соединения обнаруживают масс-независимое фракционирование изотопов кислорода ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O . Изотопные аномалии кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) в стратосферном озоне достигают значений ~40‰ (Mauersberger, 1981; Mauersberger et al., 2001; Mauersberger et al., 2005; Krankowsky et al., 2007). Было установлено, что озон, участвуя в атмосферных реакциях, передает свою аномальную изотопную метку другим атмосферным компонентам, например сульфатам, нитратам, диоксиду углерода и др. (Thiemens, 1999; Thiemens, 2002; Thiemens, 2006; Thiemens, Lin, 2019).

Анализ современных представлений о процессах и механизмах масс-независимого фракционирования изотопов кислорода и серы в природе приведен в дальнейших параграфах данной главы.

1.2. Масс-независимое фракционирования изотопов кислорода

1.2.1. Изотопные аномалии кислорода в атмосферном озоне: эксперимент и теория

Согласно закону масс-зависимого фракционирования взаимоотношение между величинами $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ должно удовлетворять следующему выражению: $\delta^{17}\text{O} = 0.52 \delta^{18}\text{O}$. Отклонение от этого закона впервые было обнаружено в кальциево-алюминиевых включениях из углистого метеорита Альенде (Clayton et al., 1973), где вариации $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ отвечали отношению $\delta^{17}\text{O} = \delta^{18}\text{O}$. Клейтон с соавт. (Clayton et al., 1973) предположили, что наблюдаемая в метеорите изотопная аномалия кислорода должна отражать участие ядерных процессов, поскольку, как полагали эти авторы, никакие другие

процессы кроме ядерных не способны вызывать фракционирование изотопов вне зависимости от их массы. Однако, как было показано в работе (Thiemens, Heidenreich, 1983) масс-независимое фракционирование изотопов возможно не только в ядерных процессах. Авторы этой работы нашли, что под воздействием электрического разряда на молекулярный кислород образуется озон с аномально высоким содержанием ^{17}O и ^{18}O , причем изотопные отношения $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ были практически идентичны тем, что наблюдались для метеорита Альенде $\delta^{17}\text{O} = \delta^{18}\text{O}$ (рисунок 1.3).

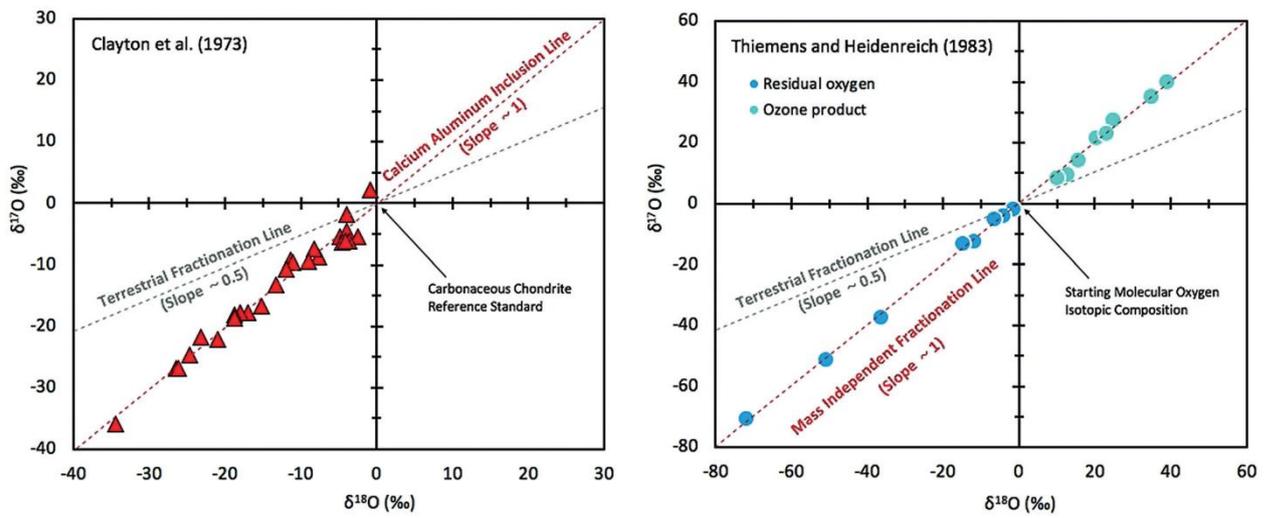


Рисунок 1.3 – Слева представлены данные по изотопному составу кислорода в метеорите Альенде (Clayton et al., 1973). Справа показаны экспериментальные данные для озона, образующегося из кислорода под действием электрического разряда (Thiemens, Heidenreich, 1983). Рисунок из работы (Thiemens, Lin, 2019).

Эти эксперименты были проведены спустя два года после того, как необычно высокое изотопное обогащение $\delta^{18}\text{O}$, достигающее 400‰, было обнаружено в атмосферном озоне на высоте от 22 до 38 км (Mauersberger, 1981). Необычность заключалась в том, что теоретические вычисления не предсказывали такого гигантского обогащения изотопом ^{18}O (Kaye, Strobel, 1983). Масс-независимый характер фракционирования изотопов кислорода в атмосферном озоне был однозначно установлен уже в последующей работе, где были проведены измерения обоих отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Mauersberger, 1987). Магнитуды величин $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в озоне оказались примерно одинаковыми между собой $\delta^{17}\text{O} = \delta^{18}\text{O}$. Более поздние измерения изотопных вариаций кислорода в озоне из стратосферы (Krankowsky et al., 2000; Mauersberger et al., 2001; Krankowsky et al., 2007) и тропосферы (Krankowsky et al., 1995; Johnston, Thiemens, 1997) продемонстрировали довольно сложное взаимоотношение между вариациями $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{17}\text{O}$. На рисунке 1.4 видно, что обогащение изотопом ^{17}O в озоне может быть как больше, так и

меньше или равно обогащению изотопом ^{18}O ; величины $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{17}\text{O}$ охватывают широкий диапазон вариаций от 60‰ до 110‰.

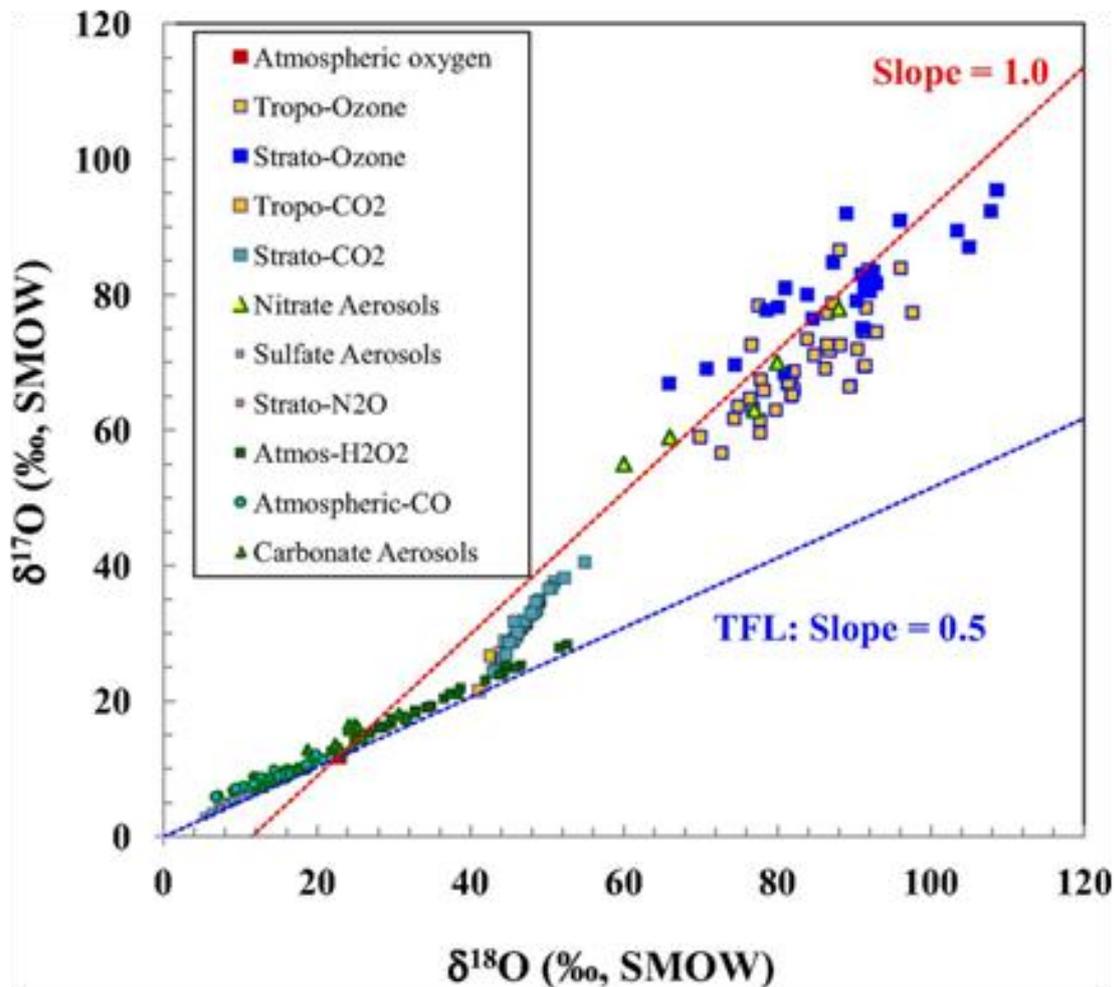


Рисунок 1.4 – Изотопный состав кислорода $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{17}\text{O}$, измеренный в озоне из стратосферы (желтые квадраты) и тропосферы (синие квадраты). Для сравнения показан изотопный состав атмосферного кислорода (красный треугольник). Пунктиром обозначены линия масс-зависимого фракционирования изотопов с наклоном 0.5 и линия масс-независимого фракционирования с наклоном 1.0. Рисунок из работы (Thiemens, 2013).

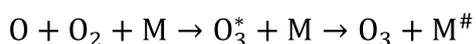
Значительное количество экспериментальных и теоретических исследований посвящено объяснению и пониманию процессов фракционирования изотопов кислорода при формировании и разложении озона.

В работах (Thiemens, Jackson, 1987; 1990) впервые было продемонстрировано, что изотопные аномалии кислорода возникают не только в процессе образования озона под действием электрического разряда, но и в процессах, протекающих под действием световой энергии, то есть в фотохимических процессах. В лабораторных экспериментах

было установлено, что масс-независимые изотопные эффекты озона в значительной степени зависят от давления (Morton et al., 1990; Thiemens, Jackson, 1990; Guenther et al., 1999; Feilberg et al., 2013) и от температуры (Morton et al., 1990; Janssen et al., 2003). Повышение давления O_2 приводит к уменьшению изотопной аномалии озона $\Delta^{17}O$, в то время как повышение температуры, напротив, приводит к увеличению значений $\Delta^{17}O$ в образовавшемся озоне. В ряде работ было изучено влияние третьего тела на производимые изотопные эффекты $\Delta^{17}O$ озона (Heidenreich, Thiemens, 1986; Feilberg et al., 2013). Роль третьего тела играли различные типы буферных газов (Ar , He , O_2 , CO_2 и SF_6). Выяснилось, что поведение $\Delta^{17}O$ озона слабо или совсем не зависит от того, какой тип буферного газа использовался в экспериментах. Исключение составляет газ SF_6 , в присутствии которого изотопная аномалия $\Delta^{17}O$ озона полностью исчезает при давлении SF_6 порядка 700 Торр (Feilberg et al., 2013).

Несмотря на большой экспериментальный материал и установленные закономерности, механизм возникновения масс-независимого фракционирования изотопов кислорода при формировании озона остается неясным.

В первых работах (Heidenreich, Thiemens, 1986; Mauersberger et al., 1993; Anderson et al., 1997) возникновение изотопных аномальных эффектов связывали с реакцией рекомбинации атомарного и молекулярного кислорода, находящихся в основном состоянии:



Здесь O_3^* - метастабильная молекула озона с избыточной энергией. Эта энергия должна быть передана третьему телу M для стабилизации молекулы озона. Источником атомарного кислорода может быть реакция диссоциации O_2 под воздействием излучения с длинами волн < 240 нм: $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$. Возникновение изотопных аномальных эффектов предполагалось на стадии стабилизации возбужденных молекул озона O_3^* . Возбужденная молекула озона может либо распасться $O_3^* \rightarrow O + O_2$, либо стабилизироваться в результате столкновения с реакционно-инертным третьим телом $O_3^* + M \rightarrow O_3 + M^\#$. Вероятность стабилизации асимметричных видов молекул озона $^{16}O^{16}O^{17}O$ и $^{16}O^{16}O^{18}O$ гораздо выше, чем симметричных молекул $^{16}O^{16}O^{16}O$, что в конечном итоге должно привести к аномальному обогащению изотопом $O^{17}O$ и $O^{18}O$ в конечном продукте O_3 . Однако эта модель не объясняет экспериментально установленного факта исчезновения изотопной аномалии $\Delta^{17}O$ озона при высоких давлениях (Morton et al., 1990; Thiemens, Jackson, 1990; Thiemens, 1999).

По данным Mauersberger с соавт (1999), наблюдаемый изотопный эффект связан не с симметрией молекул, а обусловлен более высокой скоростью реакций между легким

атомом кислорода ^{16}O и изотопно тяжелыми молекулами ($^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) по сравнению с реакциями, в которые вовлечены тяжелые атомы кислорода и изотопно легкие молекулы O_2 .

Наиболее распространенная на сегодняшний день теоретическая модель, объясняющая все экспериментальные результаты при различных условиях, представлена в серии работ Маркуса с соавторами (Hathorn, Marcus, 1999, 2000; Gao, Marcus, 2001, 2002; Gao et al., 2002). Предложенная модель включает основные положения статистической теории скоростей мономолекулярных реакций диссоциации и бимолекулярной рекомбинации, “RRKM”(Rice, Ramsperger, Kassel, Marcus) теория (Gilbert, Smith, 1990). С точки зрения RRKM теории, механизм возникновения изотопных эффектов можно объяснить за счет меньшего перераспределения энергии в симметричных изотопомерах по сравнению с асимметричными изотопомерами. Маркус ввел новый нестатистический фактор, названный « η -фактор», предназначенный для описания различий в статистическом поведении асимметричных ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) и симметричных молекул ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$). Чтобы изотопные данные, полученные в модельных расчетах, соответствовали экспериментальным результатам, Маркус предположил, что η -фактор должен иметь значение примерно равное 1.18 (Gao, Marcus, 2002; Gao et al., 2002). Это предположение еще предстоит проверить экспериментально для полной верификации модели.

1.2.2. Источники изотопных аномалий в кислородсодержащих компонентах атмосферы Земли

С момента открытия масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в фотохимических процессах формирования озона, принципиально важным было выяснить, происходит ли такое фракционирование также в реакциях, приводящих к образованию других наиболее распространенных кислородсодержащих атмосферных компонентов. Оказалось, что изотопная аномалия кислорода не является уникальным явлением только лишь для озона. Масс-независимые изотопные эффекты были обнаружены в монооксиде углерода CO (Röckmann et al., 1998), диоксиде углерода CO_2 (Thiemens et al., 1991, 1995; Lämmerzahl et al., 2002), кислороде O_2 (Luz et al., 1999), пероксиде водорода H_2O_2 (Savarino, Thiemens, 1999a), оксидах азота N_2O и NO_2 (Cliff et al., 1999; Röckmann et al., 2001; Michalski et al., 2003) и в сульфатных аэрозолях (Lee, Thiemens, 2001; Johnson et al., 2001; Romero, Thiemens, 2003; Alexander et al., 2005). На рисунке 1.5 показана магнитуда отклонения $\Delta^{17}\text{O}$ от масс-зависимого фракционирования изотопов кислорода для

основных атмосферных кислородсодержащих компонентов. Магнитуда изотопных аномалий убывает в ряду озон – окисды азота – диоксид углерода – пероксид водорода – карбонатные аэрозоли – сульфатные аэрозоли (рисунок 1.5).

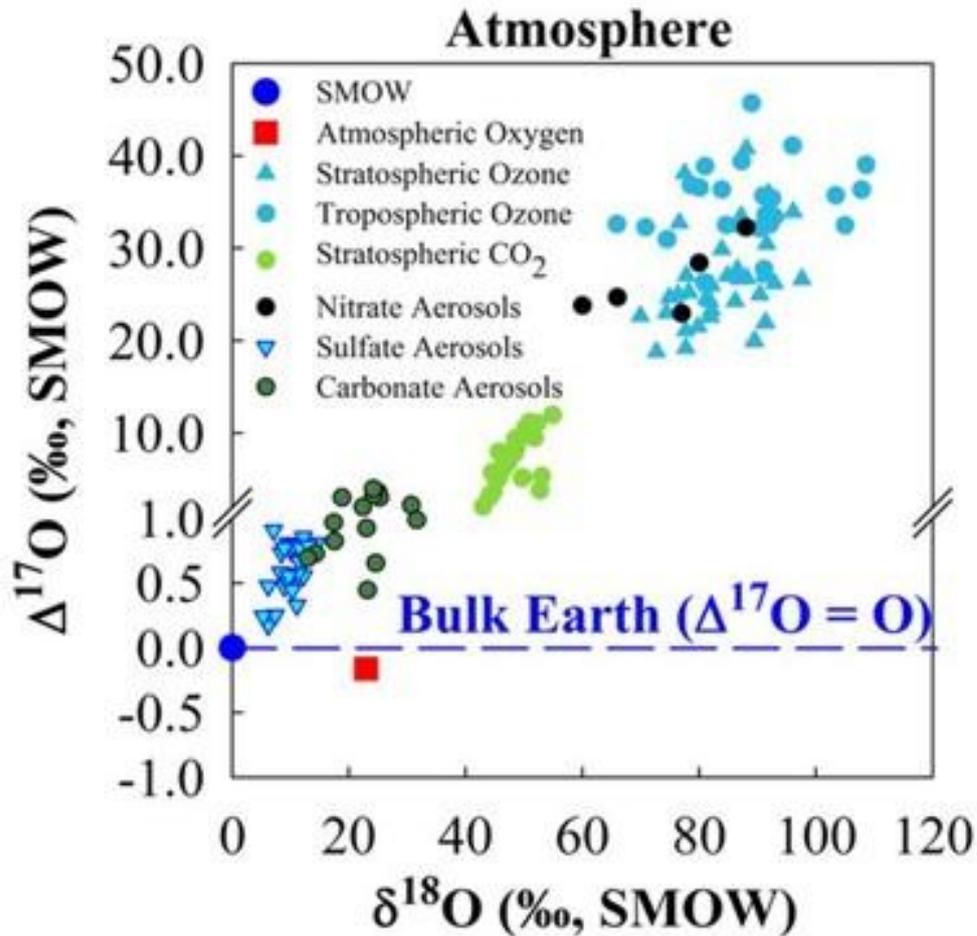
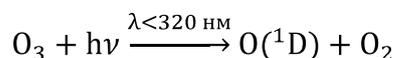


Рисунок 1.5 – Данные по изотопному составу $\delta^{18}\text{O}$ и величине изотопных аномалий кислорода $\Delta^{17}\text{O}$ в некоторых атмосферных компонентах. Рисунок из работы (Chakraborty et al., 2013).

Все эти атмосферные компоненты так или иначе вовлечены в глобальные геохимические, биологические, гидрологические и атмосферные циклы, что может сопровождаться распределением изотопной аномалии кислорода между атмосферой и земной поверхностью. На это указывает обнаружение изотопной аномальной метки в сульфатных и нитратных минералах (Bao et al., 2000; Michalski et al., 2004). Возникновение изотопных аномалий в атмосферных фотохимических процессах с последующим сохранением и накоплением их в породах и минералах даёт новые ключи к раскрытию и отслеживанию эволюции геосферных процессов, происходивших на ранних этапах развития Земли. Широкое проявление масс-независимых изотопных эффектов в различных газообразных и

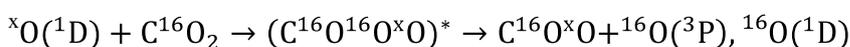
твердых химических соединениях вызвало особый интерес к ним и появление многочисленных работ, имеющих целью выяснение источников и механизмов масс-независимого фракционирования изотопов в кислородсодержащих атмосферных компонентах.

Результаты лабораторных экспериментов позволяют считать, что изотопная аномалия кислорода у многих атмосферных компонентов, вероятнее всего, наследуется от озона, нежели непосредственно генерируется в реакциях образования этих компонентов. Перенос изотопной аномалии от озона к другим соединениям происходит во время процессов окисления при участии озона или атомарного кислорода в электронно-возбужденном состоянии $O(^1D)$. Атомарный кислород $O(^1D)$ образуется в реакции диссоциации озона под воздействием солнечной радиации в ультрафиолетовой области:



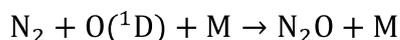
Атомарный кислород $O(^1D)$ в возбужденном состоянии не вступает в реакции изотопного обмена с O_2 и поэтому может передавать изотопную аномалию другим кислородсодержащим соединениям.

Реакции взаимодействия $O(^1D)$ с диоксидом углерода были предположены в работах (Yung et al., 1991; Wen, Thieme, 1993) для объяснения механизма, по которому происходит перенос изотопной аномалии от озона к CO_2 :

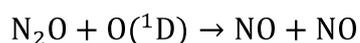


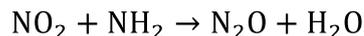
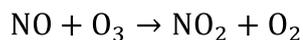
Согласно этому механизму, присоединение $^xO(^1D)$ к CO_2 приводит к образованию промежуточного короткоживущего возбужденного комплекса CO_3^* . Комплекс распадается на CO_2 , который принимает метку изотопной аномалии. Продуктом распада является также атомарный кислород в основном состоянии $^{16}O(^3P)$ или в электронно-возбужденном состоянии $^{16}O(^1D)$. Правильность предложенного механизма была позже проверена и подтверждена в лабораторных экспериментах (Perri et al., 2003).

Для объяснения путей переноса изотопной аномалии озона в соединения азота N_2O были выдвинуты разные предположения (Cliff et al., 1999; Röckmann et al., 2001; Yung, 2004; Kaiser et al., 2004; Kaiser, Röckmann, 2005). Наиболее хорошее согласие между модельными расчетами и наблюдаемыми значениями $\Delta^{17}O$ в атмосферном N_2O получено в работах (Kaiser et al., 2004; Kaiser, Röckmann, 2005), где было предположено, что привнос изотопной аномалии в N_2O связан с реакциями:



и

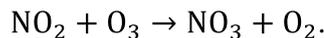




Наличие изотопной аномалия $\Delta^{17}\text{O}$ в атмосферных нитратах может быть объяснено (Lyons, 2001; Michalski et al., 2003) как переносом изотопной аномалии NO_2 в процессе окислительной реакции:



так и переносом изотопной аномалии озона в реакции:

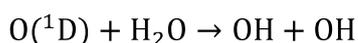
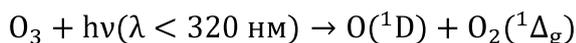


В предложенной модели фотохимического равновесия для короткоживущих ($<10^3\text{c}$) активных радикалов $\text{O}(^1\text{D})$, O , OH , O_3 , HO_2 , ClO , NO , NO_2 , NO_3 , HNO_2 и относительно долгоживущих ($<10^6\text{c}$) видов H_2O_2 , HNO_3 , ClNO_3 , $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$, HO_2NO_2 было продемонстрировано, что коренным источником распространения изотопной аномалии является озон, который передает свою изотопную аномалию другим соединениям в реакциях изотопного обмена кислородом.

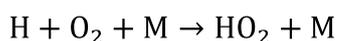
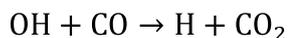
Таким образом, наличие масс-независимых эффектов в атмосферных кислородсодержащих компонентах должно напрямую свидетельствовать об их непосредственной или косвенной связи с озоном. Однако, такой вывод представляется спорным. Наследование изотопной аномалии озона является основным, но не единственно возможным механизмом возникновения масс-независимых изотопных эффектов в некоторых атмосферных компонентах. До сих пор ещё остается неясным вопрос о происхождении изотопной аномалии в перексиде водорода H_2O_2 : действительно ли изотопная аномалия H_2O_2 унаследована от озона, не генерируется ли она в ходе реакций формирования H_2O_2 без вовлечения озона в этот процесс. Изучение механизма возникновения изотопной аномалии H_2O_2 имеет принципиальное значение, так как пероксид водорода является важнейшим фактором, влияющим на окислительно-восстановительный потенциал атмосферы и гидросферы Земли. В химии атмосферы пероксид водорода играет ключевую роль, как регулятор состава окислительно-восстановительных компонентов атмосферы (Monks, 2005). Он эффективно окисляет ряд атмосферных газов, включая окисление диоксида серы до серной кислоты, является агентом в реакциях окислительной деструкции (реакция Фентона) и процессах фотолиза (Vione et al., 2003).

1.2.2.1. Изотопные аномалии в H_2O_2

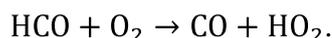
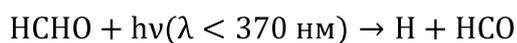
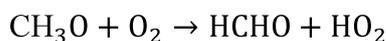
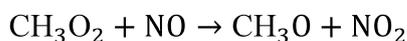
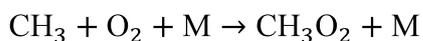
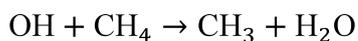
Природный источник поступления H_2O_2 в атмосферу связан с фотохимическими процессами в тропосфере. Гидроксильный радикал OH является прекурсором для образования H_2O_2 . Образование гидроксильных радикалов в тропосфере инициируется процессами фотолиза O_3 под действием ультрафиолетового излучения в присутствии паров воды (Ball et al., 1997):



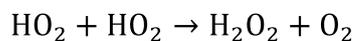
Вторичные источники OH включают фотолиз HONO , НСНО и реакции $\text{O}({}^1\text{D})$ с метаном. Дальнейшей судьбой гидроксильного радикала OH является реакция с монооксидом углерода CO или метаном CH_4 с образованием пероксирадикала HO_2 (Monks, 2005):



и



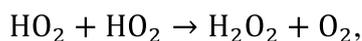
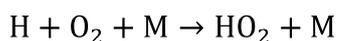
Реакция рекомбинации пероксирадикалов HO_2 является финальной реакцией, которая ведет к появлению H_2O_2 (Stockwell, 1995):



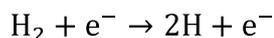
Поскольку продуцирование H_2O_2 в атмосфере ассоциируется с продуктами фотохимических реакций, то можно ожидать масс-независимый характер фракционирования изотопов кислорода в H_2O_2 . По теоретическим оценкам, сделанным на основе имитационных математических моделей (Lyons, 2001; Zahn et al., 2006; Dominguez et al., 2009; Morin et al., 2011), величина изотопного эффекта масс-независимого фракционирования $\Delta^{17}\text{O}$ должна значительно отличаться от нуля в атмосферных радикалах OH_x и H_2O_2 . Однако, количественные оценки $\Delta^{17}\text{O}$ во многом зависели от начальных параметров, заложенных в теоретические модели, что приводило к противоречивым результатам, разница в оценке $\Delta^{17}\text{O}$ H_2O_2 могла достигать до ~20%.

При обсуждении масс-независимых изотопных эффектов H_2O_2 и механизмов его возникновения необходимо принимать во внимание данные измерений $\Delta^{17}\text{O}$ в природном H_2O_2 и результаты экспериментальных исследования фракционирования изотопов кислорода в процессах образования H_2O_2 . Саварино и Тиенс (Savarino, Thiemens, 1999a) измерили изотопный состав $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 из дождевых осадков, собранных в период с сентября 1997 г. по февраль 1998 г. в районе Ла-Холья, Калифорния. Эти авторы смогли установить, что магнитуа $\Delta^{17}\text{O}$ в атмосферном H_2O_2 не превышала 2.5‰ и варьировала в пределах от 1.2‰ до 2.4‰, хотя изотопный состав кислорода $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O_2 имел широкий диапазон вариаций от 21.9‰ до 51.5‰, что свидетельствовало о сильном обогащении изотопом ^{18}O по отношению к атмосферному кислороду ($\delta^{18}\text{O} = 23.8\text{‰}$). Для объяснения полученных результатов, авторы выдвинули гипотезу, что масс-независимый эффект $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 – это результат реакции рекомбинации пероксирадикалов $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$, в то время как наблюдаемое обогащение $\delta^{18}\text{O}$ не связано с этой реакцией, а обусловлено фракционированием изотопов кислорода в реакциях H_2O_2 с растворенным сульфитом (SO_3^{2-}) в дождевых осадках.

В последующей работе (Savarino, Thiemens, 1999b) была предпринята попытка получить экспериментальное подтверждение выдвинутой гипотезы о масс-независимом фракционировании кислорода в реакции $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Для этого авторы изучили реакцию систему $\text{H}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}_2$ на изотопном уровне. Они реализовали последовательность реакций:



которая, как было отмечено выше, является доминантным путем формирования H_2O_2 в современной атмосфере. В этих экспериментах (Savarino, Thiemens, 1999b) атомарный водород был получен в результате воздействия электрического разряда на чистый газообразный водород H_2 :



Авторы измерили изотопный состав $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{17}\text{O}$ в конечных стабильных и промежуточных продуктах реакции (H_2O_2 , H_2O_3 , H_2O_4) и установили в них масс-независимый характер фракционирования изотопов кислорода. Было найдено, что взаимоотношение между $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{17}\text{O}$ выражалось в виде линейной зависимости:

$\delta^{17}\text{O} = 0.84 \delta^{18}\text{O} - 4.45$, а величина изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ принимала значения от -12‰ до 13.5‰ в зависимости от условий экспериментов. Для объяснения масс-независимых изотопных эффектов авторы проанализировали реакцию систему

$\text{H-O}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ с точки зрения кинетики химических процессов и пришли к заключению, что ранее высказанная гипотеза (Savarino, Thiemens, 1999a) не нашла экспериментального подтверждения, а источник масс-независимого фракционирования изотопов, вероятнее всего, ассоциируется с реакцией $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$.

Таким образом, экспериментальные факты, установленные при изучении изотопных эффектов в процессе образования H_2O_2 , явились опровержением представлений о наследовании изотопной аномалии озона, как единственно возможного механизма возникновения масс-независимого фракционирования в атмосферных компонентах. Тем не менее, эти факты не принимались во внимание при построении теоретических моделей, описывающих изотопные аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в атмосферном H_2O_2 . Lyons (2001) в своей модели полагает, что источник изотопного эффекта в H_2O_2 должен быть ассоциирован только с реакцией $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$, но не приводит каких-либо доводов в пользу данного утверждения. Кроме того, в работе (Brenninkmeijer et al., 2003) было осторожно высказано предположение, что в лабораторных экспериментах (Savarino, Thiemens, 1999b), в которых HO_2 был получен по реакции $\text{H} + \text{O}_2$, не исключено участие озона, как переносчика изотопной аномалии, так как озон мог генерироваться в экспериментах по цепному механизму, начинающегося с образования атомарного кислорода по реакции $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ и затем $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$.

Решение проблемы, возникшей при объяснении масс-независимого эффекта в атмосферном пероксиде водорода H_2O_2 , имеет особое значение не только для понимания факторов, обуславливающих разделение изотопов в современных природных условиях, но также может дать ключ к развитию представлений о процессах, происходивших на Земле в геологическом прошлом.

Пероксид водорода, обладающий как сильными окислительными, так и восстановительными свойствами, признан важнейшим компонентом геохимических циклов в архейскую эру, это время, когда атмосфера Земли была бескислородной и океаны были насыщены растворенным железом Fe(II) (Holland, 1973, 2006; Lyons et al., 2014). Согласно теоретическим моделям (Kasting et al., 1984, 1985), в условиях бескислородной атмосферы пребиотической Земли значительные потоки H_2O_2 ($\sim 10^9\text{--}10^{10}$ молекул $\text{cm}^{-2} \text{c}^{-1}$) генерировались в атмосферных фотохимических реакциях с участием паров воды и затем расходовались на окисление двухвалентного железа в аноксидных морских бассейнах. В работах (Liang et al., 2006; Haqq-Misra et al., 2011; Pecoits et al., 2015) авторы предлагают модели образования оксидов и гидроксидов железа в железорудных формациях архейского и палеопротерозойского возраста. Геохимически значимая роль отводится процессам диспропорционирования H_2O_2 на O_2 и H_2O , в

результате которых могла быть создана окислительная среда, способствующая развитию аэробного метаболизма (McKay, Hartman, 1991; Liang et al., 2006; Kirschvink, Kopp, 2008; Haqq-Misra et al., 2011) перед тем, как произошла оксигенация атмосферы на рубеже архея и протерозоя (Pavlov, Kasting, 2002; Lyons et al., 2014).

Проблемам эволюции земной атмосферы посвящено большое количество исследовательских работ. Холланд (Holland, 1962) был первым, кто разделил историю земной атмосферы на три стадии, которые общеприняты в настоящее время: (1) эра восстановительных газов, (2) бескислородная эра, подходящая для появления округлых зерен пирита и уранина, неустойчивых в современной атмосфере, (3) кислородная эра с атмосферой, пригодной для дыхания. Доступные к настоящему времени геологические и геохимические свидетельства появления кислорода в атмосфере, полученные при помощи чувствительных к окислительно-восстановительному состоянию атмосферы индикаторов, имеющих отношение как к распространенности минералов и элементов: пирит (Stüeken et al., 2012); сидерит и уранинит (Rasmussen, Buick, 1999); молибден и рений (Anbar et al., 2007); хром (Frei et al., 2009; Konhauser et al., 2011); железо (Rye, Holland, 1998), так и к изотопным вариациям железа (Rouxel, 2005; Hofmann et al., 2009), углерода (Bekker et al., 2006; Melezhik et al., 2007) и серы (Farquhar, Wing, 2003; Farquhar, Johnston, 2008), дают основания полагать, что обогащение кислородом земной атмосферы не было одностадийным процессом, а явилось результатом серии событий, приводящих к возрастанию и падению O_2 в атмосфере.

В основе гипотез, объясняющих насыщение земной атмосферы свободным молекулярным кислородом, лежат два альтернативных источника: абиогенный и биогенный. Абиогенный источник кислорода чаще всего связывают с понижением потенциала восстановительных вулканических газов из восстановительной мантии (Kasting, 1993, 2001; Kasting et al., 1993; Kump et al., 2001; Kump, Barley, 2007; Kump, 2008; Gaillard et al., 2011). Биогенный источник кислорода связывают с процессами эволюции кислородного фотосинтеза (Опарин, 1968; Kopp et al., 2005; Rosing, Frei, 2004). Кислородный фотосинтез, по-видимому, является необходимым условием для того, чтобы земная атмосфера была обогащена кислородом. Древнейшие кислородные фотосинтетические – цианобактерии – были уже активны 2.7 млрд. лет назад, а возникли они еще раньше, возможно, 3.7 млрд. лет назад (Rosing, Frei, 2004), но между появлением окислительного фотосинтеза и установлением кислородной атмосферы прошло, по крайней мере, 300 млн лет, а возможно и 700 млн лет. В работе (Goldblatt et al., 2006) приведены доводы, что сам факт существования кислородного фотосинтеза не является достаточным условием формирования богатой кислородом атмосферы, так как резервуары кислородных

фотосинтетиков были довольно малы и, следовательно, должны были быстро реагировать на воздействие окружающей среды. Стремительный рост свободного O_2 в атмосфере мог привести к катастрофической гибели организмов вследствие токсичного воздействия O_2 по отношению к самим же фотосинтезирующим организмам. Выживание в таких условиях предполагает наличие у организмов функциональной антиоксидантной системы защиты. Однако, чем же было обусловлено формирование этой сложной ферментативной системы у организмов, если атмосфера была бескислородной. Эти обстоятельства дают основания полагать, что должно было быть еще, по крайней мере, одно другое необходимое условие для появления свободного кислорода в атмосфере.

В работах (Liang et al., 2006; Kirschvink, Kopp, 2008) приведены аргументы в пользу того, что таким условием было фотохимическое продуцирование пероксида водорода H_2O_2 в бескислородной атмосфере во время общепланетарного похолодания (Понгольское оледенение в позднем архее 2.9 млрд. лет назад и Гуронская серия оледенений раннего палеопротерозоя 2.5-2.2 млрд. лет назад). Гипотеза, предложенная Ляном с соавторами (Liang et al., 2006) заключается в том, что фотохимически полученный H_2O_2 сублимировался, накапливался и сохранялся в ледяных шапках и ледниках на протяжении сотен миллионов лет. В период отступления и таяния ледников, H_2O_2 высвобождался в атмосферу и океан, где процессы диссоциации H_2O_2 на H_2O и O_2 явились источником свободного кислорода. По теоретическим оценкам, за время оледенений могло быть накоплено H_2O_2 в достаточном количестве для того, чтобы выделявшийся в атмосферу кислород приводил к экранированию УФ-радиации (Liang et al., 2006; Haqq-Misra et al., 2011) и послужил толчком к возникновению и эволюционированию антиоксидантной защитной системы у кислородных фотосинтетиков (Kirschvink, Kopp, 2008). Высвобождением H_2O_2 во время таяния ледников объясняется окисления Fe (II) и Mn (II) в палеопротерозойских отложениях (Liang et al., 2006).

Ключевой проблемой при объяснении оксигенации атмосферы Земли за счет атмосферных фотохимических процессов является отсутствие экспериментальной базы, подтверждающей саму возможность генерирования H_2O_2 посредством атмосферных фотохимических реакций с участием водяного пара при условии отсутствия озона и кислорода в атмосфере. Если предположение о формировании H_2O_2 в условиях, отвечающих состоянию первичной атмосферы Земли, найдет экспериментальное доказательство, то не менее важной останется проблема идентификации O_2 , поступившего в атмосферу, и установление генетической связи между свободным молекулярным атмосферным кислородом и кислородом H_2O_2 . Это может быть выяснено лишь с применением изотопных методов и то при условии, что H_2O_2 , генерируемый в

бескислородной атмосфере, обладает изотопной меткой – избыточным содержанием изотопа ^{17}O . Сохранение изотопной аномалии H_2O_2 в оксидах железорудных формаций позднего архея – раннего палеопротерозоя может послужить дополнительным независимым источником информации о процессах, происходивших на ранних этапах развития Земли и, в частности, о контролирующей роли H_2O_2 в процессах эволюции газового состава земной атмосферы.

1.3. Масс-независимое фракционирования изотопов серы

1.3.1. Масс-независимые изотопные эффекты в осадочных архейских породах

Вплоть до 2000 года масс-независимое фракционирование серы было детектировано только во внеземном веществе – в метеоритах. Отклонение изотопных отношений серы от земной линии масс-зависимого фракционирования было обнаружено в некоторых железных метеоритах (Hulston, Thode, 1965a, 1965b; Gao, Thiemens, 1991; Antonelli et al., 2014), в каменных метеоритах (Gao, Thiemens, 1993a, 1993b; Rai et al., 2005; Rai, Thiemens, 2007; Defouilloy et al., 2016), в метеоритах с Марса (Farquhar et al., 2000c, 2007a; Greenwood et al., 2000; Franz et al., 2014). Изотопные аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в метеоритах характеризуются умеренными значениями, лежащими в основном в диапазоне от -0.2‰ до 0.5‰ . Лишь в отдельных случаях были обнаружены изотопные аномалии, достигающие значений $\Delta^{33}\text{S} \approx 2.8\text{‰}$ и $\Delta^{36}\text{S} \approx 15\text{‰}$ в железных метеоритах (Hulston, Thode, 1965a, 1965b).

В 2000 году Фаркуа с соавт. (Farquhar et al., 2000a) опубликовали результаты исследований изотопных отношений серы $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$ в осадочных сульфидах и сульфатах из докембрийских пород. Авторы выявили значительные вариации $\Delta^{33}\text{S}$ от -1.29‰ до 2.04‰ в образцах возрастом старше 2.45 млрд лет, умеренные вариации $\Delta^{33}\text{S}$ в диапазоне между 0.02‰ и 0.34‰ для образцов моложе 2.45 млрд лет, но старше чем 2.09 млрд лет, а также близкие к нулю значения $\Delta^{33}\text{S}$ в образцах моложе, чем 2.09 млрд лет (рисунок 1.6) (Farquhar et al., 2000a). Эти исследования явились историческим началом обнаружения масс-независимого фракционирования изотопов серы в земных породах.

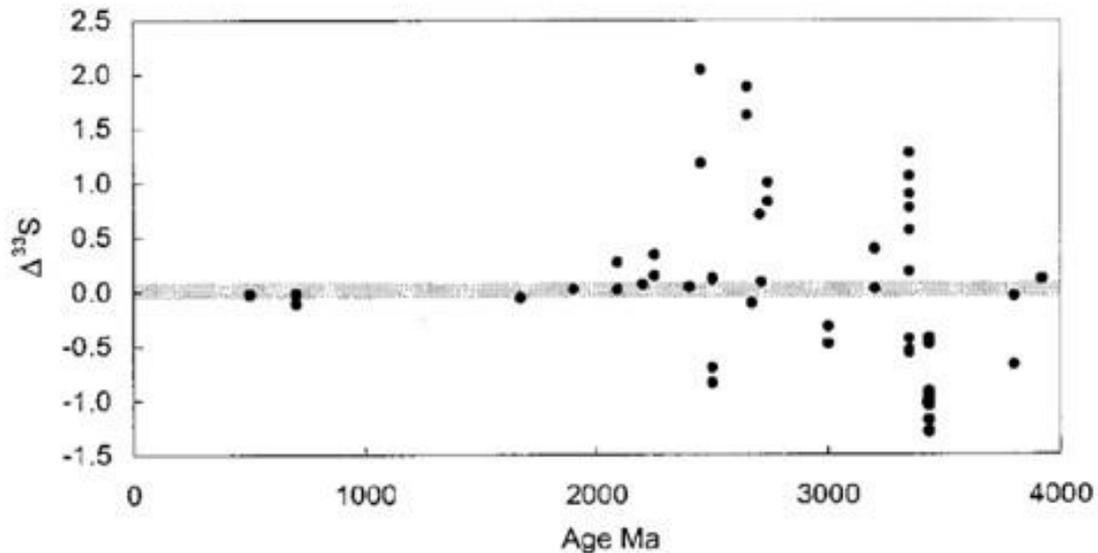


Рисунок 1.6 – Величина изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ в образцах сульфидов и сульфатов относительно их возраста (Farquhar et al., 2000a).

Открытие изотопной аномалии серы в архейских породах вскоре получило убедительное подтверждение в результате обнаружения новых фактов масс-независимого изотопного фракционирования серы. Изотопные аномалии серы были выявлены в осадочных породах на территории южной Африки (Ono, 2006; Farquhar et al., 2007b, 2013; Ono et al., 2009a, 2009b; Zerkle et al., 2012; Philippot et al., 2012; Guy et al., 2012; Kurzweil et al., 2013; Montinaro et al., 2015), западной Австралии (Philippot et al., 2007; Kaufman et al., 2007; Ueno et al., 2008; Thomazo et al., 2009; Shen et al., 2009; Wacey et al., 2015), Бразилии (Zhelezinskaia et al., 2014), Канады (Kurzweil et al., 2013; Thomassot et al., 2015), Гренландии (Cates, Mojzsis, 2006). Самые ранние проявления изотопной аномалии серы датируются 3.8–4.38 млрд лет назад, сохранившиеся в осадочных породах зеленокаменного пояса провинции Квебек (Канада), магнитуда изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ достигала значений 2.2‰ (Thomassot et al., 2015). Наибольшее на сегодняшний день значение изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S} = 14.4\text{‰}$ было обнаружено в осадочных породах возрастом ~2.5 млрд лет в пределах кратона Пилбара, западная Австралия (Williford et al., 2016).

В итоге довольно многочисленных исследований изотопного состава серы $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$ в осадочных и рудных сульфидах и сульфатах были выявлены особенности проявления масс-независимого изотопного сигнала в породах на шкале геологического времени (рисунок 1.7).

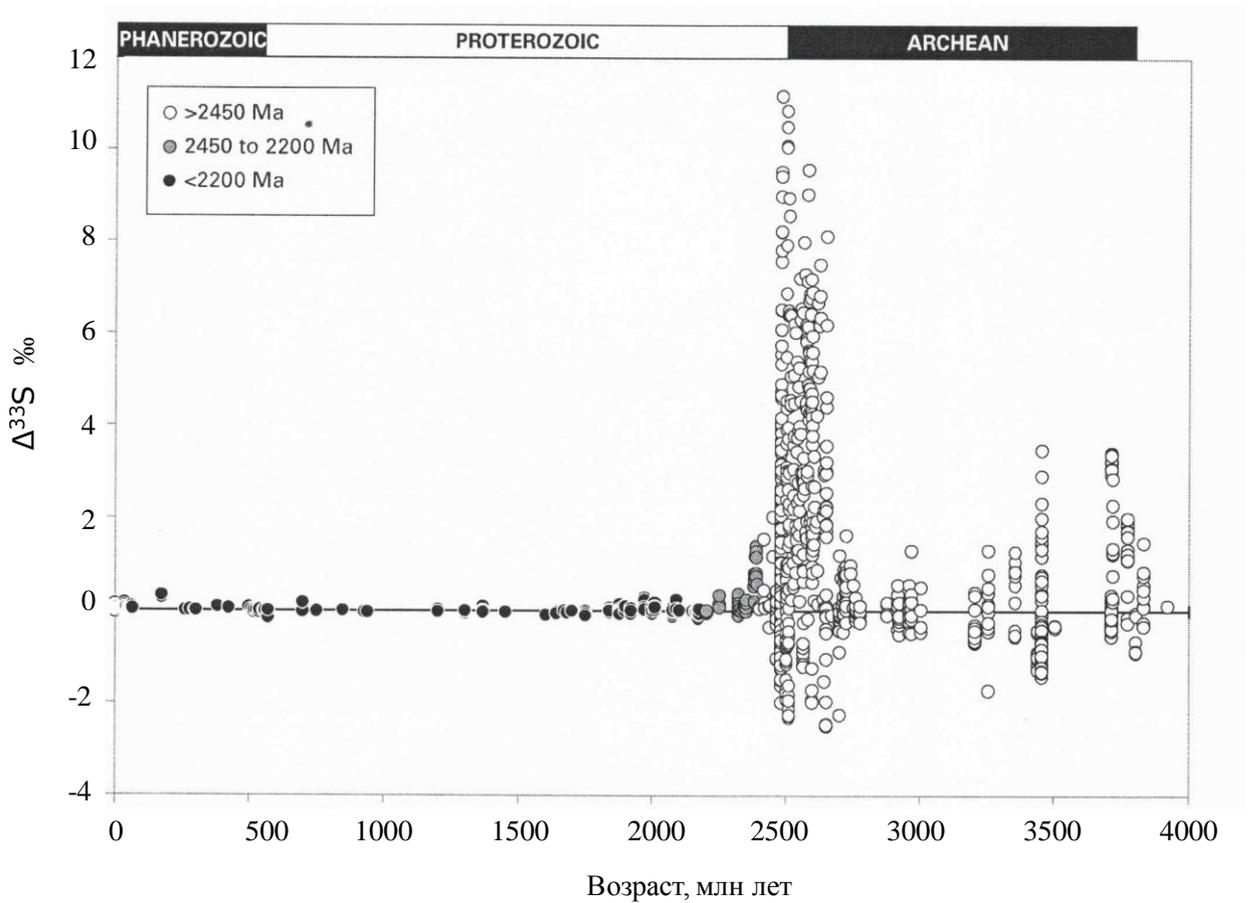


Рисунок 1.7 – Представлены данные, доступные к настоящему моменту, о величине вариаций изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ на шкале геологического времени. Белые кружки обозначают образцы старше 2450 млн лет, серые кружки это образцы моложе 2450 млн лет, но старше 2200 млн лет, а черными кружками обозначены образцы моложе 2200 млн лет. Рисунок модифицирован из работ (Johnston, 2011; Ono, 2017).

Рисунок 1.7 демонстрирует, что сигнал масс-независимого фракционирования $\Delta^{33}\text{S}$ присутствует в древних породах возрастом от ~ 3.8 млрд лет и вплоть до того момента, когда он окончательно исчезает примерно 2.2 млрд лет назад. Кроме того, наблюдаются колебания в магнитуде изотопных аномалий со временем. Проявление больших сигналов $\Delta^{33}\text{S}$ характерно для временного интервала 2.7–2.5 млрд лет, проявление относительно слабых сигналов отмечается на интервале 3.3–2.8 млрд лет. Такое поведение изотопных аномалий, с одной стороны, может отражать изменение условий фракционирования изотопов в природной системе, но, с другой стороны, может объясняется тем, что к настоящему моменту мы ещё не имеем достаточно полной информации в силу ограниченного количества изотопных данных для хорошо сохранившихся архейских отложений.

Несмотря на значительные колебания величины масс-независимых сигналов на шкале геологического времени, обнаруживаются ясно выраженные закономерности в

отношениях между величинами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в сульфиде и сульфатах из архейских пород. Было установлено, что, во-первых, с увеличением содержания ^{33}S в сульфидных минералах возрастает содержание ^{34}S , во-вторых, обогащение по изотопу ^{33}S коррелирует с обеднением по изотопу ^{36}S (Farquhar et al., 2000a, 2007a; Kaufman et al., 2007; Ono et al., 2009a). На рисунке 1.8 представлены $\Delta^{33}\text{S}$ – $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ – $\Delta^{33}\text{S}$ корреляции, характерные для осадочных пород архейского возраста. Линии архейских трендов описываются следующими соотношениями: $\Delta^{33}\text{S} = 0.9 \times \delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} = (-0.9 \text{ или } -1.5) \times \Delta^{33}\text{S}$.

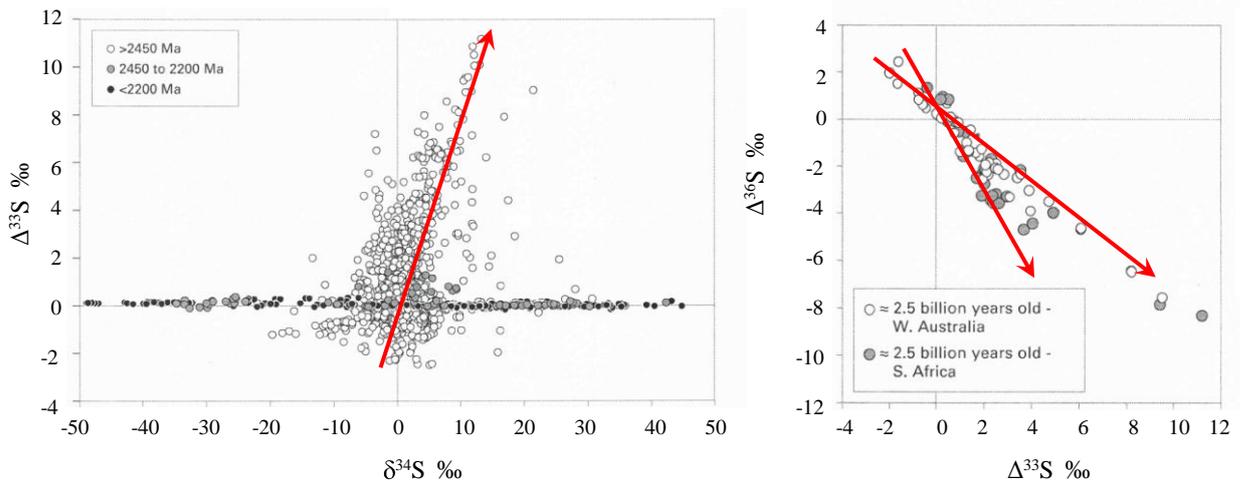


Рисунок 1.8 – Графики демонстрируют корреляционные зависимости между величинами $\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ (слева) и между величинами $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ (справа) в образцах архейского возраста. Положительная корреляция между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ и отрицательная между величинами $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ известны как архейские тренды и представлены на графиках сплошными линиями. Остальные обозначения такие же, как на рисунке 1.7. Рисунок модифицирован из работ (Johnston, 2011; Ono, 2017).

В настоящее время еще не удалось удовлетворительно объяснить ясно выраженные закономерности масс-независимого фракционирования изотопов серы в архейских породах. За последнее десятилетие были проведены исследования, основанные как на экспериментальном материале, так и на его теоретических обобщениях с целью понять причины появления масс-независимого фракционирования в древних породах. Предложены различные теории о механизмах генерирования аномалий и о процессах, вызывающих колебания величины изотопных масс-независимых эффектов. Однако, предложенные теории до сих пор вызывают споры и сомнения в правильности и обоснованности приведённых аргументов. Ключевой проблемой для объяснения особенностей изотопных отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}/\Delta^{36}\text{S}$ в архейских породах является отсутствие прямых экспериментальных доказательств возможности генерирования

изотопных эффектов с архейскими характеристиками в реакциях в лабораторных условиях.

1.3.2. Концептуальная модель фотохимического атмосферного источника масс-независимых изотопных эффектов в архейских породах

Фаркуар, Бао и Тименс в 2000г. (Farquhar et al., 2000a) первыми высказали гипотезу о том, что проявление масс-независимого фракционирования изотопов серы в архейских породах непосредственно связано с фотохимическими процессами в бескислородной древней атмосфере Земли. В следующем году Фаркуар с соавторами (Farquhar et al., 2001) опубликовали результаты исследований, где они попытались подтвердить предложенную гипотезу путем экспериментального моделирования фотохимических процессов с участием диоксида серы SO_2 . В этих экспериментах было выяснено, что реакция фотонов света $h\nu$ с молекулами SO_2 , протекающая в соответствии со следующим стехиометрическим уравнением (Устинов и др., 1988):



является источником масс-независимого фракционирования изотопов серы в продуктах реакции. Фаркуа с соавторами (Farquhar et al., 2001) нашли, что изотопные масс-независимые эффекты, возникающие при фотолизе SO_2 под воздействием ультрафиолетового излучения с длиной волны $\lambda=193$ нм, аналогичны наблюдаемым в архейских образцах. Отношение изотопных аномалий $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в продукте фотолиза SO_2 – элементарная сера S – оказалось равным $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -1.1$, что согласуется с областью архейских отношений, которая ограничена прямыми линиями с наклоном $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -0.9$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -1.5$. На основании этого факта происхождение изотопных аномалий в архейских породах было приписано процессам фотодиссоциации диоксида серы в атмосфере под воздействием коротковолнового ($\lambda=193$ нм) ультрафиолетового (УФ) солнечного излучения. В той же статье Фаркуа с соавторами (2001) сделали вывод, что условием формирования и транспортировки изотопных аномалий серы к земной поверхности является низкое содержание кислорода и отсутствие озона в архейской атмосфере Земли. Данный вывод следует из характеристик поглощательной способности газов O_2 , O_3 и SO_2 в УФ области спектра. На рисунке 1.9 приведены спектры поглощения основных атмосферных газов. Видно, что в УФ области SO_2 имеет две интенсивные полосы поглощения между 165 нм и 220 нм и между 240 нм и 340 нм. Эти полосы

перекрываются полосами поглощения озона, более интенсивными в области длин волн 220–300 нм.

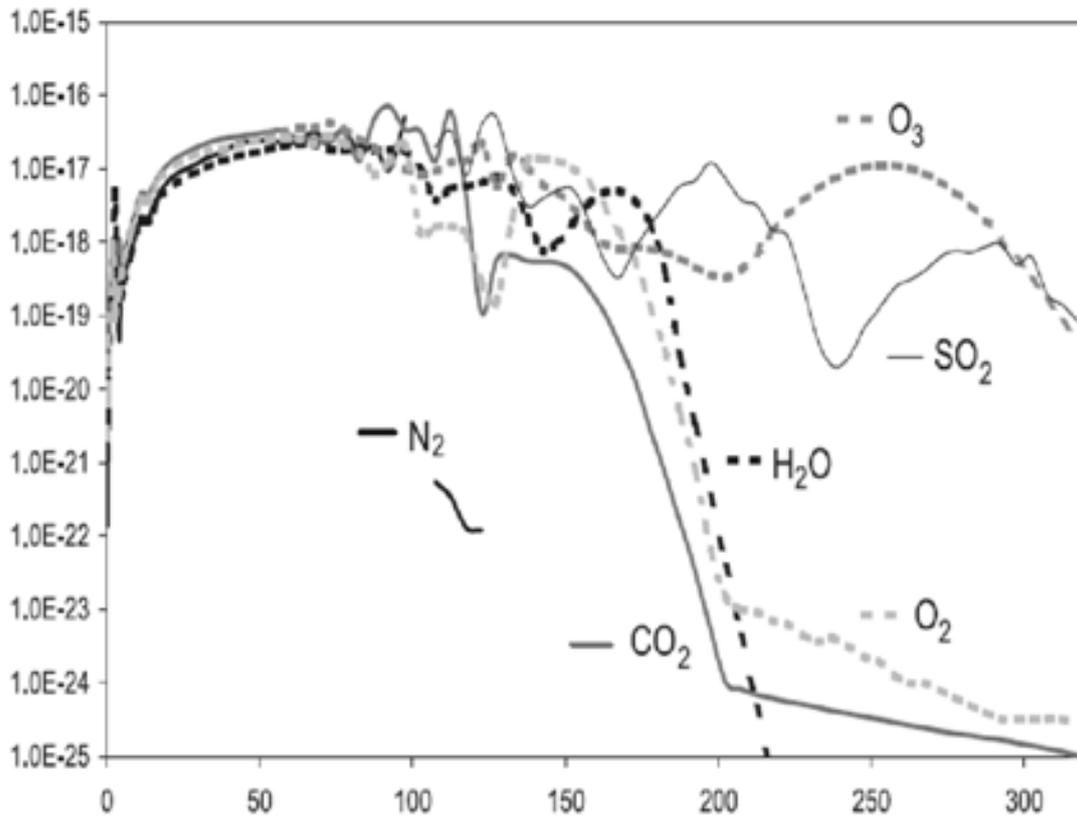


Рисунок 1.9 – Спектры поглощения в УФ области для некоторых атмосферных газов. Данные скомпилированы из спектрального атласа (Keller-Rudek et al., 2013).

УФ излучение хорошо поглощается кислородом на длинах волн короче, чем 180 нм. Кислород и озон, содержащиеся в современной атмосфере, поглощают солнечное УФ излучение с длинами волн $\lambda < 300$ нм, тем самым препятствуют протеканию процессов фотодиссоциации молекул SO_2 . По приблизительным оценкам, содержание кислорода в архейской атмосфере должно было быть не выше нескольких процентов от современного уровня содержания кислорода в атмосфере, что обеспечивает возможность протекания в атмосфере процессов фотолиза SO_2 в области длин волн 190–220 нм и последующего захоронения продуктов фотолиза SO_2 в породах (Farquhar et al., 2001). Такие выводы Фаркуа (2001) с очевидностью указывают на существенные различия в структуре глобального цикла серы в архейской и современной атмосфере, что согласуется с предыдущими теоретическими взглядами на условия формирования аэрозолей в виде восстановленных и окисленных форм серы в ранней бескислородной атмосфере Земли (Kasting et al., 1989).

Более точная оценка содержания кислорода в архейской атмосфере была сделана в работе Павлова и Кастинга (Pavlov, Kasting, 2002) на основе расчетного моделирования скоростей фотохимических реакций для различных вулканогенных серосодержащих атмосферных компонентов (H_2S , HS , S , SO , SO_2 , H_2SO_4 , HSO , HSO_3) и производимых эффектов фракционирования изотопов серы. В целом модель включает 72 химических соединения, которые участвуют в 337 реакциях. Формирование аэрозолей элементарной серы в атмосфере, как показали результаты фотохимической модели, зависит от общего содержания свободного молекулярного кислорода в атмосфере. Верхним порогом содержания O_2 в атмосфере, при котором еще возможно образование восстановленных форм серы (в виде аэрозольных частиц S_8) и перенос их изотопных аномалий к поверхности Земли, явилось содержание кислорода в архейской атмосфере ниже, чем 10^{-5} от современного уровня O_2 в атмосфере. При превышении этого порога происходит быстрое окисление элементарной серы. Поэтому общим результатом реакций фотолиза SO_2 (уравнение реакции R1.1) в случае окислительной атмосферы является образование только сульфатных аэрозолей. Следствием этого является нивелирование сигналов масс-независимого фракционирования изотопов серы в суммарном продукте фотолиза SO_2 . Установление точного порогового содержания O_2 в атмосфере для продуцирования и сохранения изотопных масс-независимых эффектов является затруднительным, так как фотохимическая модель Павлова и Кастинга (Pavlov, Kasting, 2002) становится неустойчивой при понижении концентрации O_2 в рассматриваемой газовой смеси от 10^{-5} до 10^{-14} . Атмосферные условия, необходимые для производства атмосферной элементарной серы, были дополнительно уточнены в работе (Zahnle et al., 2006), где авторы оценили содержание восстановительных газов в атмосфере на уровне сотен ppm (частей на миллион) для H_2 и CH_4 .

Предположение Фаркуа с соавт. (Farquhar et al., 2000a) о фотохимической природе происхождения изотопных аномалий серы в архейских породах, подкреплённое результатами фотохимических экспериментов и теоретических расчетов (Farquhar et al., 2001; Pavlov, Kasting, 2002), явилось отправной точкой для дальнейших исследований, нацеленных на выяснение источников, причин и механизмов масс-независимого фракционирования изотопов серы. Была разработана концептуальная модель фотохимии SO_2 в архейской атмосфере (Ono et al., 2003), которая и сейчас служит опорой для интерпретации закономерностей и источников масс-независимого фракционирования изотопов серы в осадочных породах архея. На рисунке 1.10 схематично продемонстрирована концептуальная модель архейского цикла серы.

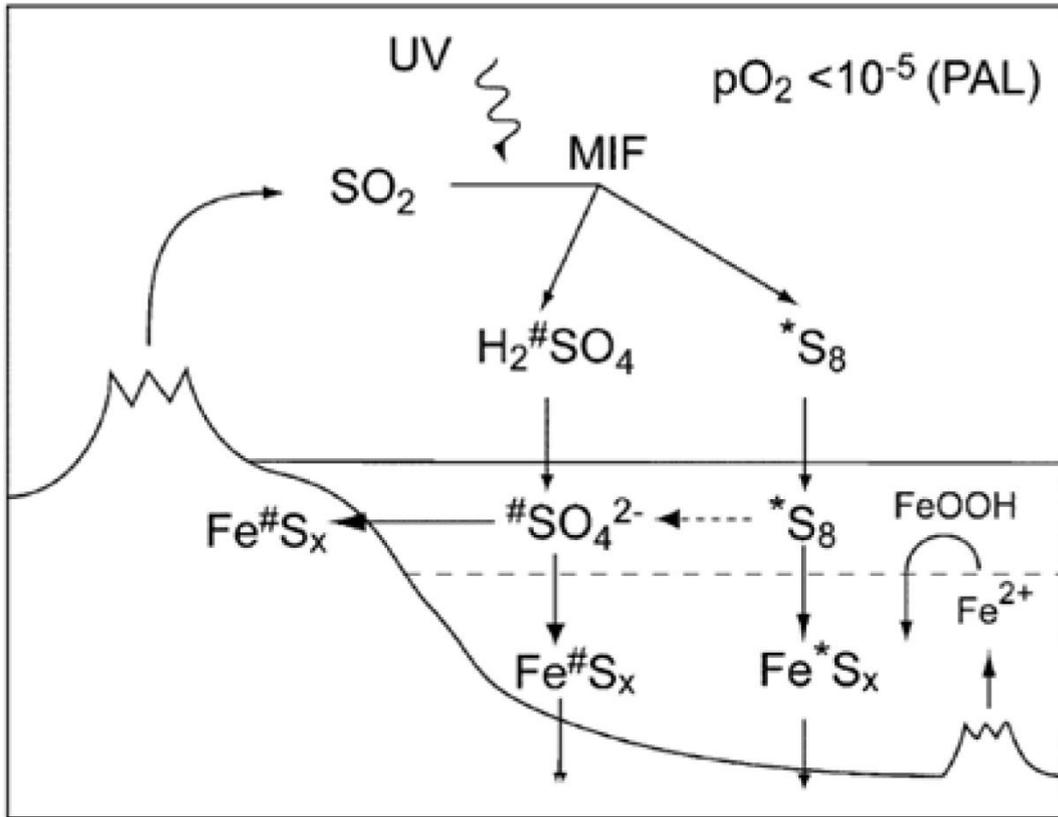


Рисунок 1.10 – Схематическое представление концептуальной модели геохимического цикла серы в архее. SO_2 поступает в атмосферу с вулканическими газами, где УФ излучение инициирует серию радикальных реакций, приводящих к масс-независимому фракционированию изотопов серы в продуктах реакций – элементарная сера и аэрозоль сульфата. В ходе последующих химических реакций изотопная аномалия серы передаётся и сохраняется в сульфидах. Рисунок взят из работы (Ono et al., 2003).

Предложенная модель основана на следующих допущениях: (1) масс-независимое фракционирование изотопов серы ^{33}S и ^{36}S обусловлено атмосферными фотохимическими реакциями; (2) фотолиз SO_2 является единственным источником продуцирования масс-независимых изотопных эффектов; (3) реакции фотодиссоциации SO_2 инициированы солнечным излучением с длинами волн $\lambda > 200$ нм; (4) восстановительное состояние атмосферы с содержанием свободного молекулярного кислорода ниже, чем 10^{-5} от современного уровня O_2 в атмосфере.

Геохимический цикл начинается с поступления вулканогенного диоксида серы в бескислородную атмосферу при отсутствии озонового щита. Считается, что в этом вулканогенном диоксиде серы изотопные отношения $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ отвечают масс-зависимому закону фракционирования. Фотохимические процессы с участием SO_2 инициируются солнечным УФ излучением. Фотохимия SO_2 в бескислородной атмосфере представлена следующей серией реакций:



где М – третье тело (например молекула N_2), необходимое для отвода избыточной энергии столкновения. Согласно представлениям (Ono et al., 2003), масс-независимое разделение изотопов серы происходит только в процессах фотодиссоциации SO_2 и SO (реакции R1.2 и R1.3). В результате этих процессов (реакции R1.2 и R1.3) продукты реакций SO и S имеют положительные значения изотопной аномалии ($\Delta^{33}\text{S} > 0\text{‰}$), а оставшиеся компоненты реакций SO_2 и SO – отрицательные значения изотопной аномалии ($\Delta^{33}\text{S} < 0\text{‰}$). В ходе последующих химических преобразований (реакции R1.4–R1.11) происходит передача этих изотопных аномалий к стабильным конечным продуктам. Таким образом, атмосферные аэрозоли восстановленной серы (S_8) и сульфатной серы (H_2SO_4) получают, соответственно, метку с положительными и отрицательными значениями изотопной аномалии (рисунок 1.10). Согласно расчетам (Pavlov, Kasting, 2002) атмосфера с содержанием O_2 менее чем 10^{-5} от современного уровня необходима для образования серосодержащих соединений с различными химическими свойствами (S_8 и H_2SO_4), а также для предотвращения последующей гомогенизации этих изотопно-различимых компонентов посредством реакций окисления элементарной серы до сульфата, и соответственно, нивелирования масс-независимого изотопного эффекта в суммарном сульфатном аэрозоле.

Таким образом, отсутствие кислорода в атмосфере создает благоприятные условия для существования двух каналов химического преобразования серы и образования изотопно-различимых продуктов фотоллиза SO_2 : аэрозоль сульфата H_2SO_4 ($\Delta^{33}\text{S} < 0\text{‰}$) и аэрозоль элементарной серы S_8 ($\Delta^{33}\text{S} > 0\text{‰}$). Эти аэрозольные частицы выводятся из атмосферы вместе с осадками и поступают в океан. Здесь эти соединения серы включаются в химические и микробиологические окислительно-восстановительные процессы. Результатом является формирование сульфидов и сульфатов, которые наследуют изотопные аномалии серы (рисунок 1.10). Поскольку в химических и

микробиологических процессах разделение изотопов происходит исключительно по закону масс-зависимого фракционирования (Farquhar, Wing, 2003), то источник изотопных аномалий серы в сульфидах ($\Delta^{33}\text{S} > 0\text{‰}$) и сульфатах ($\Delta^{33}\text{S} < 0\text{‰}$) ассоциируется с фотохимическими атмосферными реакциями диссоциации SO_2 .

Фотохимическая модель (Ono et al., 2003), как отмечают сами авторы модели, дает лишь формализованное представление о возникновении изотопной аномалии серы в архейских осадочных породах. Чтобы доказать или опровергнуть такое представление, требовалось проведение новых экспериментальных и теоретических исследований, направленных на выявление закономерностей фракционирования изотопов серы в процессах фотодиссоциации SO_2 и выяснение механизмов, обуславливающих масс-независимое разделение изотопов серы в продуктах фотохимических реакций.

1.3.3. Экспериментальные и теоретические исследования изотопных аномалий серы

За последнее десятилетие экспериментальные и теоретические исследования масс-независимого изотопного эффекта серы были сфокусированы на выяснении источников, условий и механизмов, ответственных за возникновение изотопной аномалии серы в архейских породах.

Уже вскоре после того, как масс-независимое фракционирование изотопов серы было установлено в лабораторных экспериментах по фотолизу SO_2 на длинах волн из различных диапазонов УФ излучения (Farquhar et al., 2001), был предложен механизм формирования масс-независимого изотопного состава серы в продуктах фотолиза SO_2 (Lyons, 2007, 2008, 2009). В основе предложенного механизма, получившего название «изотопное самоэкранирование», лежит изотопно-селективная фотодиссоциация SO_2 в диапазоне длин волн 190–220 нм. Так, в работе (Lyons, 2007) были выполнены теоретические вычисления спектров поглощения изотопных молекул $^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$, $^{36}\text{SO}_2$ и показано, что спектры этих изотопных молекул сдвинуты относительно друг друга (рисунок 1.11).

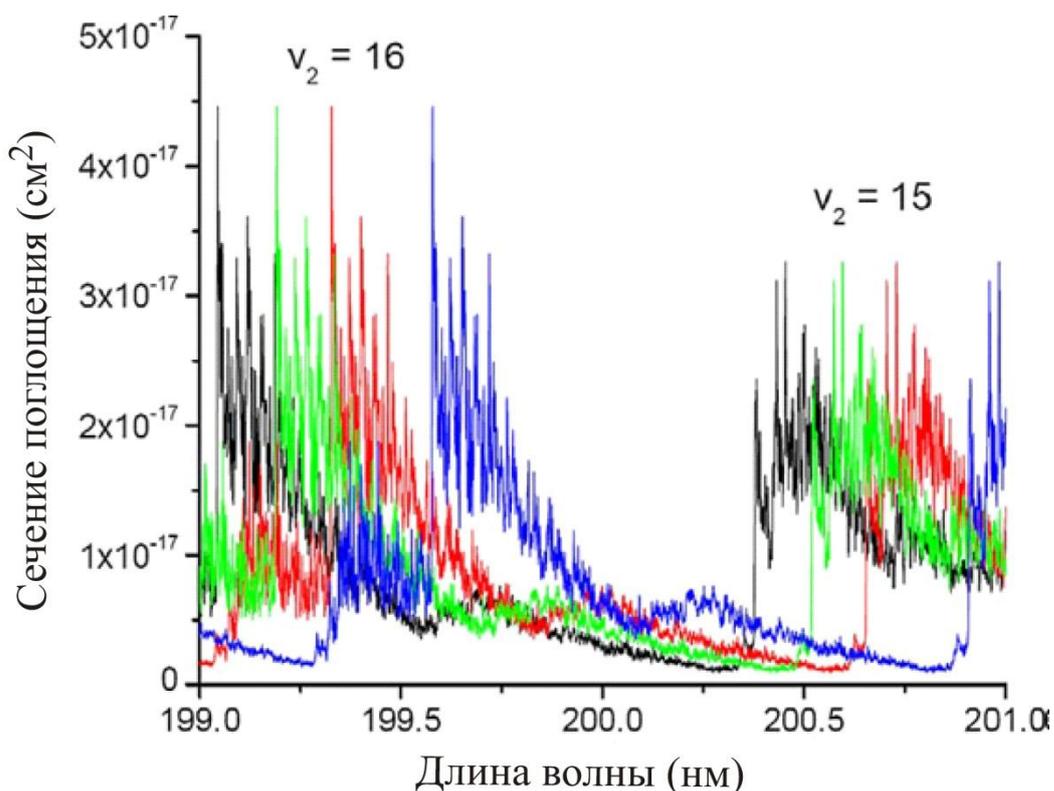


Рисунок 1.11 – Сечение поглощения SO_2 в области 199–201 нм. Показано, что спектры поглощения изотопных молекул $^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$, $^{36}\text{SO}_2$ не идентичны между собой и смещены относительно друг друга. Величина изотопических сдвигов смоделирована путем смещения спектра $^{32}\text{SO}_2$ в красную область. Рисунок модифицирован из работы (Lyons, 2008).

С увеличением массы изотопных молекул $^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$, $^{36}\text{SO}_2$ соответствующие спектры поглощения сдвигаются в сторону больших длин волн (рисунок 1.11). Различия в спектрах поглощения, вызываемые изотопным замещением, позволяют объяснить генерирование масс-независимого изотопного эффекта в атмосферных фотохимических процессах при определенных условиях. Таким необходимым условием является самоэкранирование SO_2 от воздействия солнечного излучения. Самоэкранирование возникает, если в атмосфере имеется достаточно SO_2 , так что фотоны, способные реагировать с наиболее распространенными изотопными молекулами $^{32}\text{SO}_2$ (рисунок 1.11), полностью поглощаются этими молекулами уже в верхних слоях атмосферы и не проникают в нижние слои. Возникает ситуация, когда молекулы $^{32}\text{SO}_2$ из верхнего слоя атмосферы экранируют молекулы $^{32}\text{SO}_2$ из более нижнего слоя от взаимодействия с фотонами. Такой эффект самоэкранирования, в идеале, сказывается только на процессах фотолиза $^{32}\text{SO}_2$, сводя их на нет в нижнем атмосферном слое, но не влияет на процессы фотолиза изотопных молекул $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$ и $^{36}\text{SO}_2$.

Поэтому механизм масс-независимого фракционирования изотопов серы можно объяснить преимущественным фотолизом изотопологов $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$, $^{36}\text{SO}_2$ перед $^{32}\text{SO}_2$ (Lyons, 2007). Результаты теоретических работ (Lyons, 2007, 2008, 2009) поставили на очередь ряд важных вопросов в отношении влияния структуры электронно-колебательных спектров на способность молекул SO_2 диссоциировать под воздействием излучения на разных длинах волн. Авторы работ (Danielache et al., 2008, 2012; Endo et al., 2015) провели экспериментальные измерения спектров поглощения для изотопно-замещенных форм молекул SO_2 и нашли, что пики поглощения для разных изотопологов SO_2 отличаются по амплитуде. Разница в амплитудах может быть потенциальной причиной селективного возбуждения изотопных молекул SO_2 и приводить к масс-независимому фракционированию изотопов при фотолизе SO_2 (Danielache et al., 2008).

В связи с этим Фаркуа и его коллеги пересмотрели результаты из своих ранних экспериментов по фотолизу SO_2 (Farquhar et al., 2001), выполнив дополнительные серии фотохимических экспериментов (Masterson et al., 2011; Franz et al., 2013). В экспериментах был использован широкополосный источник излучения (D_2 лампа) для инициирования фотохимических реакций и исследовано поведение масс-независимых изотопных эффектов $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ при фотолизе SO_2 в зависимости от давления SO_2 или буферного газа (гелий) в системе. Мастерсон с соавт. (Masterson et al., 2011) нашли, что отношение $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в продуктах фотолиза приблизительно равно -2.5 , если давление газовой смеси низкое (≈ 20 Торр), но становится равным -12 , если давление возрастает до атмосферы (≈ 760 Торр). Такой характер поведения $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ наблюдался вне зависимости от того, давление SO_2 или же давление гелия изменяли в экспериментальной фотохимической камере. То есть следует принять, что величина масс-независимых эффектов $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ определяется в равной степени как парциальным давлением SO_2 , так и суммарным давлением газовой смеси. Но это, по мнению авторов работы (Masterson et al., 2011), противоречит представлению о продуцировании эффектов масс-независимых эффектов по механизму самоэкранирования (Lyons, 2007). Противоречие устраняется допущением, что механизм связан с изотопически селективными процессами синглет-триплетной интеркомбинационной конверсией и колебательной релаксации молекул SO_2 при столкновении с третьим телом, например, молекулами гелия (Masterson et al., 2011). Позже авторы работы (Whitehill et al., 2013) экспериментально подтвердили такой механизм и показали, что его действие, как источника масс-независимых изотопных эффектов, эффективно лишь при фотолизе SO_2 в спектральном диапазоне 250–350 нм и отступает на задний план в диапазоне длин волн 190–220 нм, где наиболее вероятно действие механизма самоэкранирования.

Таким образом, результаты вышеупомянутых теоретических и экспериментальных исследований оказались весьма плодотворными для объяснения возможных физических механизмов масс-независимого фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 , но проблема источника изотопных аномальных эффектов в архейских породах осталась неразрешенной, поскольку полученные в этих исследованиях значения для отношения изотопных аномалий $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ не совпадали с теми, что наблюдаются в архейских породах (см. рисунок 1.8). Для решения этой проблемы были предприняты новые эксперименты, в которых исследовали поведение изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 в зависимости от спектральных диапазонов облучения SO_2 (Whitehill, Ono, 2012), температуры (Whitehill et al., 2015), давления (Ono et al., 2013; Endo et al., 2019) и состава газовых компонентов (Whitehill et al., 2015; Endo et al., 2016) в фотохимических реакциях. Было обнаружено, что характер корреляционной связи между величинами $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 в сильной степени зависит от спектрального диапазона используемого излучения и в меньшей степени от других факторов.

В диапазоне УФ излучения 100–400 нм спектр поглощения SO_2 имеет четыре основные полосы поглощения: 100–140 нм, 170–220 нм, 250–330 нм и 350–400 нм (рисунок 1.12). Вторая и третья полосы поглощения являются основными спектральными диапазонами, в которых было исследовано поведение фотохимически-индуцированных изотопных эффектов.

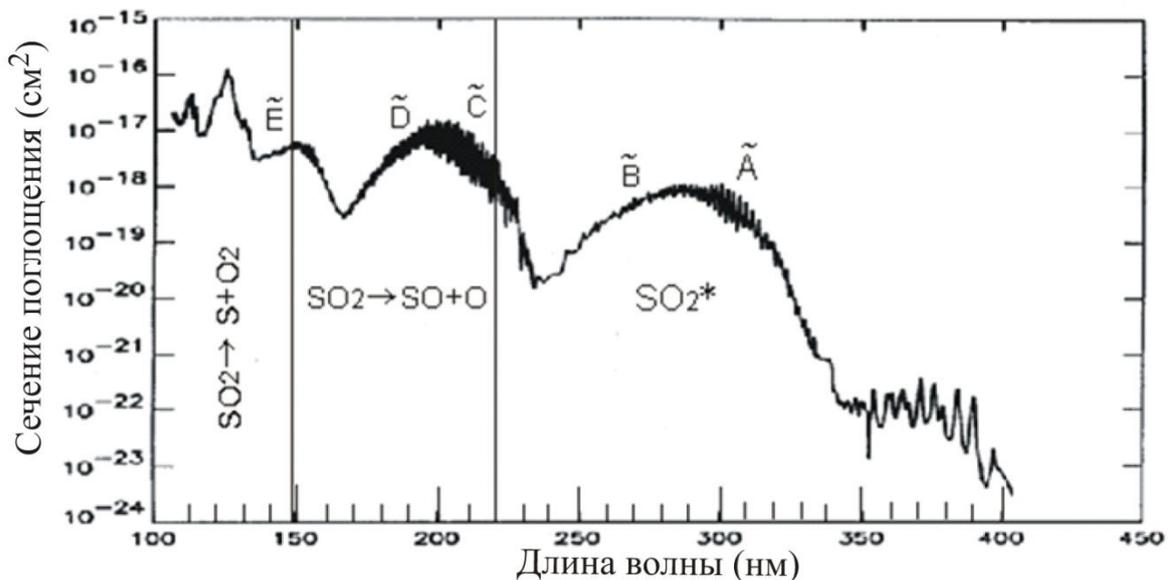


Рисунок 1.12- Спектр поглощения SO_2 в УФ области (Manatt and Lane, 1993).

Выявлены значительные различия в характере масс-независимого фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 в этих двух спектральных диапазонах (Whitehill, Ono, 2012). Так, корреляция между изотопными аномалиями $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ имела отрицательный характер ($\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -1.90$), если фотохимические реакции протекали в диапазоне излучения 200–220 нм, но характер корреляции менялся на положительный ($\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx +0.64$), если диапазон излучения сдвигался в более длинноволновую 250–350 нм область излучения. Авторы работы (Whitehill, Ono, 2012) связали обнаруженные закономерности со спецификой взаимодействия молекул SO_2 с излучением из разных диапазонов. Они учли тот факт, что в диапазоне 200–220 нм энергии фотонов (квантов света) достаточно для диссоциации молекул SO_2 на SO и O , в то время как в диапазоне 250–350 нм фотоны имеют меньшую энергию, которой хватает только для перевода молекулы SO_2 в возбужденное состояние. С этим связаны особенности фракционирования изотопов серы в процессах фотолиза SO_2 , начинающихся с реакций фотодиссоциации или фотовозбуждения молекул SO_2 , соответственно (Whitehill, Ono, 2012).

Установленные в экспериментах (Whitehill, Ono, 2012) спектральные зависимости масс-независимых изотопных эффектов интересны тем, что они помогли идентифицировать пути фотохимического превращения серы и устранить некоторые ошибочные представления о происхождении изотопной аномалии в сульфатных аэрозолях, образующихся в современной атмосфере (Savarino et al., 2003; Baroni et al., 2007, 2008; Whitehill et al., 2015). Однако, основной вопрос об условиях генерирования изотопной аномалии серы в архейской атмосфере так и остался неразрешённым, поскольку экспериментально установленные спектральные закономерности ($\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -1.90$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx +0.64$) не согласуются с архейским отношением $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -1.0$.

На рисунке 1.13 суммированы имеющиеся к настоящему времени изотопные данные $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, полученные в экспериментах по фотолизу SO_2 при разных значениях таких параметров, как спектральный состав излучения, давление газовых компонентов и температура реакции. Совокупность всех этих данных свидетельствует, что фотохимические реакции с участием SO_2 действительно приводят к масс-независимому фракционированию изотопов серы, но экспериментально установленные соотношения между изотопными эффектами $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ не удовлетворяют изотопным характеристикам архейских пород.

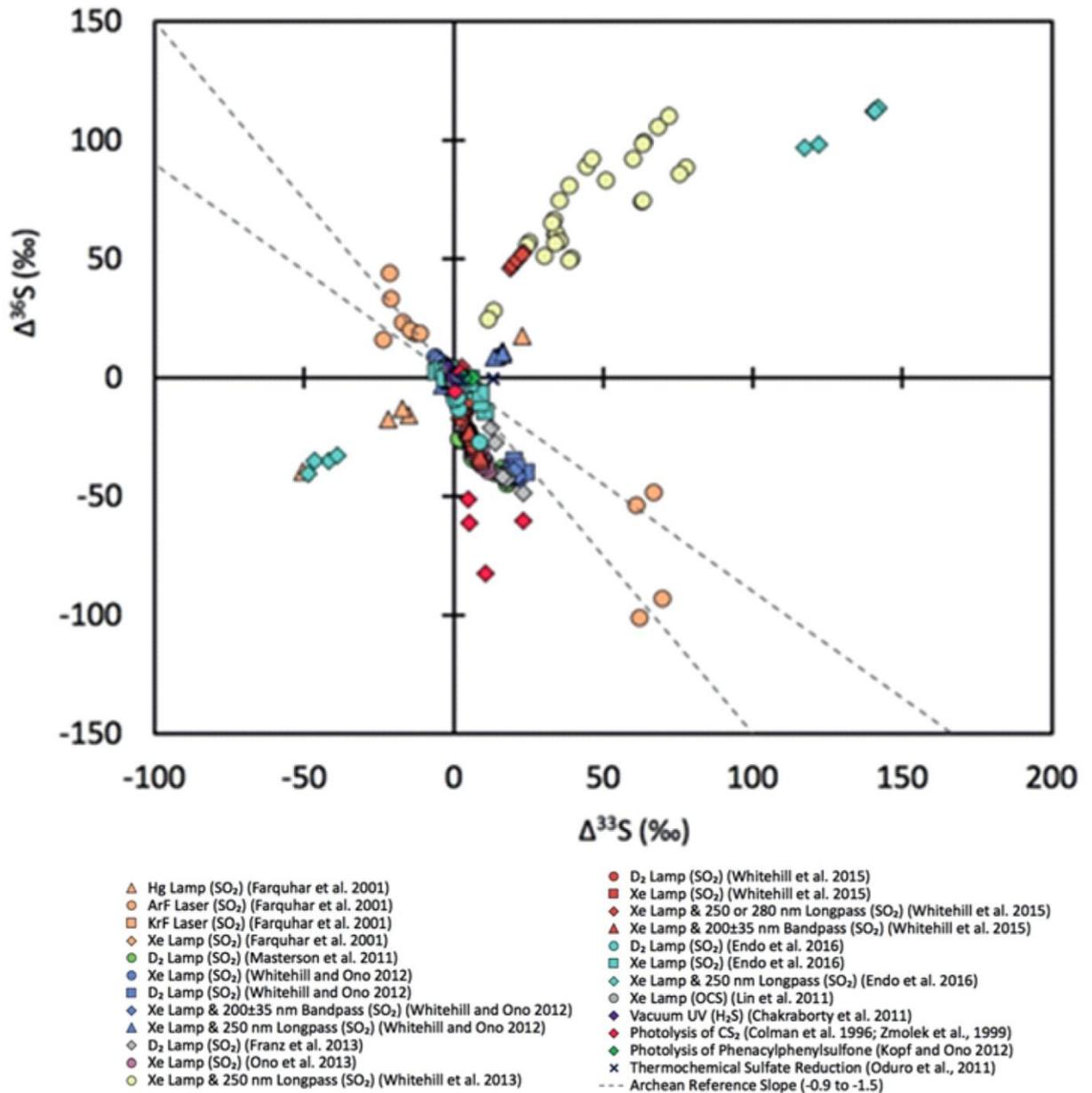


Рисунок 1.13 – Изотопные эффекты серы $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, полученные в лабораторных экспериментах по фотолизу SO_2 при различных условиях (Thiemens, Lin, 2019).

Результаты рассмотренных экспериментальных работ не позволили прийти к окончательным выводам о происхождении изотопной аномалии серы в архейских породах. Были предложены и экспериментально проверены механизмы масс-независимого фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 , однако, сам фотолиз SO_2 , как возможный источник изотопных аномалий в архейских породах, был поставлен под сомнение (Ono, 2017).

Экспериментальные и теоретические усилия исследователей, направленные на объяснение архейских изотопных аномалий, не ограничивались рамками фотохимических

реакций с участием SO_2 . Другие серосодержащие соединения были приняты во внимание для исследования изотопных эффектов в фотохимических процессах.

Молекулы карбонилсульфида (OCS) и сероуглерода (CS_2), также как и молекулы SO_2 , обладают структурированным электронно-колебательным спектром, способны поглощать УФ излучение в диапазоне 190–290 нм и 185–430 нм, соответственно, что дает основание ожидать проявление масс-независимых эффектов в фотохимических реакциях с участием этих молекул (рисунок 1.14).

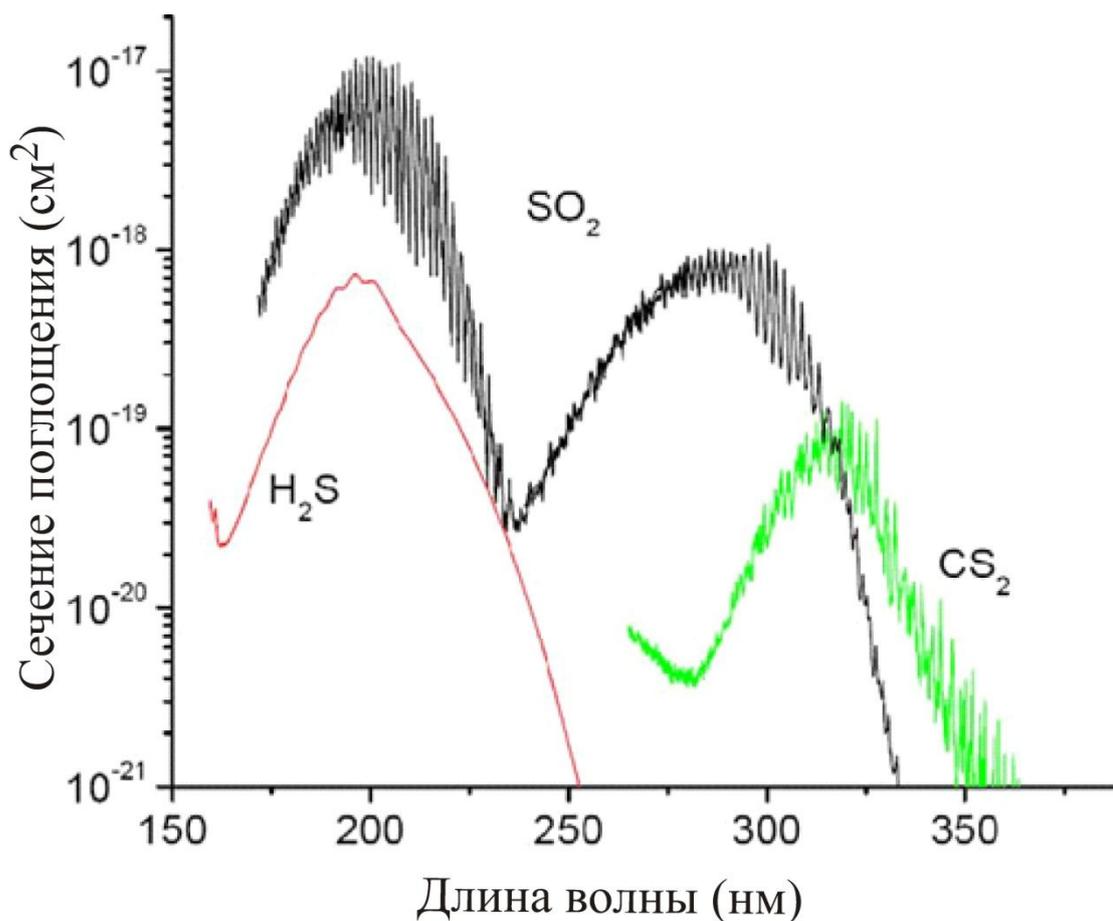


Рисунок 1.14 – Спектры поглощения молекул SO_2 , H_2S и CS_2 . Структурированные спектры характерны для SO_2 и CS_2 , но не для H_2S . Спектр поглощения H_2S уменьшен в 10 раз для лучшей визуализации. Рисунок модифицирован из работы (Lyons, 2008).

Действительно, аномальные изотопные эффекты были обнаружены в фотохимических экспериментах. Однако, магнитуа изотопных эффектов $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, генерируемых в процессах фотолиза OCS , оказалась слишком мала по сравнению с магнитудой изотопных аномалий в архейских породах (Hattori et al., 2011; Lin et al., 2011). Этот факт не позволяет признать фотохимию карбонилсульфида источником изотопной аномалии в архейских породах, хотя и не исключает его роли, как вторичного фактора продуцирования

изотопных аномалий серы в архейской атмосфере. Фотолиз CS_2 , напротив, генерирует достаточно большой эффект $\Delta^{33}\text{S}$ вплоть до 11‰ (Zmolek et al., 1999), но его вклад, скорее всего, незначительный, так как CS_2 является биогенным газом и его концентрация в атмосфере должна быть небольшой (Domagal-Goldman et al., 2011).

Сероводород (H_2S), также как и SO_2 , является одним из основных компонентов вулканических газов. Спектр поглощения H_2S имеет интенсивную полосу поглощения между 160 нм и 230 нм, но, в отличие от SO_2 , спектр поглощения H_2S не структурирован (рисунок 1.14). Именно эта особенность определяет тот факт, что при фотолизе H_2S величина масс-независимых изотопных эффектов близка к нулю (Farquhar et al., 2000b; Lyons, 2007).

Наряду с фотохимическими процессами в газовой фазе были выявлены иные процессы, приводящие к масс-независимому фракционированию изотопов серы. Изотопные аномальные эффекты были обнаружены при термохимическом (150–200°C) восстановлении сульфата органическим веществом (Watanabe et al., 2009) и в процессах облучения некоторых органических соединений серы (фенацил-фенил-сульфоны) в мицеллярном растворе (Korf, Ono, 2012). В обоих процессах продуцирование изотопных аномалий объясняется механизмом, лежащим в основе ядерно-спиновых (магнитных) изотопных эффектов (Oduro et al., 2011a; Korf, Ono, 2012). Магнитный изотопный эффект (Buchachenko, 2001) наблюдается в жидкофазных радикальных реакциях или на поверхности раздела твердой и жидкой фаз и обусловлен различием в величине ядерного спина у изотопов химического элемента. Фракционирование изотопов серы по спин-селективному механизму является причиной возникновения $\Delta^{33}\text{S}$ (но не $\Delta^{36}\text{S}$) изотопных масс-независимых эффектов, так как только нечетный изотоп серы ^{33}S имеет спин и магнитный момент. Поэтому магнитный изотопный эффект нельзя считать ответственным за проявление $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ изотопных аномалий в архейских породах.

Химические реакции формирования аллотропных форм серы S_2 , S_3 , S_4 , S_8 в процессах рекомбинации ($\text{S}_2 + \text{S}_2 \rightarrow \text{S}_4$ и $\text{S}_4 + \text{S}_4 \rightarrow \text{S}_8$) в газовой фазе были выдвинуты как альтернативный источник масс-независимых эффектов фракционирования изотопов серы в архейских породах (Babikov, 2017; Babikov et al., 2017; Harman et al., 2018). Теоретические расчеты, приведенные в работе (Babikov, 2017), показывают, что масс-независимый эффект продуцируется в основном на стадии формирования S_4 , для которого магнитуда изотопной аномалии может достигать огромных величин $\Delta^{33}\text{S} = -199.4\%$ и $\Delta^{36}\text{S} = 230.3\%$. В этой же работе автор отмечает, что в настоящее время не предоставляется возможным получение доказательств его предположения на опыте, так как экспериментальное изучение химии газофазных молекул серы является очень сложной задачей, и результаты

часто не совсем точны. В работе (Yang et al., 2018) была предпринята попытка экспериментально протестировать масс-независимый изотопный эффект в реакциях рекомбинации S_n ($n=1\dots 8$). Авторы этой работы сообщают, что они получили элементарную серу S_8 с изотопной аномалией, однако они не приводят каких-либо количественных оценок обнаруженной изотопной аномалии. В недавней теоретической работе (Goldman et al., 2019) были сделаны более точные расчеты изотопного фракционирования серы в реакциях рекомбинации, согласно которым, значения изотопных аномалий $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$ должны быть более чем на порядок меньше по сравнению с предсказанными в работе (Babikov, 2017) значениями. Поэтому процессы рекомбинации $S_2+S_2 \rightarrow S_4$ и $S_4+S_4 \rightarrow S_8$ в газовой фазе не объясняют изотопные аномалии серы в архейских породах (Goldman et al., 2019).

1.4. Обобщение: выводы и проблематика

Из рассмотренных выше исследований можно сделать следующие общие заключения и высветить проблемы, возникшие при распознавании процессов и механизмов, приводящих к масс-независимым изотопным эффектам.

Масс-независимое фракционирование изотопов кислорода и серы, наблюдаемое в природных объектах, не является исключительной особенностью внеземного вещества. Изотопные аномалии кислорода $\Delta^{17}O$ были обнаружены как в газообразных атмосферных компонентах (O_2 , CO_2 , N_2O , H_2O_2 и др.), так и в твердых химических соединениях (сульфатные и нитратные минералы). Изотопные аномалии серы $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$ были найдены в сульфидах и сульфатах из осадочных пород архейского возраста, а также в современных стратосферных сульфатных аэрозолях. Эти наблюдения свидетельствуют, что масс-независимое фракционирование изотопов – это явление, которое присуще некоторым процессам, происходящим не только на современном этапе развития Земли, но и процессам, история которых уходит в прошлое Земли на $\sim 3,9 \times 10^9$ лет назад.

По современным взглядам, изотопные аномалии кислорода и серы имеют фотохимическую природу своего происхождения. Изотопная аномалия кислорода может генерироваться в фотохимических реакциях образования озона. Масс-независимое фракционирование изотопов кислорода во многих других газообразных и твердых кислородсодержащих соединениях объясняется не иначе, как механизмом переноса изотопной аномалии от озона к этим соединениям в реакциях взаимодействия и изотопного обмена. Однако, до сих пор нельзя считать окончательно установленным

истинный механизм возникновения масс-независимого изотопного эффекта в таком важном, с точки зрения реакционной активности, атмосферном компоненте, как пероксид водорода H_2O_2 . Существующие экспериментальные исследования ставят под сомнение механизм переноса, как единственно возможного источника изотопной аномалии в H_2O_2 , и предполагают, что изотопная аномалия $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 генерируется непосредственно в фотохимических радикальных реакциях образования H_2O_2 .

Исследовательский интерес к H_2O_2 связан не только с его активным участием в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в геосферных оболочках на современном этапе развития Земли, но и обусловлен потенциальной ролью H_2O_2 в контроле окислительно-восстановительных условий и газового состава атмосферы на ранних этапах эволюции Земли. Особую ценность для нас здесь представляет гипотеза о том, что H_2O_2 являлся источником появления и возрастания уровня свободного молекулярного кислорода в ранней земной атмосфере. Применение изотопных методов может дать аргументы в подтверждение или опровержение этой гипотезы. Основная проблема заключается в отсутствии экспериментальных данных, устанавливающих саму возможность генерирования H_2O_2 в бескислородных условиях архейской атмосферы.

Изотопные аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$, обнаруженные в архейских породах, признаны одним из важнейших свидетельств отсутствия свободного молекулярного кислорода в архейской атмосфере и его появления в атмосфере на рубеже архея и протерозоя. Установлены характерные особенности проявления изотопных эффектов серы в архейских породах, а именно выявлены корреляционные зависимости между $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в виде: $\Delta^{33}\text{S} = 0.9 \delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} = -0.9 \Delta^{33}\text{S}$. Для объяснения масс-независимого фракционирования изотопов серы в архейских породах был предположен фотохимический источник, который в основном ассоциируют с процессами фотодиссоциации диоксида серы в бескислородной атмосфере, инициируемые УФ излучением в области длин волн $\lambda > 200$ нм. За последние 20 лет было проведено значительное количество экспериментальных исследований, направленных на выяснение закономерностей масс-независимого фракционирования изотопов серы в процессах фотолиза SO_2 . Эксперименты показали, что фотодиссоциация SO_2 действительно приводит к масс-независимым изотопным эффектам в конечных стабильных продуктах фотохимической реакции, которыми являются элементарная сера и оксид серы SO_3 . Были установлены зависимости производимых изотопных эффектов в продуктах реакции от спектрального состава УФ излучения, давления и температуры в реакционной системе. Полученные закономерности, однако, находились в противоречии с наблюдаемыми

закономерностями фракционирования изотопов в архейских породах. Это явилось серьёзным препятствием в объяснении архейской изотопной аномалии на основе фотохимических реакций диссоциации SO_2 в бескислородной атмосфере. Отсюда встаёт вопрос и о лишении возможности рассматривать масс-независимые изотопные эффекты в архейских породах в качестве свидетельств восстановительных условий атмосферы на ранних этапах развития Земли.

Получение новых знаний о закономерностях и механизмах продуцирования изотопных аномальных эффектов кислорода и серы во взаимосвязи с фотохимическими процессами в бескислородной атмосфере должно внести ясность в наши представления и взгляды на природу таких явлений, как масс-независимое фракционирования изотопов серы в архейских породах и появление свободного молекулярного кислорода в первичной атмосфере Земли.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА, РАЗРАБОТАННЫЕ И ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В РАБОТЕ

2.1. Метод локального анализа $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$ в сульфидах с использованием систем лазерной абляции и фторирования образцов

Исследование вариаций изотопных отношений серы и определение масс-независимых изотопных эффектов в сульфидах из архейских пород предъявляют особые требования к используемым методам изотопного анализа. Метод может предоставить наиболее широкие возможности для исследований, если он будет удовлетворять следующим условиям:

- (1) возможность проводить анализ изотопных отношений серы в образцах для всех четырёх стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S ;
- (2) обеспечить определение масс-независимых изотопных эффектов с точностью $< 0.1\%$ для $\Delta^{33}\text{S}$ и $< 0.5\%$ для $\Delta^{36}\text{S}$;
- (3) надёжность и достоверность результатов измерения $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$
- (4) минимизация физико-химической обработки образцов;
- (5) локальный микроанализ *in situ*.

Изучение большого числа работ, посвященных методам изотопного анализа серы, привело к следующим существенным для дальнейшего выводам.

Метод масс-спектрометрии вторичных ионов, МСВИ, (англ. Secondary-Ion Mass Spectrometry, SIMS) удовлетворяет всем вышеназванным условиям кроме условия (3). В работе (Kozdon et al., 2010) было показано, что результаты измерений $\delta^{34}\text{S}$ могут расходиться на несколько промилль в зависимости от ориентации кристалла относительно направления пучка первичных ионов Cs^+ . Воспроизводимость результатов также зависит и от качества полировки поверхности образцов (Kita et al., 2009). Кроме того, значительным затруднением является высокая стоимость использования данного метода.

Метод, основанный на использовании лазерной абляции в сочетании с многоколлекторным масс-спектрометром с индуктивно-связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС), имеет всё возрастающее применение для изотопного анализа *in situ* благодаря последним разработкам, которые позволили улучшить точность анализов. Основные факторы, влияющие на точность анализов, включают матричный эффект и инструментальные эффекты масс-дискриминации (Russo, 2002; Mason et al., 2006; Bendall et al., 2006; Craddock et al., 2008), а также лазерно-индуцированное изотопное

фракционирование (Gilbert et al., 2014; Fu et al., 2016, 2017; Zhu et al., 2016, 2017). Для точного анализа изотопов серы в сульфидных минералах необходим матрично-подобраный стандарт (Gilbert et al., 2014). В настоящее время метод ЛА-ИСП-МС позволяет проводить измерения величин $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{33}\text{S}$ с точностью $\sim 0.2\text{‰}$ и $\sim 0.5\text{‰}$, соответственно, что можно считать удовлетворительным для многих исследований (Bühn et al., 2012; Pribil et al., 2015; Fu et al., 2016, 2017). Однако этот метод лишён возможности измерять отношение изотопов $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ из-за технических затруднений, связанных с присутствием в масс-спектрометре большого количества аргона (^{36}Ar). Это весьма серьёзное ограничение для применения метода ЛА-ИСП-МС в исследовании масс-независимых эффектов серы $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в архейских породах. Таким образом, метод ЛА-ИСП-МС не может удовлетворить вышеуказанному условию (1).

Основным, общепризнанным 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, 1965b; Rumble et al., 1993; Beaudoin, Taylor, 1994). Этот метод даёт надежные и более точные результаты анализов изотопного состава серы в сульфидах $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$, что обуславливает его преимущество перед методами МСВИ и ЛА-ИСП-МС. Анализ серы в сульфидах может быть выполнен с точностью 0.2‰ – 0.1‰ (1σ) для $\delta^{34}\text{S}$ и 0.05‰ – 0.005‰ для $\Delta^{33}\text{S}$ (Ono et al., 2006a, 2007; Wing, Farquhar, 2015). С другой стороны, реализация этого метода требует большое количество анализируемого материала, на несколько порядков больше в сравнении с методами МСВИ и ЛА-ИСП-МС, что является значительным препятствием и ограничением в исследовании минеральных ассоциаций или микронных сульфидных включений в породах *in situ* (пункт 5 локальный микроанализ *in situ*). Для рутинных анализов на изотопном масс-спектрометре требуется не менее 3 микромоль анализируемого газа, чтобы обеспечить условия вязкостного натекания газа из двойной системы напуска масс-спектрометра в источник ионов (Werner, Brand, 2001). Выполнение этого условия задает тот минимальный размер образца, ниже которого нельзя опускаться без ущерба для точности анализов. Это остаётся справедливым безотносительно к применяемым способам фторирования сульфидных

образцов, будь то классический способ объемного фторирования в никелевых реакторах с внешним нагревом (Hulston, Thode, 1965b; Thode, Rees, 1971; Gao, Thiemens, 1991), или лазерный разогрев образцов в реакционной камере (Rumble et al., 1993; Beaudoin, Taylor, 1994; Hu et al., 2003).

Таким образом, метод анализа изотопных отношений серы $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах, основанный на использовании систем фторирования сульфидных образцов в сочетании с изотопным масс-спектрометром, имеет предпочтения перед другими методами. Главная проблема, возникающая при использовании этого метода – сравнительно большой размер анализируемого материала. Эта проблема решается путём изменения технологии напуска газа в источник ионов масс-спектрометра. В работе (Au Yang et al., 2016) было использовано устройство с микрообъёмом для ввода газа SF_6 в масс-спектрометр, что позволило анализировать меньший объём образца без ущерба для точности. Но это частичное решение проблемы, так как по сравнению с двойной системой напуска обычное устройство с микрообъёмом даёт возможность понизить объём образца только в 10 раз, но не более (Werner, Brand, 2001). Кардинально решить эту проблему попытались авторы работы (Ono et al., 2006b), где они вводили анализируемый газ в виде короткого импульса непосредственно в источник ионов масс-спектрометра, используя для этого гелий как газ-носитель. В этом случае количество анализируемого газа ограничивается только чувствительностью самого масс-спектрометра. Однако, как оказалось, такой способ ввода SF_6 в источник ионов вызывает осложнения при измерении ионных токов для m/z (отношение массы к заряду) = 127 ($^{32}\text{SF}_5^+$), 128 ($^{33}\text{SF}_5^+$), 129 ($^{34}\text{SF}_5^+$) и 131 ($^{36}\text{SF}_5^+$), и приводит к уменьшению точности анализов. Авторы (Ono et al., 2006b) показали, что основным источником ошибок являлся эффект присутствия гелия в источнике ионов масс-спектрометра, который приводил к размытию ионных пиков и значительному вкладу пика основной массы 127 ($^{32}\text{SF}_5^+$) в ионные пики малораспространённых изотопов серы (рисунок 2.1). Поэтому авторы этого метода (Ono et al., 2006b) вынуждены вводить поправки на эффект присутствия гелия и корректировать результаты путём дополнительного измерения стандартных образцов с масс-зависимым фракционированием. Введение поправок уменьшает надёжность результатов, так как величина наложения пиков зависит от многих условий и не всегда её можно точно проконтролировать.

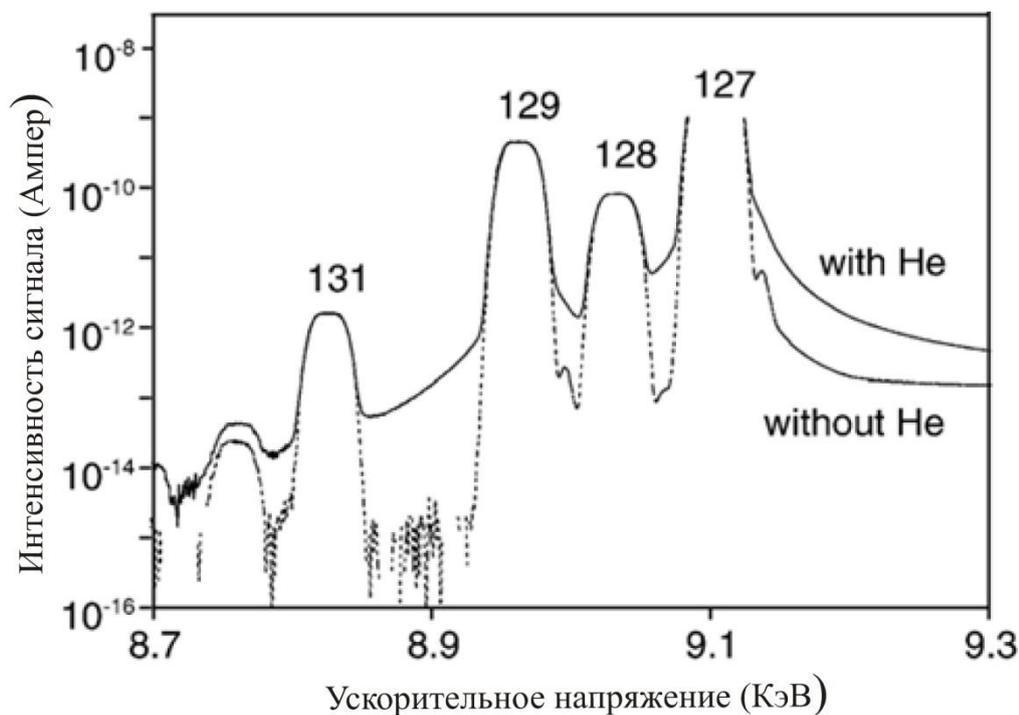


Рисунок 2.1 – Интенсивность регистрируемого сигнала (в амперах) как функция ускоряющего напряжения. Для демонстрации эффекта гелия в источнике ионов на графике приведен масс-спектр, измеренный в присутствии гелия (сплошная линия) и в отсутствии гелия (штрих-пунктир). Рисунок модифицирован из работы (Ono et al., 2006b).

Несомненно, получения правильных результатов, не нуждающихся в корректировочных поправках на эффект гелия, измерения должны быть выполнены на масс-спектрометре в высоковакуумных условиях, но это, в свою очередь, накладывает существенные ограничения на размер анализируемых образцов. Измерения изотопных отношений серы на масс-спектрометре в режиме постоянного потока гелия устраняют такие ограничения, но снижают точность и надежность результатов. Эти проблемы с очевидностью указывают на необходимость в разработке и реализации нового метода, который предоставит возможность исследовать распределение изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S на локальном уровне, но уже с высокой точностью и достоверностью.

В данной работе был предложен и реализован целый ряд идей, который позволил преодолеть указанные выше проблемы (Velivetskaya et al., 2007, 2009, 2010; Игнатъев и др., 2013; Ignatev et al., 2013; Buikin et al., 2020). Предложен принципиально новый подход к решению вопроса о напуске микроколичеств SF_6 в источник ионов масс-спектрометра, работающего в режиме высокого вакуума. Разработан метод абляции сульфидных минералов фемтосекундным лазерным излучением на длине волны 257 нм. Предложен новый, с методологической точки зрения, подход к реализации процессов фторирования испаренных частиц при импульсной лазерной абляции и мониторинга в реальном времени

степени очистки SF_6 от примесных продуктов фторирования. По сути разработан принципиально новый метод для анализа $\delta^{34}S$, $\delta^{33}S$ и $\delta^{36}S$ в сульфидах на локальном уровне с применением фемтосекундной лазерной абляции (Фс-ЛА) и газовой хроматографии (ГХ) в сочетании с изотопным масс-спектрометром (МС) – в дальнейшем Фс-ЛА-ГХ/МС метод.

Ниже изложены основные принципы работы и особенности Фс-ЛА-ГХ/МС метода, а также специфика измерения изотопного состава серы $\delta^{34}S$, $\delta^{33}S$ и $\delta^{36}S$ в ультрамалых образцах.

2.1.1. Аналитическая система

На рисунке 2.2 дано схематическое изображение установки, используемой для локального изотопного анализа методом Фс-ЛА-ГХ/МС. Установка состоит из следующих основных частей: система лазерной абляции и фторирования; система криогенной и хроматографической очистки SF_6 ; системы ввода SF_6 в масс-спектрометр; изотопный масс-спектрометр.

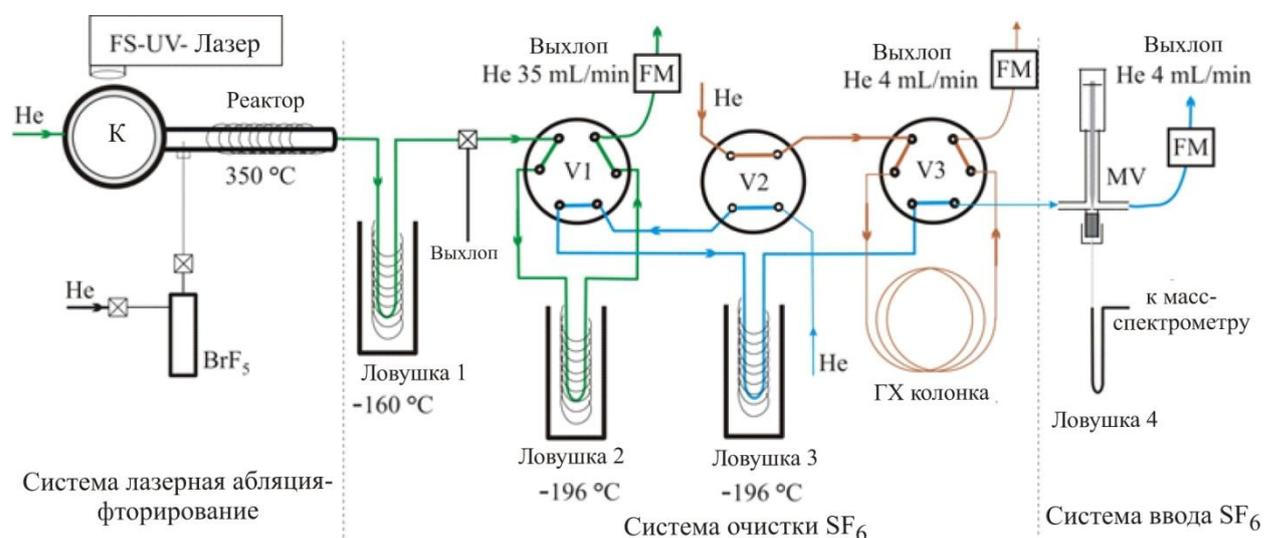


Рисунок 2.2 – Схема установки для локального изотопного анализа серы методом Фс-ЛА-ГХ/МС. Обозначения на схеме: He – газ носитель гелий; К – камера с образцами; BrF_5 – пентафторид брома; V1, 2 и 3 – многопортовые вентили; MV – микровентиль; FM – измеритель потока газов. Рисунок модифицирован из работы (Velivetskaya et al., 2019).

Для лазерной абляции использовали УФ фемтосекундный лазерный комплекс (NWR Femtosecond, Electro Scientific Industries New Wave Research Division, Portland, OR, USA). Образцы располагали в камере, изготовленной из нержавеющей стали. На рисунке

2.3 показана схема камеры. Камера имеет съёмный фланец и оптическое окно (УФ кварцевое окно; диаметр 70 мм и толщина 1.0 мм).

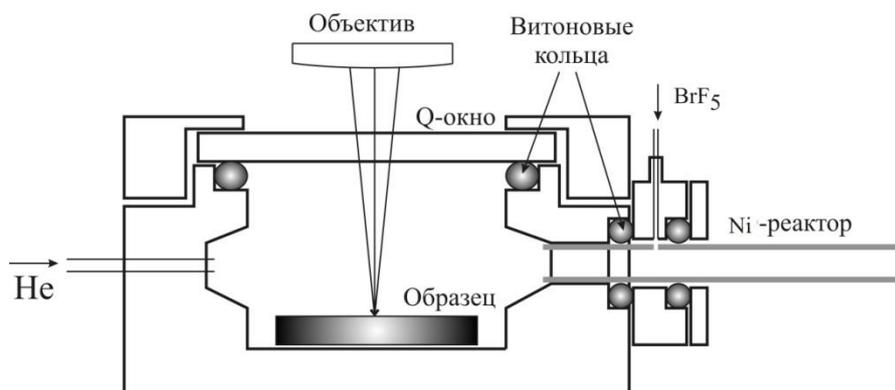


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение камеры для лазерной абляции образцов серы.

Для фторирования аэрозольных частиц, генерируемых в процессе лазерной абляции, использовали реактор из Ni трубки (внешний диаметр 3.2 мм, внутренний диаметр 1.6 мм, длина 200 мм) с внешним нагревом трубчатой печью. Фторирование аэрозольных частиц осуществляли по реакции с пентафторидом брома BrF_5 . Предварительно очищенный BrF_5 (~ 5–6 г) хранится в Ni ёмкости (см. рисунок 2.2). Из ёмкости пары BrF_5 выносятся потоком гелия и поступают в реактор через стальной капилляр длиной 10 м и внутренним диаметром 0.13 мм, скорость потока газовой смеси ($\text{He}+\text{BrF}_5$) на выходе из капилляра ~0.01 мл/мин. Реактор соединен гибкой тефлоновой трубкой (внешний диаметр 1.6 мм, длина 400 мм) с системой криогенной и хроматографической очистки газа.

Система криогенной и хроматографической очистки газа включает: три терморегулируемые криогенные ловушки, три многопортовых вентиля (VICI-Valco, Houston, TX, USA), два измерителя потока газов и капиллярную хроматографическую колонку (Q-Plot, внутренний диаметр 0.32 мм, длина 30 м). Первая ловушка (ловушка 1 на рисунке 2.2) охлаждена до температуры $-160\text{ }^\circ\text{C}$ и является первой ступенью в очистке SF_6 от остатков реактива и иных продуктов реакции (BrF_5 , BrF_3 , Br_2). Последующая тонкая очистка SF_6 производится с помощью терморегулируемых ловушек 2 и 3, а так же на хроматографической колонке. Связующим звеном между системой очистки и масс-спектрометром является интерфейс для ввода газа. Описание интерфейса и терморегулируемых ловушек, которые были изготовлены нами, подробно приведено в следующих параграфах данной главы.

Измерение изотопного состава серы $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$ в SF_6 произведено на масс-спектрометре модель MAT 253 (Thermo Scientific, Bremen, Germany), оборудованный

коллекторами для одновременного измерения ионных токов на массах 127 ($^{32}\text{SF}_5^+$), 128 ($^{33}\text{SF}_5^+$), 129 ($^{34}\text{SF}_5^+$) и 131 ($^{36}\text{SF}_5^+$).

Принципиально важные особенности нашей Фс-ЛА-ГХ/МС системы заключаются в следующем. Все операции по переводу серы образцов в форму SF_6 (лазерная абляция, фторирование и очистка SF_6) проводятся в режиме постоянного потока гелия. Преимущество такой системы перед вакуумной системой при анализе образцов на микро и нано уровне обусловлено тем, что продувка гелием позволяет в значительной степени уменьшить сорбционные эффекты на поверхности системы и, с другой стороны, позволяет повысить эффективность криогенного отделения SF_6 от иных газовых компонентов. Другая особенность нашей системы – это сочетание в системе двух различных режимов работы: режима постоянной продувки гелием при пробоподготовке и высоковакуумного режима при измерении изотопных отношений серы в анализируемом газе SF_6 . Для совмещения систем, работающих в этих разных режимах, было разработано согласующее устройство – интерфейс для напуска SF_6 в виде короткого импульса в масс-спектрометр. Применение интерфейса позволило нам устранить, рассмотренный в статье (Ono et al., 2006b) эффект присутствия гелия в источнике ионов масс-спектрометра, что повысило надёжность и точность измерений изотопных отношений серы.

2.1.2. Интерфейс напуска газа в масс-спектрометр

На рисунке 2.4 дана схема интерфейса, разработанного и созданного для напуска ультрамалого количества (на уровне наномоль) анализируемого газа SF_6 непосредственно в ионный источник масс-спектрометра, работающего в режиме высокого вакуума.

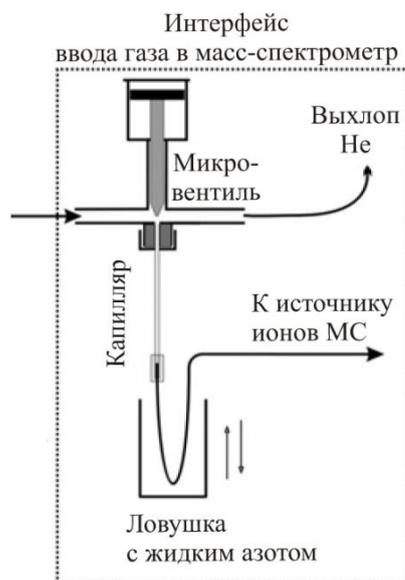


Рисунок 2.4 – Схема интерфейса напуска газа в масс-спектрометр (Ignatiev et al., 2018).

Трехпортовый микровентиль открывает и закрывает доступ газа-носителя из капиллярной колонки в источник ионов. При закрытом вентиле весь входящий поток газа-носителя вентилируется на атмосферу, доступ к источнику ионов перекрыт. При открытом вентиле входящий поток разделяется на два потока, один из которых продолжает вентилироваться на атмосферу, а другой по капилляру идёт в источник ионов. Скорость потоков контролируется с помощью встроенных в микровентиль капилляров. Через капилляр с внутренним диаметром 0.05 мм и длиной 8 см в источник ионов попадает только 0.3 мл/мин газа.

Введение анализируемого газа SF₆ в интерфейс производится в режиме деления потоков. Газ SF₆, поступающий по капилляру, вымораживают в ловушке при температуре жидкого азота. После вымораживания, микровентиль закрывают, при этом остатки гелия из ловушки откачиваются через ионный источник. По достижении высокого вакуума, ловушку размораживают. Размороженный SF₆ поступает в виде короткого импульса в ионизационную камеру масс-спектрометра.

Конструктивная особенность нашего интерфейса – это микровентиль с нулевым «мертвым» объёмом. Без такого вентиля интерфейс практически не отличался бы от обычного делителя потока открытого типа (Werner, Brand, 2001), который предназначен для ввода анализируемого газа в ионный источник только в потоке газа-носителя. Однако присутствие газа-носителя He в ионизационной камере осложняет измерение изотопных отношений в случае с SF₆ (Ono et al., 2006b). Наш интерфейс устраняет такие осложнения, что обуславливает его преимущество. Кроме того микровентиль с нулевым «мертвым» объёмом позволяет открывать и закрывать доступ газа-носителя в ионный источник без предварительного отключения ускоряющего напряжения, что является гарантией сохранения стабильных условий ионизации в ионизационной камере и, следовательно, сохранения одинаковых условий при измерении изотопных отношений в разных образцах.

2.1.3. Терморегулируемые криогенные ловушки для очистки SF₆

При измерении отношений малораспространённых изотопов ³³S и ³⁶S анализируемый газ SF₆ должен быть очищен от малейших примесей. Особенно трудно это достигается при работе с ультрамалым количеством SF₆. Эффективным методом очистки, в этом случае, является метод дифференциальной криогенной очистки с использованием проточных терморегулируемых ловушек (Velivetskaya et al., 2019). Терморегулируемая ловушка схематически изображена на рисунке 2.5. Внутри пластикового кожуха, открытого снизу и уплотнённого сверху, расположены термopара и U-образная петля из

стальной трубки (внешний диаметр 1.6 мм, длина 200 мм), на которую навита нагревательная спираль из нихромовой проволоки. Эта конструкция помещена в жидкий азот. При открытом вентиле (вентиль 1 на рисунке 2.5а) и выключенном нагревателе петля охлаждается до температуры жидкого азота. При закрытом вентиле и включенном нагревателе, давление паров N_2 внутри кожуха растет и вытесняет жидкий азот из кожуха, позволяя нагревателю достичь заданную температуру (рисунок 2.5б). Криогенная температура контролируется программируемым микропроцессорным контроллером (iTRON 16; Jumo GmbH, Germany). Контроллер этого типа включает в себя функцию скорости нагрева с регулируемыми градиентами ($^{\circ}C/мин$), что позволяет достичь нужную температуру без превышения заданного значения.

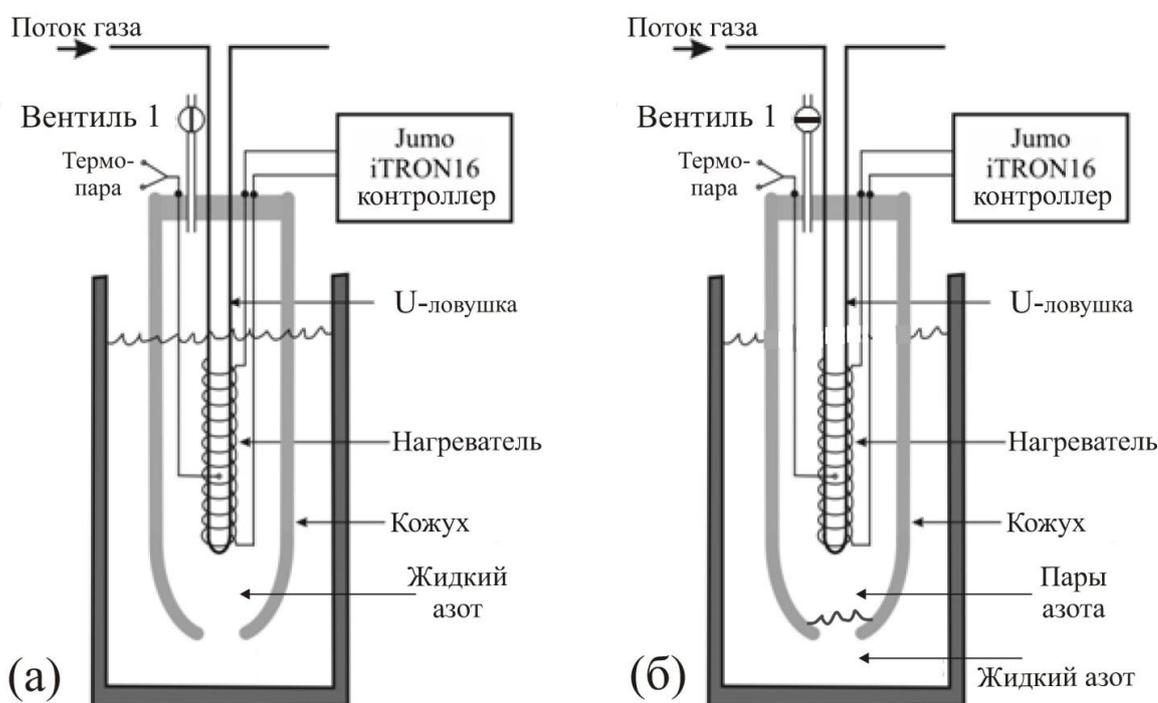


Рисунок 2.5 – Схематическое изображение проточной терморегулируемой ловушки. Слева (а) ловушка охлаждена до температуры жидкого азота при открытом вентиле 1 и выключенном нагревателе. Справа (б) ловушка прогрета до заданной температуры при закрытом вентиле 1 и включенном нагревателе. Рисунок модифицирован из работы (Velivetskaya et al., 2019).

Подобный тип криогенных ловушек известен и ранее был успешно применен в вакуумных системах, используемых для подготовки проб атмосферного CO_2 к изотопному анализу $\delta^{13}C$ (Vaughn et al., 2004; Velivetskaya et al., 2015). Однако нами обнаружено, что эффективность таких ловушек в случае проточных систем не удовлетворительна. Если криогенная ловушка продувается газом-носителем, эффективность улавливания SF_6 низкая (Velivetskaya et al., 2019). Часть газа SF_6 выносится из ловушки вместе с потоком

гелия даже при температуре жидкого азота, что приводит к фракционированию изотопов и искажению результатов измерения изотопного состава. Для устранения эффекта проскакивания SF_6 и улучшения эффективности работы ловушки в проточной системе, мы поместили медную проволоку внутрь U-образной петли на всю её длину. В ходе испытаний был установлен важный с практической точки зрения факт. Оказалось, что присутствие медной проволоки не только улучшило сорбционные свойства ловушки, но придало ей хроматографические свойства.

Использование этих специфических свойств значительно расширяет возможности криогенной ловушки для тонкой очистки SF_6 от примесей. Ниже продемонстрировано практическое применение хроматографических и криогенных свойств на примерах. На рисунке 20 представлен участок хроматограммы, регистрируемой на масс-спектрометре, который показывает в реальном времени выход соединений на массах m/z 127, 128, 129 и 131 с криогенной ловушки, поддерживаемой при постоянной температуре -130°C . Видно, что при этой температуре с ловушки выходит несколько компонентов: первый пик – это сигнал от SF_6 , за ним следуют сигналы на массе 131 от неизвестных компонентов. Такой эффект криогенного разделения можно наблюдать только при работе ловушки в проточном режиме, но не в условиях вакуума. В вакуумных условиях пики не разделяются, что приводит к ошибке при измерении изотопных отношений из-за вклада в сигнал на 131 массе.

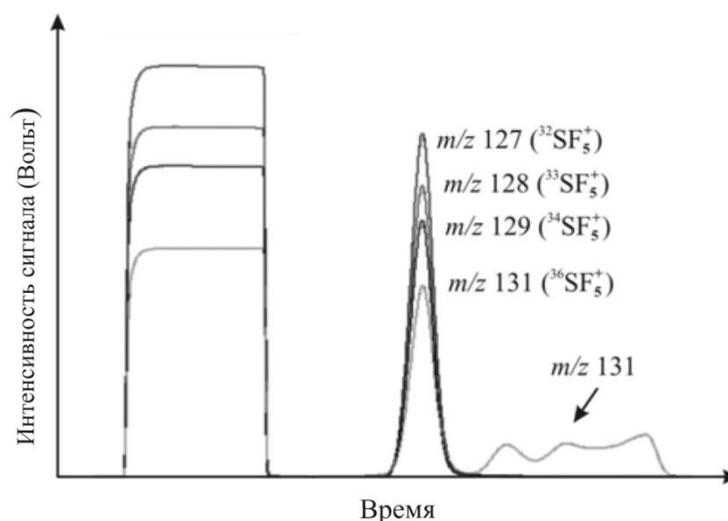


Рисунок 2.6 – Пример разделения продуктов фторирования, используя криогенную проточную ловушку при постоянной температуре -130°C . Первый пик квадратной формы – это сигнал стандартного газа SF_6 из двойной системы напуска масс-спектрометра. Второй и последующие пики – сигналы, регистрирующие выход газовых компонентов из криогенной ловушки. Пики m/z 127, 128, 129 и 131 регистрируют выход SF_6 , за ним следуют пики примесных компонентов с массой 131. Рисунок из работы (Velivetskaya et al., 2019).

Что касается идентификации компонентов с массой 131, то в некоторых работах (Rumble et al., 1993; Ono et al., 2006b) их связывают с появлением в процессах фторирования такого соединения как C_3F_6 , дающего в источнике ионов масс-спектрометра положительно заряженный ион $C_3F_5^+$ массой 131. Однако в нашем случае это не так, потому что C_3F_6 при $-130\text{ }^\circ\text{C}$ имеет намного более низкое давление пара, чем SF_6 , и, следовательно, должен выйти из ловушки при более высокой температуре.

Разделение продуктов фторирования с помощью криогенной проточной ловушки, используемой в режиме нагрева от $-196\text{ }^\circ\text{C}$ до $-50\text{ }^\circ\text{C}$, продемонстрировано на рисунке 2.7. При температуре $-180\text{ }^\circ\text{C}$ выходит пик, отвечающий 131 массе. При достижении температуры на ловушке $-130\text{ }^\circ\text{C}$ выходит SF_6 . При температуре $-70\text{ }^\circ\text{C}$ из ловушки выходит ещё один примесный компонент, заряженный ион которого даёт пик на массе 131. Примесь загрязнений, дающих пики на тех же массах, что и анализируемые, является источником ошибок, которые ухудшают точность анализов. В нашей системе криогенной очистки предусмотрены процедуры для отделения SF_6 от примесей.

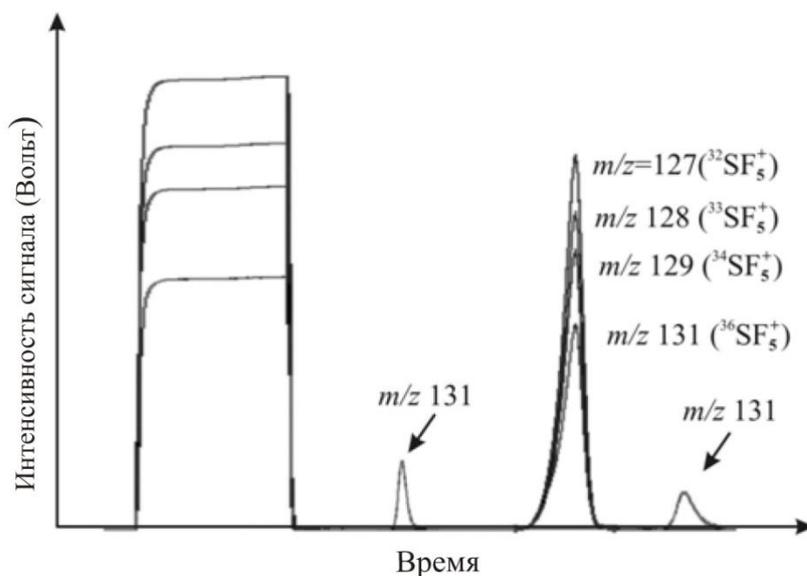


Рисунок 2.7 – Пример разделения продуктов фторирования на криогенной проточной ловушке, используемой в режиме нагрева. Пик квадратной формы – это сигнал стандартного газа SF_6 из двойной системы напуска масс-спектрометра, далее следуют пики, отвечающие выходу газовых компонентов из криогенной ловушки. Два небольших пика от примесных компонентов появляются при температуре на ловушке $-180\text{ }^\circ\text{C}$ и $-70\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Между ними пик, отвечающий SF_6 , который выходит из ловушки при $-130\text{ }^\circ\text{C}$. Интенсивность сигнала двух небольших пиков увеличена в 10 раз для лучшей визуализации. Рисунок из работы (Velivetskaya et al., 2019).

Следует принять во внимание, что использование хроматографической капиллярной колонки рогакак-Q и колонки с молекулярным ситом не обеспечивает полное отделение SF_6 от сопутствующих компонентов фторирования. Оптимальный результат достигается с применением терморегулируемых проточных криогенных ловушек.

2.1.4. Аналитическая процедура

Выполнение локального изотопного анализа серы в сульфидных образцах Фс-ЛА-ГХ/МС методом, условно можно разделить на четыре этапа: лазерная абляция и конвертирование серы образцов в форму SF_6 , очистка SF_6 от продуктов фторирования, криофокусировка очищенного SF_6 в системе напуска, измерение изотопных отношений серы на масс-спектрометре.

Для выполнения первого этапа многопортовые вентили переводят в положение, как показано на рисунке 2.2. На этом же рисунке показано направление и скорость потоков гелия в системе. Ловушка 1 охлаждена до температуры -160 °С, ловушки 2 и 3 до температуры жидкого азота.

Анализ начинается с абляции исследуемого образца под воздействием УФ фемтосекундного лазерного излучения. Генерируемые в этом процессе аэрозольные частицы сульфида выносятся потоком гелия из камеры в никелевый реактор. В реакторе частицы реагируют с BrF_5 и образовавшиеся продукты реакции транспортируются газом-носителем (поток 35 мл/мин) через ловушки 1 и 2. В ловушке 1 улавливаются продукты фторирования, способные конденсироваться при температуре -160 °С (BrF_5 , BrF_3 и Br_2), во второй ловушке при -196 °С улавливается SF_6 вместе с остатками примесных соединений, проскочивших ловушку 1. Эта процедура занимает около 90 секунд. Здесь необходимо особо подчеркнуть, что процесс фторирования реализован не в камере с образцами, а в отдельном реакторе. Это принципиально важный момент, на который стоит обратить внимание, поскольку в этом случае нет необходимости в такой операции, как предварительное фторирование камеры с образцами для минимизации бланка системы (Hu et al., 2003; Ono et al., 2006b). Это позволяет избежать многих осложнений и ограничений, связанных с эффектами частичного разложения некоторых сульфидов в процессе предварительного фторирования и эффектами перекрёстного загрязнения образцов.

После лазерной абляции производят очистку SF_6 от следовых примесных соединений, используя терморегулируемые ловушки. Для этого ловушку 2 соединяют с ловушкой 3 путём переключения вентиля V1. В этом положении через ловушки 2 и 3

проходит слабый поток гелия (4 мл/мин). Включают нагрев ловушки 2 до $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Через 85 секунд ловушка 2 достигнет заданной температуры, и поток гелия перегонит размороженный SF_6 в ловушку 3, охлаждённую до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. В этот момент мы изолируем ловушку 3, путём переключения вентиля V1 в исходное положение. Тем самым мы очищаем SF_6 от примесных соединений, которые, как было продемонстрировано выше на рисунке 20, выходят из ловушки 2 вслед за SF_6 при температуре $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее производится дополнительная очистка SF_6 , собранного в ловушке 3. Для этого включают нагрев ловушки 3 до температуры $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отслеживают в реальном времени выход примесных компонентов из криогенной ловушки 3 с помощью масс-спектрометра, как было продемонстрировано выше на рисунке 2.7. Приблизительно через 100 секунд после начала нагревания ловушки 3 слабый сигнал m/z 131 примесного компонента регистрируется на хроматограмме. Через 1 минуту выдувка примесного компонента закончена, и ловушку 3 соединяют с капиллярной колонкой путём поворота вентиля V2 и V3. Поток гелия (4 мл/мин) теперь следует из ловушки 3 в хроматографическую колонку и далее в интерфейс напуска газа в масс-спектрометр. Затем включают нагрев ловушки 3. Размороженный SF_6 перемещается потоком гелия в колонку. Примерно за 10 секунд до выхода SF_6 из колонки, ловушку 4 охлаждают до температуры жидкого азота для криофокусировки SF_6 перед напуском в масс-спектрометр. Чтобы ввести SF_6 в масс-спектрометр, микровентиль закрывают для остановки потока гелия в масс-спектрометр. Остаточный гелий скачивают из ловушки 4 через ионный источник масс-спектрометра в течении ~ 15 с. По достижении высоковакуумных условий в ионном источнике, с ловушки 4 снимают сосуд с жидким азотом, и размороженный SF_6 входит в источник одним коротким импульсом. На этом система может быть возвращена в исходное положение для проведения очередного анализа. Весь цикл операций занимает около 15 минут.

Измерения изотопного состава проведены под управлением программы Isodat Acquisition, входящей в состав программного обеспечения ISODAT NT для масс-спектрометра MAT-253.

На рисунке 2.8 показана типичная хроматограмма последовательности измерений. В течение записи лабораторный стандарт SF_6 напускают в автоматическом режиме, используя двойную систему напуска масс-спектрометра: четыре импульса перед регистрацией пика образца и три импульса после, как показано на рисунке 2.8. За пик референса принимается второй пик. Введение в несколько стандартных пиков сделано для того, чтобы можно было количественно определить возможные случайные отклонения, возникающие в одном цикле измерения. Используемый в качестве стандарта

лабораторный газ SF₆ был откалиброван по международным стандартам IAEA-S-1 , IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-123.

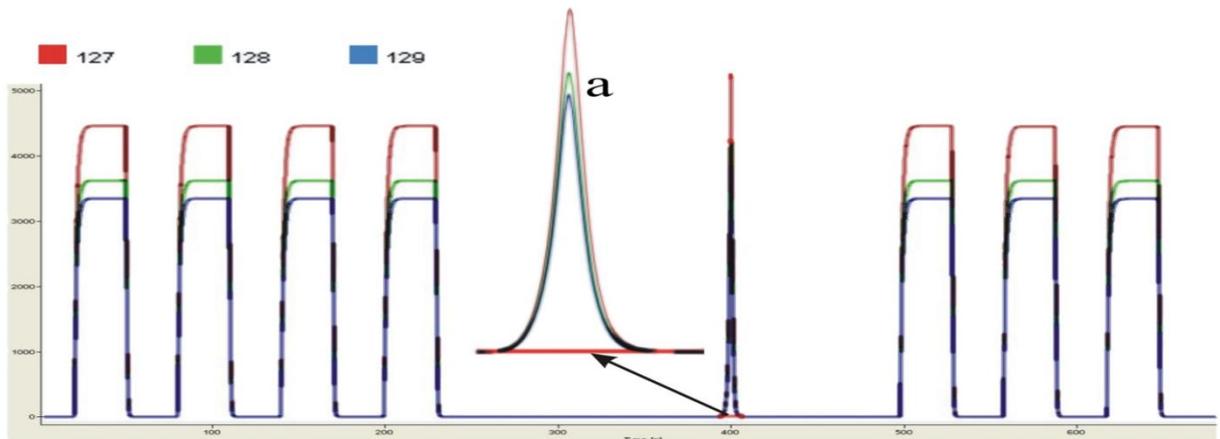


Рисунок 2.8 – Пример хроматограммы, показывающей запись сигналов стандартных пиков (пики с плоской вершиной) и сигнала образца (пик с острой вершиной). а – увеличенный пик сигнала измеряемого образца. Рисунок из работы (Ignatiev et al., 2018).

2.1.5. Подготовка стандартных и анализируемых образцов

Международные стандарты сульфида серебра IAEA-S-1 , IAEA-S-2 и IAEA-S-3 были запрессованы в индивидуальные капсулы. Капсулы изготовлены из нержавеющей стали, внутренний диаметр 2 мм и глубина 1 мм. Для анализа образцов изготавливали аншлифы толщиной 1-5 мм. Анализируемые образцы помещали в камеру вместе со стандартными образцами.

2.1.6. Факторы, влияющие на точность измерения величин $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$ и определения $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$

Точность масс-спектрометрического измерения изотопных отношений непосредственно зависит от количества анализируемого газа. В соответствии со статистикой Пуассона для случайных, независимых событий в физических измерениях было показано, что теоретическая точность измерения ионного тока ограничена количеством ионов, регистрируемых приемником ионов масс-спектрометра (Merritt, Hayes, 1994). Погрешность измерения (стандартное отклонение σ) удовлетворяет равенству $1\sigma = 1/\sqrt{N}$, где N - число ионов, зарегистрированных приёмником ионов.

Теоретически возможный минимум газа SF₆, который необходим для измерения $\delta^{33}\text{S}$ с точностью 0.05‰ находим из следующего выражения (Merritt, Hayes, 1994):

$\sigma_{(\delta^{33}\text{S})}^2 = 2 \times 10^6 \times (1 + R)^2 / (N \times R \times E)$, где N – количество зарегистрированных ионов SF_5^+ ; R – изотопное отношение $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, равное 0.0079 в IAEA-S-1 (Ding et al., 2001); E – параметр масс-спектрометра, характеризующий эффективность ионизации (SF_5^+ ионов/ SF_6 молекул). Для масс-спектрометра, использованного в данной работе, измеренный параметр E имел значение 1/850. В этом случае нам необходимо, как минимум, $8.74\text{E}+13$ молекул SF_6 , что соответствует ~ 0.15 наномоль SF_6 . Однако в реальных условиях имеется ряд источников ошибок, которые не учтены в вышеприведённом выражении, но которые приводят к возрастанию погрешности измерения изотопного состава. К ним относятся – нестабильность ионного тока, эффекты изобарных наложений, размывание ионных пиков, бланк и др.

В данной работе на практике была сделана оценка погрешностей σ для $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в зависимости от количества SF_6 . Для этого была собрана установка, позволяющая вводить дозируемое количество стандартного газа SF_6 непосредственно в источник ионов, используя наш интерфейс напуска газа в масс-спектрометр (рисунок 2.9). Количество SF_6 в разовой дозе зависело от объёма дозатора и степени разбавления газа SF_6 гелием в смешительном резервуаре.

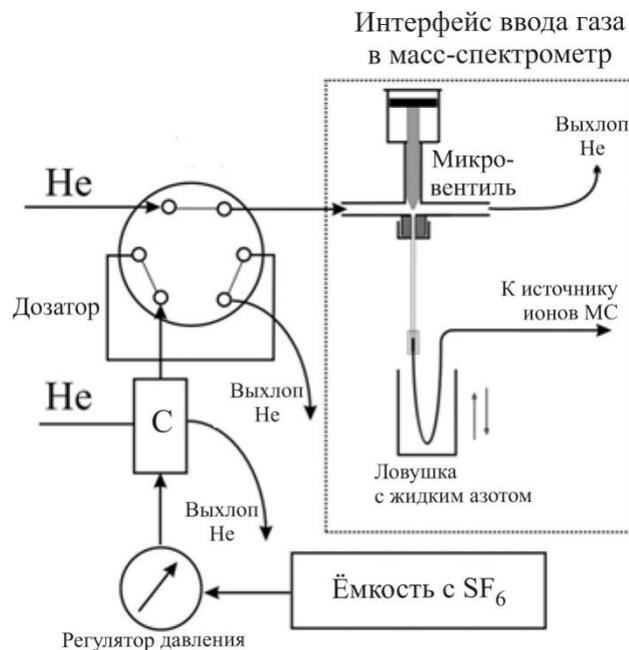


Рисунок 2.9 – Принципиальная схема системы, используемой для ввода стандартного газа SF_6 непосредственно в источник ионов масс-спектрометра с помощью разработанного интерфейса. Обозначения на рисунке: He – гелий, С – смешительный резервуар для газов He и SF_6 . Рисунок модифицирован из работы (Ignatiev et al., 2018).

Процедура дозирования состоит в следующем. Потоки He и стандартного газа SF₆ подаются в смесительный резервуар, на выходе из которого поток газовой смеси He+SF₆ подаётся в дозатор (стальная трубка с калиброванным внутренним объёмом), установленный на многопортовом вентиле (рисунок 2.9). Поворотом вентилей дозатор соединяют с интерфейсом, где SF₆, поступающий с потоком гелия через капилляр, вымораживается в ловушке при температуре -196 °С. Перед тем как напустить SF₆ из ловушки в источник ионов, микровентиль закрывают, откачивают остатки гелия из ловушки через источник ионов и размораживают ловушку. Размороженный SF₆ поступает в источник ионов в виде короткого импульса.

Для оценки количества, поступившего SF₆ в источник ионов, было применено следующее соотношение: $N = S \times 10^9 / (N_A \times e \times R_{\Omega} \times E \times F)$, где N – количество газа в наномолях, S – площадь пика ³²SF₅⁺, N_A – константа Авогадро (6.02×10²³ молекул/моль), e – элементарный электрический заряд (1.602×10⁻¹⁹), R_Ω – сопротивление резистора на усилителе (3×10⁸ Ом), F – доля образца, которая поступает в источник через интерфейс (~ 0.12) и E – эффективность ионизации (SF₅⁺ ионов/SF₆ молекул).

В таблице 2.1 приведены данные о количестве напускаемого газа SF₆ в источник ионов масс-спектрометра и соответствующие им погрешности измерений величин δ³⁴S, δ³³S и Δ³³S. Эти же данные представлены на рисунке 2.10 в сравнении с теоретическими расчетами по формуле $\sigma(\delta^{34}\text{S}) = 0.024 / (N_{\text{наномоль}})^{0.5}$.

Таблица 2.1. Количество измеряемого газа SF₆ и стандартное отклонение (1σ) измеряемых величин δ³³S, δ³⁴S и Δ³³S

N	SF ₆ (нмоль)	Площадь пика (Вс)	σ(δ ³³ S) (‰)	σ(δ ³⁴ S) (‰)	σ(Δ ³³ S) (‰)
10	0.9	3.5	0.043	0.048	0.043
10	1.2	5.1	0.037	0.037	0.031
12	1.9	7.8	0.026	0.027	0.027
10	2.3	9.3	0.029	0.029	0.025
10	2.7	11.0	0.023	0.026	0.020
10	3.6	14.7	0.020	0.020	0.020
10	4.8	19.7	0.015	0.021	0.015
10	6.6	27.0	0.014	0.018	0.010
10	9.2	37.7	0.013	0.015	0.008

N – количество измерений

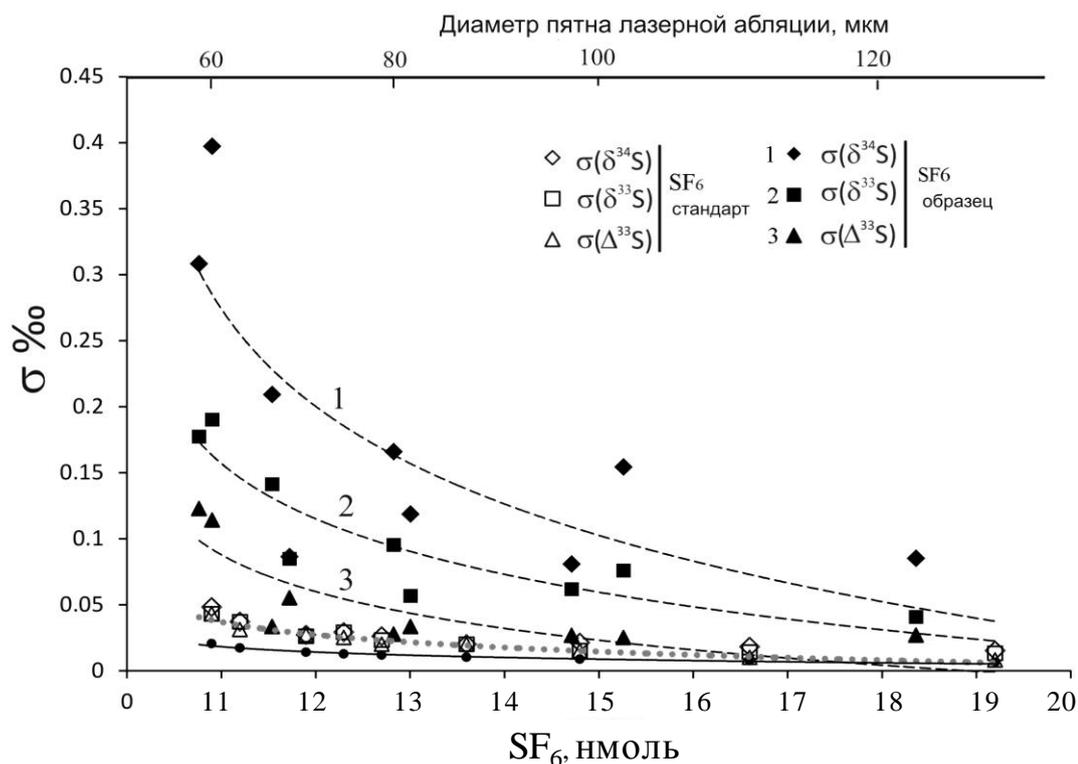


Рисунок 2.10 – График, иллюстрирующий зависимость ошибки измерения (σ) изотопного состава серы в образце от количества анализируемого газа SF_6 . Обозначения: σ – стандартное отклонение измеряемых величин $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в стандартном газе SF_6 и в образце; 1 – линия тренда изменения σ для $\delta^{34}\text{S}$ в образце; 2 – линия тренда изменения σ для $\delta^{33}\text{S}$ в образце; 3 – линия тренда изменения σ для $\Delta^{33}\text{S}$ в образце. Рисунок модифицирован из работы (Ignatiev et al., 2018).

Экспериментально полученные данные аппроксимированы уравнением со степенной зависимостью: $\sigma(\delta^{34}\text{S}) \approx 0.04/(N_{\text{наномоль}})^{0.5}$. С уменьшением количества SF_6 , напускаемого в масс-спектрометр, возрастает погрешность измерений. Погрешности экспериментальных измерений, как и ожидалось, оказались больше по сравнению с теоретически рассчитанными по методу (Merritt, Hayes, 1994). Фактически выходит, что величину $\Delta^{33}\text{S}$ можно определить с точностью $\leq 0.025\%$, если количество $\text{SF}_6 \geq 2.5$ наномоль.

Полученная на опыте зависимость погрешности измерений $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ от количества SF_6 даёт, в свою очередь, представление о том, какое количество абляционного материала необходимо для выполнения изотопных анализов с требуемой точностью. Так, например, SF_6 в количестве 2.5 наномоль можно получить при фторировании частиц пирита, общим объёмом около $3 \times 10^{-8} \text{ см}^3$, что соответствует лазерному кратеру размером 40 мкм в диаметре и 20 мкм в глубину. Этот расчёт верен при условии, что все частицы, удалённые из кратера, переносятся потоком гелия в реактор. В реальности, однако, частицы аэрозоля частично осаждаются внутри камеры,

что приводит к потере количества анализируемого материала. Было найдено, что фторированию подвергалось около 20% абляционного материала, остальные 80% оставались в камере. Поэтому для получения SF_6 в количестве ~ 2.5 наномоль, необходимо произвести лазерный кратер размером ~ 80 мкм в диаметре и ~ 40 мкм в глубину.

На рисунке 2.10 продемонстрирована погрешность измерения $\delta^{34}S$, $\delta^{33}S$ и $\Delta^{33}S$ в зависимости от количества SF_6 , произведённого из пирита Фс-ЛА-ГХ/МС методом. Погрешность этих измерений больше, чем для лабораторного эталонного газа при одинаковых количествах SF_6 , напускаемого в масс-спектрометр. Этот факт говорит о том, что основные источники ошибок не связаны с системой напуска газа SF_6 в масс-спектрометр. Было показано, что они так же не связаны с процессами абляции, процессами транспортировки абляционного вещества из камеры в реактор и процессами фторирования (Ignatiev et al., 2018), но могут быть ассоциированы с неизбежным фракционированием изотопов при криогенной и хроматографической очистке SF_6 (Ono et al., 2006b; Ueno et al., 2015). С уменьшением размера образца, погрешности возрастают по степенной зависимости.

Из экспериментально установленных зависимостей (рисунок 2.10) следует, что погрешность, связанная с размером образца, будет превышать значения 0.1 ‰ (1σ) для $\delta^{33}S$ и значение 0.03 ‰ (1σ) для $\Delta^{33}S$, если размер лазерного кратера в пирите меньше, чем ~ 80 мкм в диаметре и ~ 40 мкм в глубину. Поэтому размер лазерного кратера 80x40 является наиболее оптимальным размером для исследования масс-независимых эффектов в сульфидах Фс-ЛА-ГХ/МС методом с высокой точностью.

2.1.7. Параметры лазерной абляции

Длительность лазерного импульса является важным параметром, который влияет на рассеивание тепла в образце и, как следствие, может приводить к фракционированию изотопов в процессе воздействия лазерного излучения на вещество (Shaheen et al., 2012). В реализации нашего метода была применена лазерная система, генерирующая импульсы длительностью 270 фемтосекунд на длине волны 257 нм.

Применение фемтосекундного лазера для абляции позволило избежать ряда ошибок, которые связаны с лазерно-индуцированным изотопным фракционированием, возникающим в процессе воздействия наносекундных лазерных импульсов на сульфидные минералы. Так, воздействие УФ эксимерного или неодимового лазера с длиной импульса ~ 5 наносекунд сопровождается частичным плавлением, кипением и испарением образца, что уменьшает точность изотопного анализа (Shaheen et al., 2012).

При абляции пирита с использованием 193 нм ArF эксимерного наносекундного лазера зафиксировано изотопное фракционирование $\delta^{34}\text{S}$ до 2‰ за счет разделения аблированных частиц во время процесса абляции на две фазы с разными значениями $\delta^{34}\text{S}$ (Zhu et al., 2017). Эффект нагрева стенок лазерного кратера в значительной степени уменьшается при воздействии на образцы фемтосекундных лазерных импульсов. Длительность таких импульсов значительно короче электрон-фононной релаксации и, следовательно, передача энергии от электрона к решетке происходит после окончания лазерного импульса. Это устраняет эффект нагрева стенок лазерного кратера и позволяет избежать многократного взаимодействия продуктов абляции с лазерным излучением, которое наблюдается в наносекундной лазерной абляции (Chichkov et al., 1996; Fu et al., 2017). Такой эффект «нетепловой» абляции кардинально снижает лазерно-индуцированное изотопное фракционирование.

В данной работе были экспериментально определены оптимальные параметры и режимы воздействия импульсов фемтосекундной длительности при абляции сульфидных минералов. Результаты экспериментов подробно изложены в работе (Ignatiev et al., 2018). Наибольшая эффективность лазерной абляции была достигнута при следующих параметрах: энергия в импульсе – 1300 милливольт, частота повторения импульсов – 100 Гц, поверхностная плотность энергии порядка 1- 2 Дж/см², размер лазерного пятна ~80 мкм в диаметре.

В зависимости от содержания серы в образцах применялось разное количество импульсов для абляции. Для аблирования пирита и халькопирита применяли 500 импульсов, для галенита и сфалерита – 750 импульсов, для сульфида серебра (Ag_2S) – 1000 импульсов. Тем самым были обеспечены примерно равные по интенсивности пики от разных образцов, а также обеспечено соблюдение принципа идентичности при измерении изотопного состава (Werner, Brand, 2001).

2.1.8. Параметры фторирования

Очевидно, что в процессе фторирования нано- и микрочастиц сульфидных минералов в проточном реакторе может происходить фракционирование изотопов в результате неполного преобразования серы образцов в форму SF_6 . Это один из наиболее серьёзных и ответственных моментов в нашем Фс-ЛА-ГХ/МС методе. Условия, которые обеспечивают полное и эффективное фторирование частиц во время их транспортировки потоком гелия через реактор, были определены в данной работе экспериментально. Были

получены данные о зависимости изотопного состава серы от температуры фторирования, от скорости потока гелия и от содержания BrF_5 в потоке гелия.

Было найдено (Ignatiev et al., 2018), что в температурном диапазоне от 300 °C до 400 °C, скорости потока гелия через реактор $\sim 35 \text{ см}^3/\text{мин}$ и скорости натекания газовой смеси $\text{He}+\text{BrF}_5$ в реактор $\sim 0.01 \text{ см}^3/\text{мин}$ достигается полное фторирование образцов сульфидов Ag_2S , PbS , PbS_2 , PbS и ZnS . Воспроизводимость значений $\delta^{34}\text{S}$ для гомогенных сульфидов была $\leq \pm 0.15\%$.

При температуре реактора выше 450 °C или ниже 300 °C наблюдалось снижение количества SF_6 и уменьшение точности анализа $\delta^{34}\text{S}$. При скорости потока гелия через реактор меньше чем $25 \text{ см}^3/\text{мин}$ снижалась эффективность выноса частиц из абляционной камеры, и, вместе с тем наблюдался тренд в сторону уменьшения значений $\delta^{34}\text{S}$. При скорости потока гелия через реактор больше чем $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ наблюдался тренд в сторону увеличения значений $\delta^{34}\text{S}$, что, вероятнее всего, обусловлено неполным вымораживанием SF_6 в криогенной ловушке в результате выноса SF_6 достаточно сильным потоком гелия. Изменение скорости натекания газовой смеси $\text{He}+\text{BrF}_5$ в реактор в пределах от $\sim 0.005 \text{ см}^3/\text{мин}$ до $0.05 \text{ см}^3/\text{мин}$ не влияло ни на количество SF_6 , ни на воспроизводимость значений $\delta^{34}\text{S}$. Поэтому за оптимальные параметры выноса частиц из реактора и их фторирования приняты значения: $35 \text{ см}^3/\text{мин}$ для потока гелия через абляционную камеру и реактор, $\sim 0.01 \text{ см}^3/\text{мин}$ для натекания газовой смеси $\text{He}+\text{BrF}_5$ в реактор, 350 °C для температуры фторирования.

2.1.9. Точность метода для анализа нанокolicеств SF_6

Точность и воспроизводимость результатов измерения величин $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ была установлена при использовании образцов лабораторного стандарта (пирит), международных стандартов сульфида серебра (IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3) и сфалерита (NBS-123), а так же образцов пирита из архейских пород с ожидаемым сигналом масс-независимого фракционирования изотопов серы.

Изотопный состав серы $\delta^{34}\text{S}$ в лабораторных стандартных образцах пирита, обозначенных как Py-st , $\text{Py-Vit}(-)$ и $\text{Py-Vit}(+)$, был определён нами ранее, используя как классический метод, так и лазерный метод конвертирования серы образцов в форму SO_2 или SF_6 . Для Py-st было принято значение $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} = 3.41\%$, для $\text{Py-Vit}(-)$ значение $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} = -10.4\%$ и для $\text{Py-Vit}(+)$ значение $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} = 11.1\%$.

Образцы лабораторных стандартов периодически анализировали с помощью нового Фс-ЛИА-ГХ/МС метода. Анализы были выполнены в стандартном режиме лазерной абляции, то есть пространственное разрешение порядка 80 мкм и объём анализируемого газа SF₆~12-13 нмоль. Результаты анализов, полученные за период с марта 2018 г. по апрель 2019 г. суммированы в таблице 2.2 и продемонстрированы на рисунке 2.11.

Таблица 2.2. Результаты измерения изотопного состава серы $\delta^{34}\text{S}$ и величины изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в образцах пирита и стандартах IAEA. Таблица из работы (Velivetskaya et al., 2019)

Образец	N	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)
Py-st	93	3.41 ± 0.27	0.00 ± 0.03	0.00 ± 0.27
Py-Vit(-)	12	-10.42 ± 0.14	0.03 ± 0.03	-0.13 ± 0.28
Py-Vit(+)	14	11.06 ± 0.19	0.00 ± 0.03	0.14 ± 0.36
IAEA-S-1	22	-0.33 ± 0.14	0.06 ± 0.02	-0.77 ± 0.22
IAEA-S-2	13	21.61 ± 0.14	-0.01 ± 0.04	-0.29 ± 0.28
IAEA-S-3	14	-32.86 ± 0.16	0.04 ± 0.03	-0.80 ± 0.21

N – количество повторных анализов

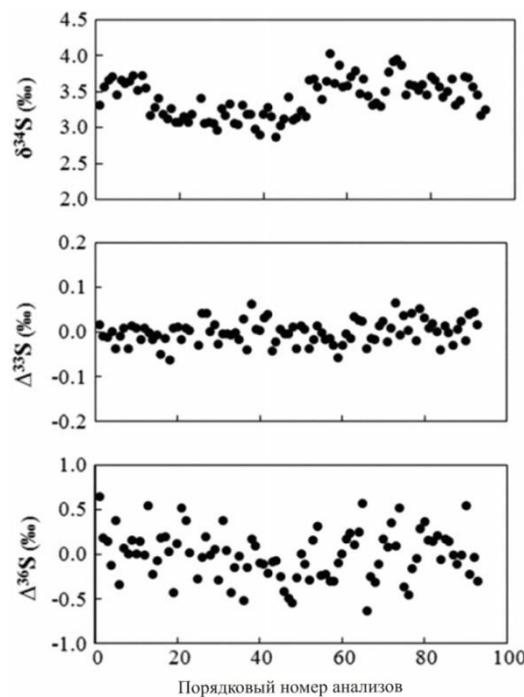


Рисунок 2.11 – Графики демонстрируют результаты измерения $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в лабораторном стандарте – пирит (Py-st), полученные Фс-ЛИА-ГХ/МС методом за длительный период (более одного года) (Velivetskaya et al., 2019).

Средние значения $\delta^{34}\text{S}$ для лабораторных стандартов хорошо согласуются с принятыми ранее значениями, что свидетельствует об отсутствии источников систематических ошибок в разработанном нами Фс-ЛА-ГХ/МС методе. Отсутствие значимых дрейфов для значений $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ за длительный период времени (рисунок 2.11) свидетельствует о надёжности Фс-ЛА-ГХ/МС метода. Воспроизводимость величин $\Delta^{33}\text{S}(\pm 0.03)$ и $\Delta^{36}\text{S}(\pm 0.27)$ превосходит таковую, полученную методом лазерной абляции (Ono et al., 2006b) с применением эксимерного CO_2 лазера и измерением изотопных отношений серы на масс-спектрометре в присутствии гелия $\Delta^{33}\text{S}(\pm 0.1)$ и $\Delta^{36}\text{S}(\pm 0.5)$. Значимость этого достижения усиливает тот факт, что количество SF_6 , анализируемого нашим методом ($\sim 12\text{--}13$ нмоль SF_6 от лазерного кратера диаметром 80 мкм и глубиной 40 мкм), почти на порядок меньше, чем для метода Оно с соавтрами (Ono et al., 2006b), где необходимо иметь ~ 176 нмоль SF_6 от лазерного кратера диаметром 150 мкм и глубиной 150 мкм.

Результаты тестирования Фс-ЛА-ГХ/МС метода на международных стандартах IAEA-S-1, IAEA-S-2 и IAEA-S-3 также приведены в таблице 2.2. Полученные нами данные для величин $\delta^{34}\text{S}$ согласуются со значениями, принятыми международным агентством по атомной энергии МАГАТЭ (International Atomic Energy Agency, сокр. IAEA), IAEA-S-1 $\equiv -0.30\text{‰}$, IAEA-S-2 $= +22.7 \pm 0.2\text{‰}$ и IAEA-S-3 $= -32.3 \pm 0.2\text{‰}$.

Поскольку стандарты IAEA-S-1, IAEA-S-2 и IAEA-S-3 не были сертифицированы ни для значений $\delta^{33}\text{S}$, ни для значений $\delta^{36}\text{S}$, то единственно, что мы можем сделать, так это сравнить наши значения $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ с данными, полученными в других лабораториях.

IAEA-S-1: значение $\Delta^{33}\text{S}=0.06\text{‰}$, полученное в данной работе, согласуются со значением 0.06‰ , опубликованным в работе (Ono et al., 2006b), 0.04‰ из работы (Hu et al., 2003) и 0.039‰ (Oduro et al., 2011b), но слегка ниже, чем 0.082‰ (Au Yang et al., 2016), 0.078‰ (Farquhar, Wing, 2005), 0.107‰ (Labidi et al., 2012), 0.094‰ (Shen et al., 2009), 0.1‰ (Ding et al., 2001).

IAEA-S-1: полученное значение $\Delta^{36}\text{S} = -0.77\text{‰}$ в целом согласуется с опубликованными данными -0.693‰ (Au Yang et al., 2016), -0.803‰ (Ono et al., 2007), -0.61‰ (Farquhar, Wing, 2005), -0.8‰ (Labidi et al., 2012), -0.8‰ (Ding et al., 2001), -0.69‰ (Shen et al., 2009), однако меньше чем 0.23‰ , полученное в работе (Oduro et al., 2011b).

IAEA-S-2: значение $\Delta^{33}\text{S} = -0.01\text{‰}$, полученное в данной работе, лежит в пределах опубликованных в литературе значений 0.014‰ (Ono et al., 2006a), 0.023‰ (Farquhar, Wing, 2005) и -0.06‰ (Hu et al., 2003), но не согласуется с данными 0.099‰ (Oduro et al., 2011b).

IAEA-S-2: значение $\Delta^{36}\text{S} = -0.29\text{‰}$, полученное в данной работе, согласуется с данными -0.2‰ (Ono et al., 2006b), показывает небольшое обеднение тяжёлым изотопом в

сравнении и 0.06‰ (Ono et al., 2006a) и 0.88‰ (Oduro et al., 2011b), но обогащение по сравнению с -0.37‰ (Farquhar, Wing, 2005).

IAEA-S-3: полученное значение $\Delta^{33}\text{S} = 0.04\text{‰}$ сравнимо с данными 0.065‰ (Au Yang et al., 2016), 0.057‰ (Farquhar, Wing, 2005), 0.048‰ (Ono et al., 2006a), но меньше по сравнению с 0.072‰ (Oduro et al., 2011b).

IAEA-S-3: полученное значение $\Delta^{36}\text{S} = -0.80\text{‰}$ находится в промежутке опубликованных данных -1.40‰, -0.99‰ (Ono et al., 2006a), -0.76‰ (Au Yang et al., 2016), -0.42‰ (Farquhar, Wing, 2005), 0.45‰ (Ono et al., 2006b) и 1.31‰ (Oduro et al., 2011b).

В целом, сравнение значений $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$, опубликованных для международных стандартов IAEA-S-1, IAEA-S-2 и IAEA-S-3 в предыдущих работах, показывает, что данные принадлежат диапазону, установленных ранее значений. Это доказывает, что разработанный метод даёт правильные и надёжные результаты при исследовании мультиизотопного состава серы в образцах SF_6 на шкале наномолей.

На рисунке 2.12 продемонстрированы лазерные кратеры в образцах индивидуальных зёрен сфалерита международного стандарта NBS-123. Поверхность зёрен не отполирована, хорошо виден рельеф. Результаты определения $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в отдельных зёрнах NBS-123 представлены в таблице 2.3.

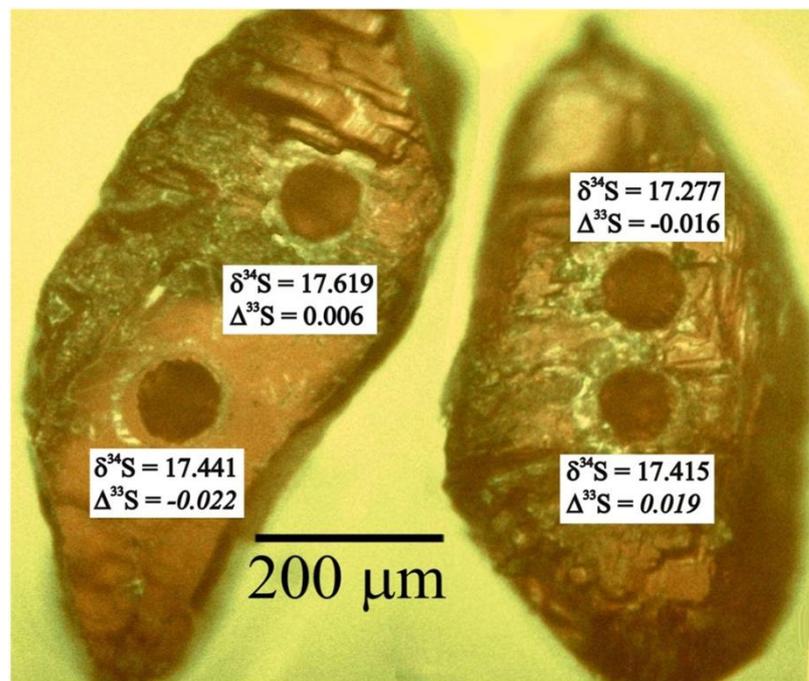


Рисунок 2.12 – Фото отдельных зёрен сфалерита NBS-123. Показаны места лазерной абляции для проведения изотопных анализов методом Фс-ЛА-ГХ/МС (Ignatiev et al., 2018).

Таблица 2.3. Результаты изотопных анализов $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в индивидуальных зёрнах сфалерита международного стандарта NBS-123.

№ анализа	$\delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)
1*	8.77	17.16	-0.03
2*	8.99	17.51	0.012
3*	8.94	17.37	0.025
4	8.83	17.21	0.002
5	8.86	17.37	-0.047
6	8.84	17.24	-0.003
7	9.06	17.63	0.02
8	8.89	17.45	-0.052
9	8.85	17.29	-0.016
10*	8.92	17.44	-0.022
11*	9.04	17.62	0.006
12	8.97	17.40	0.044
13	9.01	17.48	0.047
14	9.01	17.52	0.028
15	8.96	17.41	0.034
16	8.74	17.02	0.014
17	8.85	17.18	0.037
Среднее	8.91	17.37	0.006
SD(1σ)	±0.10	±0.17	±0.03
1	8.81	17.14	0.017
2*	8.96	17.42	0.022
3*	8.93	17.44	-0.013
4*	8.89	17.26	0.044
5*	8.96	17.44	0.017
6	8.91	17.36	0.003
7	8.97	17.58	-0.048
8*	8.85	17.28	-0.016
9*	8.95	17.42	0.019
10	8.95	17.41	0.027
11	8.74	17.11	-0.037
12	8.89	17.38	-0.025
13	8.97	17.57	-0.038
14	8.82	17.23	-0.019
15	8.95	17.45	-0.004
Среднее	8.91	17.37	-0.003
SD(1σ)	±0.07	±0.14	±0.027

* - отмечены результаты, полученные в одном и том же зерне сфалерита

По результатам 32-х анализов в 25-и отдельных зёрнах сфалерита NBS-123 получены усреднённые значения $\delta^{34}\text{S}=17.37 \pm 0.15\text{‰}$, $\delta^{33}\text{S}= 8.91 \pm 0.08\text{‰}$ и $\Delta^{33}\text{S}=0.003 \pm 0.029\text{‰}$, что практически идентично результатам, опубликованным в работах (Zhang, Ding, 1989; Bühn et al., 2012; Pribil et al., 2015). Кроме того выяснилось, что на результаты анализов не оказывают влияние ни рельеф зёрен, ни ориентация кристаллов относительно лазерного луча. Этот факт обуславливает преимущество метода, разработанного в данной работе, перед методом масс-спектрометрии вторичных ионов, для которого указанные выше факторы существенно осложняют получение правильных и надёжных результатов изотопного анализа (Kita et al., 2009; Kozdon et al., 2010).

Таким образом, результаты тестирования метода Фс-ЛА-ГХ/МС на лабораторных и международных стандартных образцах доказывают, что метод Фс-ЛА-ГХ/МС позволяет производить высокоточные измерения отношений изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S в нано- и микрообразцах.

Не менее важным с точки зрения достоверности определения величин $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ является вопрос о влиянии матричного эффекта при использовании метода Фс-ЛА-ГХ/МС. Этот вопрос заслуживает рассмотрения в связи с возможностью применения метода для исследования образцов, представляющих сульфиды в виде рассеянной мелкодисперсной вкрапленности во вмещающей породе. Анализ таких образцов может представлять потенциальную проблему, связанную с потерей точности и воспроизводимости, поскольку при аблировании мелких сульфидов одновременно задействуется окружающая порода, и, как результат, продукты абляции будут представлять собой смесь частиц сульфида и вмещающей породы.

Вопрос о матричном эффекте был рассмотрен на примере мезоархейских осадочных пород с вкрапленностью пирита (Velivetskaya et al., 2019). Для получения данных о наличии или отсутствии влияния матрицы на результаты измерения $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$, было проведено достаточно большое число анализов одного и того же зерна пирита, при этом анализировали как чистый пирит, так и смесь пирита с вмещающей породой. Содержание пирита в аблированной массе варьировали, соответственно, от 100% до ~44%. Установлено, что результаты измерения $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ не зависят от соотношения между массовым выходом аблированных частиц пирита и породы. Данный факт доказывает отсутствие матричного эффекта в методе Фс-ЛА-ГХ/МС.

2.2. Измерение изотопного состава кислорода $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ и $\Delta^{17}\text{O}$ в исследуемых экспериментальных образцах

В данной работе для решения поставленных задач необходимо было измерять соотношение изотопов $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в микрообразцах молекулярного кислорода O_2 . Сам метод получения экспериментальных образцов O_2 описан в главе 3 данной работы, а способ измерения изотопных отношений кислорода в образцах изложен ниже.

Измерение изотопных отношений в молекулярном кислороде проведено на масс-спектрометре Thermo Finnigan MAT 253, работающего в режиме непрерывного потока гелия. Масс-спектрометр укомплектован коллекторной системой, позволяющей проводить одновременное измерение ионных токов на массах 32 ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$), 33 ($^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$) и 34 ($^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$) в трёхлучевом режиме под управлением программы Isodat Acquisition, входящей в состав программного обеспечения ISODAT NT для масс-спектрометра MAT-253. Измерения изотопных отношений кислорода проводились относительно лабораторного стандартного газа O_2 .

Отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в лабораторном стандарте было откалибровано, относительно международного стандарта NBS-28 (кварц), рекомендованного (Valley et al., 1995) стандарта UWG-2 (гранат), и относительно газового стандарта O_2 , калибровка которого была проведена в ведущей лаборатории Е.Баркана (E. Barkan) в Институте наук о Земле Еврейского университета в Иерусалиме (the Institute of Earth Sciences, The Hebrew University of Jerusalem). Молекулярный кислород из минералов UWG-2 и NBS-28 извлекался с использованием разработанного в нашей лаборатории лазерного метода фторирования силикатов и окислов.

Отношение $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ в лабораторном стандарте было определено, исходя из предпосылки, что значения величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{17}\text{O}$ стандартов NBS-28 и UWG-2 лежат на линии масс-зависимого фракционирования изотопов кислорода в земных образцах, наклон которой равен $\lambda=0.526$. Это значение было определено путем межлабораторного сравнения серии анализов для гранатов (Rumble et al. 2007). В результате калибровок были приняты следующие значения для лабораторного стандартного газа O_2 :

$$\delta^{18}\text{O} = +27.82 \pm 0.11\text{‰}, \delta^{17}\text{O} = +14.14 \pm 0.07\text{‰} \text{ и } \Delta^{17}\text{O} = -0.36 \pm 0.07\text{‰}.$$

Достоверность калибровки лабораторного стандарта дополнительно подтверждено путём сравнения результатов измерения изотопного состава кислорода в образцах метеорита «Челябинск», полученных в нашей лаборатории $\delta^{18}\text{O} = +4.95 \pm 0.09\text{‰}$, $\delta^{17}\text{O} = +1.24 \pm 0.04\text{‰}$ и $\Delta^{17}\text{O} = +1.24 \pm 0.04\text{‰}$ (Ханчук и др., 2013) и в лаборатории британского

Открытого Университета (Pillinger et al., 2013). Полученные изотопные данные находятся в полном согласии между собой.

В данной работе все полученные изотопные результаты по кислороду представлены в общепринятой форме, согласно (Coplen, 2011): $\delta = (R_{\text{обр}}/R_{\text{ст}}) - 1$, где $R_{\text{обр}}$ и $R_{\text{ст}}$ – изотопные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ или $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ в образце и стандарте, соответственно. Изотопные данные выражены в промилле и приведены относительно международного стандарта Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW).

Величина масс-независимого фракционирования изотопов кислорода $\Delta^{17}\text{O}$ определена как отклонение величин $\delta^{17}\text{O}$ в образце от линии масс-зависимого фракционирования: $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - \lambda \delta^{18}\text{O}$, где λ – коэффициент наклона линии масс-зависимого фракционирования, $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ представляют собой логарифмическую запись ($\delta^{17}\text{O} = 10^3 \ln(10^{-3} \delta^{17}\text{O} + 1)$ и $\delta^{18}\text{O} = 10^3 \ln(10^{-3} \delta^{18}\text{O} + 1)$) для соблюдения линейного формата на трехизотопной диаграмме (Miller, 2002; Young et al., 2002). В расчётах величин $\Delta^{17}\text{O}$ использовали значение коэффициента λ равное 0.528, которое было определено для линии метеорных вод (Landais et al., 2008; Luz, Barkan, 2010).

Выводы к главе 2

Разработан и создан новый метод изотопной масс-спектрометрии с фемтосекундной лазерной абляцией (Фс-ЛА-ГХ/МС) для локального определения изотопных отношений серы $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидных минералах.

Новый метод сочетает в себе все те преимущества, которые даёт применение фемтосекундного лазера для лазерного отбора проб, использование проточных систем фторирования и криогенного разделения газов, а также измерение ионных токов 127 ($^{32}\text{SF}_5^+$), 128 ($^{33}\text{SF}_5^+$), 129 ($^{34}\text{SF}_5^+$) и 131 ($^{36}\text{SF}_5^+$) на масс-спектрометре в высоковакуумных условиях.

Применение фемтосекундного лазера позволило избежать эффектов лазерно-индуцированного фракционирования изотопов, которые являются главным источником ошибок, снижающих точность анализа, при наносекундной лазерной абляции. Применение проточных систем с газом-носителем позволило устранить ряд проблемных аспектов, связанных с традиционным подходом к фторированию образцов в высоковакуумных условиях. К ним относятся эффекты частичного разложения или перекрёстного загрязнения образцов в процессах предварительного фторирования или образования SF_6 , а также эффекты окклюдирования SF_6 в системе, которые в сильной степени влияют на точность метода, особенно при анализе ультра-малых образцов.

Специально разработанная методика фторирования образцов в проточной системе позволила избежать этих эффектов и связанных с ними осложнений при анализе микро- и нанообразцов SF₆.

Применение методики криогенного разделения с использованием проточных терморегулируемых ловушек позволило повысить эффективность очистки SF₆ от трудно удаляемых следовых компонентов, дающих вклад в пики те же масс, как измеряемые малораспространённые изотопы серы ³³S и ³⁶S. Осложнения, которые возникают при масс-спектрометрическом измерении ионных токов на массах 127 (³²SF₅⁺), 128 (³³SF₅⁺), 129 (³⁴SF₅⁺) и 131 (³⁶SF₅⁺) в гелиевой среде источника тонов, устранены применением специально разработанного интерфейса, позволяющего осуществлять ввод нано-образцов SF₆ коротким импульсом в источник ионов при высоковакуумных условиях.

Применение Фс-ЛА-ГХ/МС метода даёт новые возможности для исследования *in situ* соотношения всех четырёх стабильных изотопов серы ³²S, ³³S, ³⁴S и ³⁶S в сульфидных минералах. Аналитические характеристики метода – типичное пространственное разрешение ~80 мкм, оптимальный размер образца SF₆ порядка 12 наномоль, погрешность (1σ) определения величин δ³⁴S, Δ³³S и Δ³⁶S составляет ±0.2‰, ±0.03‰ и ±0.27‰, соответственно. Фс-ЛА-ГХ/МС метод имеет преимущества перед существующими в настоящее время методами локального анализа. Пространственное разрешение метода в 2 раза выше, а анализируемое количество SF₆ в 10 раз меньше по сравнению с локальным методом ЛА-ГХ/МС и, кроме того, метод не требует введения поправок на эффект «размытия ионных пиков». В отличие от метода ЛА-ИСП-МС предлагаемый метод имеет возможность анализировать отношение малораспространённого изотопа ³⁶S к изотопу ³²S, и он лишён такого недостатка, как матричный эффект. По сравнению с методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) результаты, полученные новым методом, не зависят от пространственной ориентировки кристалла или отдельных его участков.

Приоритетное применение Фс-ЛА-ГХ/МС метода: исследование закономерностей, связанных с масс-независимым фракционированием изотопов серы в природных процессах, что особенно важно при изучении геохимического поведения серы на ранних этапах развития Земли. Вместе с тем, метод успешно применяется и для исследования локальных вариаций изотопного состава серы δ³⁴S в отдельных сульфидных кристаллах, что открывает больше возможностей для получения информации по сравнению с анализом микронавесок (Горячев и др., 2019).

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ МАСС-НЕЗАВИСИМОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) В ПРОЦЕССАХ ФОТОЛИЗА SO_2

Как уже отмечалось в главе 1, до сих пор остаётся много пробелов и противоречий в нынешнем понимании и представлении тех процессов, которые ответственны за масс-независимое фракционирование изотопов серы в архейских породах. Представления о фотодиссоциации диоксида серы SO_2 на SO и O , как о наиболее вероятном источнике изотопных аномалий в архейских породах, поставлены под сомнение (Ono, 2017). Специальные фотохимические эксперименты по фотолизу SO_2 , в которых пытались воспроизвести архейские изотопные тренды ($\Delta^{33}\text{S} = 0.9 \times \delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} = -1.2 \times \Delta^{33}\text{S}$), дали отрицательный результат, не подтвердив, таким образом, гипотезу (Farquhar et al., 2001) о том, что процессы фотолиза SO_2 , протекавшие в бескислородной первичной атмосфере Земли, являются источником изотопных аномалий серы, сохранившихся в архейских породах.

Спектральный состав излучения, воздействующего на молекулы SO_2 , температура среды и давление газовых компонентов являются важными факторами, определяющими поведение масс-независимых изотопных эффектов $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 .

Основные усилия были сосредоточены на исследовании изотопных эффектов, продуцируемых в процессах взаимодействия SO_2 с излучением, занимающим спектральный диапазон между 200 нм и 350 нм (Masterson et al., 2011; Whitehill, Ono, 2012; Ono et al., 2013; Whitehill et al., 2013, 2015; Endo et al., 2016, 2019). Коротковолновая граница этого диапазона была определена исходя из предположения о доступности излучения в архейской атмосфере для фотохимических реакций с участием SO_2 . Принято считать, что излучение на длинах волн $\lambda < 200$ нм являлось малодоступным для индуцирования фотохимических превращений SO_2 , так как в архейской атмосфере оно поглощалось атмосферными газами N_2 и CO_2 , и поэтому маловероятно, что процессы фотолиза SO_2 в коротковолновой области ($\lambda < 200$ нм) могли иметь существенное значение (Whitehill, 2015). Что касается ограничения спектрального диапазона 200–350 нм с длинноволновой стороны, то это обусловлено поглощательной способностью самого SO_2 . Полоса поглощения SO_2 в диапазоне от 350 нм до 400 нм на несколько порядков слабее, чем другие полосы поглощения (рисунок 1.12, глава 1), поэтому эффективность фотолиз SO_2 в области $\lambda > 350$ нм пренебрежимо мала.

Исследования показали, что закономерности фракционирования изотопов серы, обнаруженные в фотохимических экспериментах с SO_2 , находятся в резком противоречии

с закономерностями, которые наблюдаются в архейских породах. Рисунок 3.1, взятый из работы (Ono, 2017), позволяет судить о степени расхождения изотопных данных, полученных в экспериментах по фотолизу SO_2 в спектральных диапазонах 200–220 нм и 240–340 нм, с изотопными данными $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ из архейских пород.

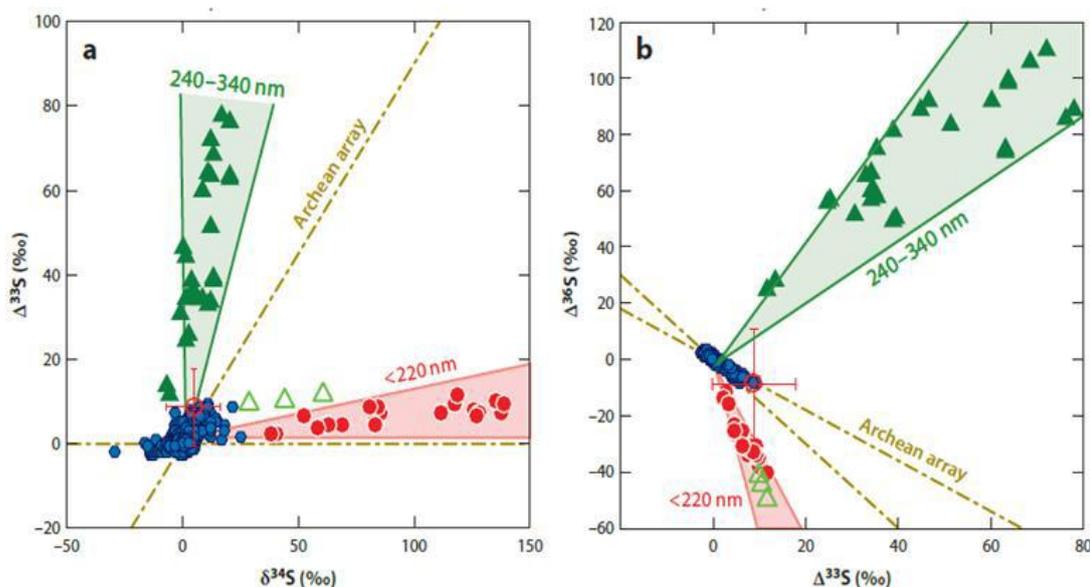


Рисунок 3.1 – Изотопные данные $\Delta^{33}\text{S}$ относительно $\delta^{34}\text{S}$ (слева) и $\Delta^{36}\text{S}$ относительно $\Delta^{33}\text{S}$ (справа) для образцов из пород архейского возраста (круги синего цвета). Для сравнения показаны изотопные данные из лабораторных фотохимических экспериментов по фотолизу SO_2 в спектральных диапазонах 240–340 нм (зелёные треугольники) и 200–220 нм (круги красного цвета). Штрих-пунктирные линии представляют архейские тренды. Рисунок из работы (Ono, 2017).

В вышеупомянутых экспериментальных работах авторы использовали источники света, имитирующие спектральные характеристики УФ излучения современного Солнца. Однако такой подход может быть не совсем правильным. Ниоткуда не следует, что в архейское время излучение Солнца в коротковолновой области было таким же, как и в настоящее время. Напротив, современные представления об эволюции Солнца, основанные на теоретических расчётах и сопоставлении с молодыми солнечно-подобными звёздами, дают основания полагать, что активность Солнца по всем параметрам была на 2-3 порядка выше, чем сейчас (Cnossen et al., 2007; Ribas et al., 2010). Следовательно, эффективность атмосферных фотохимических процессов, вызванных действием интенсивных потоков солнечного УФ излучения, была выше в архейское время, чем сегодня. В таком случае у нас нет оснований к тому, чтобы пренебречь влиянием таких факторов, как коротковолновое УФ излучение ($\lambda < 200$ нм) и спектральная интенсивность излучения при рассмотрении фотохимических процессов SO_2

в архейской атмосфере. Исследования масс-независимых изотопных эффектов в зависимости от этих факторов дадут наиболее полные и реальные основания для внесения ясности в решение проблемы: действительно ли фотолиз SO_2 можно ассоциировать с источником изотопных аномалий серы в архейских породах. Если нет, то автоматически возникает вопрос о правомерности интерпретировать исчезновение изотопной аномалии серы в породах на рубеже архея и протерозоя, как свидетельство возрастания уровня свободного молекулярного кислорода в атмосфере. Вопрос о происхождении изотопной аномалии серы в земных породах непосредственно связан с фундаментальной проблемой появления кислорода в ранней атмосфере Земли и переходе от восстановительного состояния атмосферы к окислительному состоянию.

Основная идея настоящей главы состоит в том, что при рассмотрении вопроса о фотохимии SO_2 как источника изотопных аномалий серы в архейских породах следует, во-первых, принимать во внимание процессы, инициируемые коротковолновым УФ излучением ($\lambda < 200$ нм), и, во-вторых, принимать в расчёт относительное распределение интенсивности излучения в спектре.

Для исследования закономерностей фракционирования изотопов серы (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S) в процессах фотолиза SO_2 были применены методы экспериментального моделирования фотохимических процессов в бескислородной атмосфере (Игнатъев и др., 2019; Веливецкая и др., 2020). Моделирование было направлено, прежде всего, на выявление ключевых факторов, контролирующих поведение изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в фотохимических процессах с участием SO_2 , и выяснение возможных условий, при которых корреляционные зависимости между величинами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$, полученные экспериментально, отражают таковые в осадочных породах архейского возраста. Фотохимические эксперименты фокусировались на (1) изучении эффектов изотопного фракционирования при фотолизе SO_2 в спектральном интервале 200–350 нм в зависимости от распределения интенсивности излучения в этом спектральном интервале, и (2) на выяснении влияния коротковолнового ($\lambda < 200$ нм) излучения на эффекты изотопного фракционирования при фотолизе SO_2 . В фотохимических экспериментах были использованы в качестве источников УФ излучения газоразрядные лампы, различающиеся по своим спектральным характеристикам. Ниже описана специфика экспериментального моделирования фотохимических процессов, а также представлены результаты исследований фракционирования изотопов серы в процессах фотолиза SO_2 в зависимости от параметров облучения (спектральные характеристики излучения) и параметров среды (температура, давление).

3.1. Фотолиз SO_2 действием излучения с длинами волн $\lambda > 200$ нм

3.1.1. Фотохимические эксперименты

Для фотохимических экспериментов была собрана проточная экспериментальная установка (рисунок 3.2).

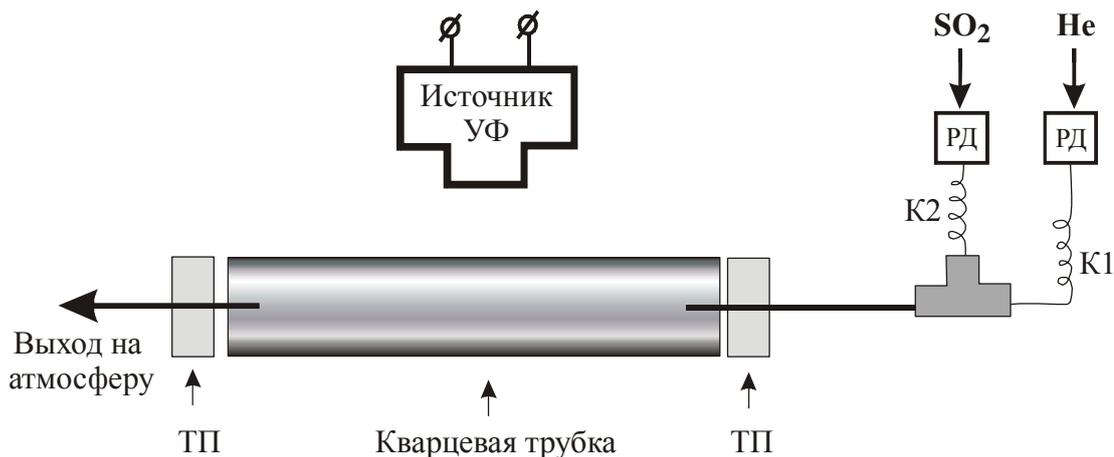


Рисунок 3.2 – Схематичное изображение экспериментальной проточной установки для фотохимических экспериментов. ТП- тефлоновая прокладка изолирующая; К1 и К2 – капиллярная трубка 1 и 2; РД – редуктор давления газовый.

Фотохимические реакции проводили в реакционной ячейке цилиндрической формы (длина 25 см, внутренний диаметр 0.8 см). Для изготовления реакционных ячеек использовали трубки из оптического кварцевого стекла марок КУ и КВ. Кварцевое стекло марки КУ прозрачно для УФ излучения с длинами волн >160 нм, кварцевое стекло марки КВ прозрачно для УФ излучения в области длин волн >200 нм.

Через реакционную ячейку проходит постоянный поток газовой смеси $\text{SO}_2 + \text{He}$. Для ввода и вывода газа использовали трубки из нержавеющей стали, герметичное соединение с реакционной ячейкой обеспечено уплотнителем из тефлона. Содержание SO_2 в газовой смеси $\text{SO}_2 + \text{He}$ контролировали с помощью прецизионных редукторов газового давления и капиллярных трубок (рисунок 3.2). В фотохимических экспериментах использовали чистый газ SO_2 (99.98%, производитель ООО "Чистые Газы Плюс", Новосибирск, Россия).

Для облучения SO_2 применяли газоразрядные лампы различных типов. Газоразрядная лампа, в отличие от ламп накаливания, является источником УФ излучения, которое возникает в результате электрического разряда в среде инертных газов, паров металлов или их смесей, находящихся под различным давлением. Спектр

излучения зависит от состава газовой смеси и рабочего давления в лампе. По величине давления лампы разделяют на лампы низкого, высокого и сверхвысокого давления, а по наполнению – ксеноновые, ртутные, металлогалогенные и др. Металлогалогенные лампы – это ртутные лампы, в состав наполнения которых входят излучающие добавки в виде галогенидов некоторых металлов (йодиды натрия, железа, индия и др.).

В проведенном исследовании были задействованы разрядные трубки серийно выпускаемых ламп, дающих сплошной (непрерывный) спектр излучения в УФ области: ксеноновая лампа (Xe-лампа, 100 Вт, XBO, Osram); дейтериевая лампа (D₂-лампа, 150 Вт, L11798-01, Hamamatsu Photonics, Japan); ртутные лампы высокого давления типа ДРЛ (дуговая ртутная люминесцентная) и ДРВ (дуговая ртутно-вольфрамовая) 250 Вт, Osram; ртутная лампа сверхвысокого давления (СВД, 250 Вт, Osram); металлогалогенные лампы с добавками иодида натрия (МГЛ-Na), железа (МГЛ-Fe) и индия (МГЛ-In) 50 Вт, Osram. На рисунке 3.3 представлены типичные спектры распределения интенсивности излучения этих типов ламп. На том же рисунке приведены для сравнения спектры поглощения SO₂ и спектральное распределение солнечного излучения.

Применение этих источников излучения даёт возможность изучения особенностей проявления изотопных эффектов при фотолизе SO₂ в зависимости от распределения интенсивности излучения по спектру в интервале длин волн 200-400 нм.

Источники излучения, задействованные в экспериментах, размещали на расстоянии порядка 50 см от поверхности реакционной ячейки. Значения параметров эксперимента – парциальное давление SO₂ в газовой смеси SO₂+He и температура газовой смеси – варьировали в пределах 1–1013 мбар и 7–200 °С, соответственно.

В течение фотохимических экспериментов на стенках реакционной ячейки конденсировались продукты фотохимических реакций: элементарная сера (S⁰) и SO₃. Элементарную серу извлекали из реакционной ячейки путём растворения в гексане. Из раствора сера была перекристаллизована в ходе медленного выпаривания гексана. Кристаллы серы сплавляли в однородную массу. Полученный образец элементарной серы был использован для проведения изотопного анализа с применением локального лазерного метода, описанного в главе 2.

Для общего представления в таблице 3.1 дана сводка проведённых экспериментов с указанием задействованных источников излучения и поставленных задач в эксперименте.

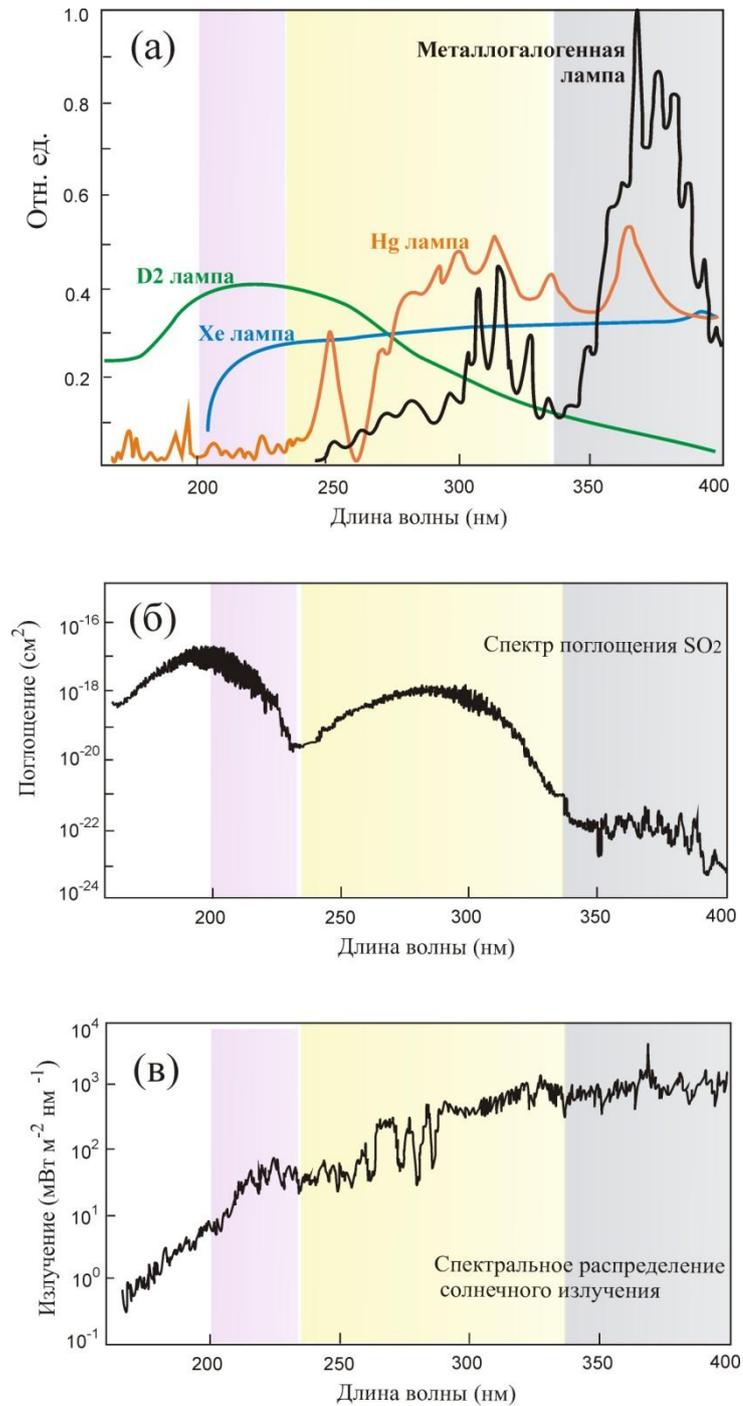


Рисунок 3.3. (а) – Спектральное распределение излучения различных источников света: ртутной лампы высокого давления, дейтериевой лампы, ксеноновой лампы и металлогалогенной лампы. Спектр Хе лампы наиболее близко имитирует излучение современного Солнца, достигающего земную поверхность. У дейтериевой лампы наблюдается заметное повышение интенсивности в области 300–200 нм. В спектре излучения ртутных и металлогалогенных ламп преобладает излучение с длинами волн > 250 нм. (б) – Спектр поглощения SO₂ (Keller-Rudek et al., 2013). Цветом выделены диапазоны длин волн, соответствующие основным полосам поглощения SO₂, для визуального сопоставления со спектральными характеристиками применяемых источников излучения. (в) – Спектральное распределение солнечного излучения в настоящее время (Rottman et al., 2006).

Таблица 3.1. Систематизированные сведения о проведённых фотохимических экспериментах, в которых исследовано поведение изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 в зависимости от воздействия различных факторов.

Источник излучения, тип	Факторы, тестируемые в фотохимических экспериментах
Ксеноновая лампа	Парциальное давление SO_2
	Спектральные характеристики: относительно равномерное распределение интенсивности излучения в интервале длин волн 200–400 нм
Ртутные лампы	Парциальное давление SO_2
	Температура
	Спектральные характеристики: максимум излучения смещён в спектральную область 280–400 нм
Дейтериевая лампа	Спектральные характеристики: максимум излучения смещён в спектральную область 200–250 нм
Металлогалогенные лампы	Спектральные характеристики: максимум излучения смещён в спектральную область 350–400 нм

3.1.2. Изотопные эффекты $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2

3.1.2.1. Зависимость от парциального давления SO_2

В таблице 3.2 представлены изотопные данные $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$, полученные в наших фотохимических экспериментах по фотолизу SO_2 под воздействием излучения с длинами волн $\lambda > 200$ нм, генерируемого Хе лампой и Hg лампой высокого давления ДРЛ, при разных значениях парциального давления SO_2 ($p\text{SO}_2$) в экспериментах. Эти же данные проиллюстрированы на рисунке 3.4.

Поскольку в задачу экспериментов, устанавливающих зависимость между изотопными эффектами и парциальным давлением SO_2 , входило моделирование процессов фотолиза SO_2 в области 200–400 нм, то в наших экспериментах мы использовали фотохимическую ячейку из кварцевого стекла марки KB (см. описание экспериментальной установки), чтобы изолировать SO_2 от воздействия более коротковолнового излучения ($\lambda < 200$ нм), генерируемого Hg лампой (рисунок 3.3а).

Таблица 3.2. Условия экспериментов с различными источниками излучения (Xe лампа, Hg лампа типа ДРЛ) и результаты изотопных анализов в продуктах (элементарная сера) фотолиза SO₂. (по Веливецкая и др., 2020 с изменениями и дополнениями).

Условия эксперимента		Изотопные данные								
pSO ₂ (мбар)	SO ₂ плотность колонки (молекул/ см ²)	δ ³⁴ S (‰)	1σ	Δ ³³ S (‰)	1σ	Δ ³⁶ S (‰)	1σ	N	Δ ³³ S/δ ³⁴ S	Δ ³⁶ S/Δ ³³ S
Xe лампа										
5	1.3E+17	39.0		3.83		-14.3		1	0.10	-3.7
12	3.2E+17	57.2	1.0	6.15	0.73	-15.1	0.1	2	0.11	-2.5
20	5.4E+17	92.6		7.56		-20.8		1	0.08	-2.7
50	1.3E+18	110.8		8.42		-27.0		1	0.08	-3.2
70	1.9E+18	108.1		8.15		-27.8		1	0.08	-3.4
73	2.0E+18	117.8		7.27		-26.7		1	0.06	-3.7
200	5.4E+18	107.7		6.61		-25.7		1	0.06	-3.9
300	8.1E+18	103.6		5.65		-23.1		1	0.05	-4.1
320	8.6E+18	105.3		5.11		-22.3		1	0.05	-4.4
333	9.0E+18	109.3		4.73		-23.2		1	0.04	-4.9
360	9.7E+18	100.4	4.6	5.03	0.03	-21.5	0.9	3	0.05	-4.3
417	1.1E+19	97.6		4.04		-20.9		1	0.04	-5.2
558	1.5E+19	83.4	0.1	3.30	0.10	-19.7	0.2	2	0.04	-6.0
630	1.7E+19	75.3	3.3	2.50	0.15	-16.6	0.3	2	0.03	-6.6
700	1.9E+19	73.6		3.34		-14.5		1	0.05	-4.3
1013	2.7E+19	55.7	3.3	1.92	0.29	-10.5	0.3	5	0.03	-5.5
Hg лампа типа ДРЛ										
1	2.7E+16	52.5		13.59		-23.6		1	0.26	-1.7
10	2.7E+17	113.9	0.61	22.39	0.04	-37.9	0.2	2	0.20	-1.7
40	1.1E+18	171.7		15.55		-24.0		1	0.09	-1.5
110	3.0E+18	165.2		4.92		-12.5		1	0.03	-2.5
600	1.6E+19	108.0		-3.71		-0.90		1	-0.03	0.2
1013	2.7E+19	64.9		-4.05		3.28		1	-0.06	-0.8

N – количество экспериментов

σ – стандартное отклонение

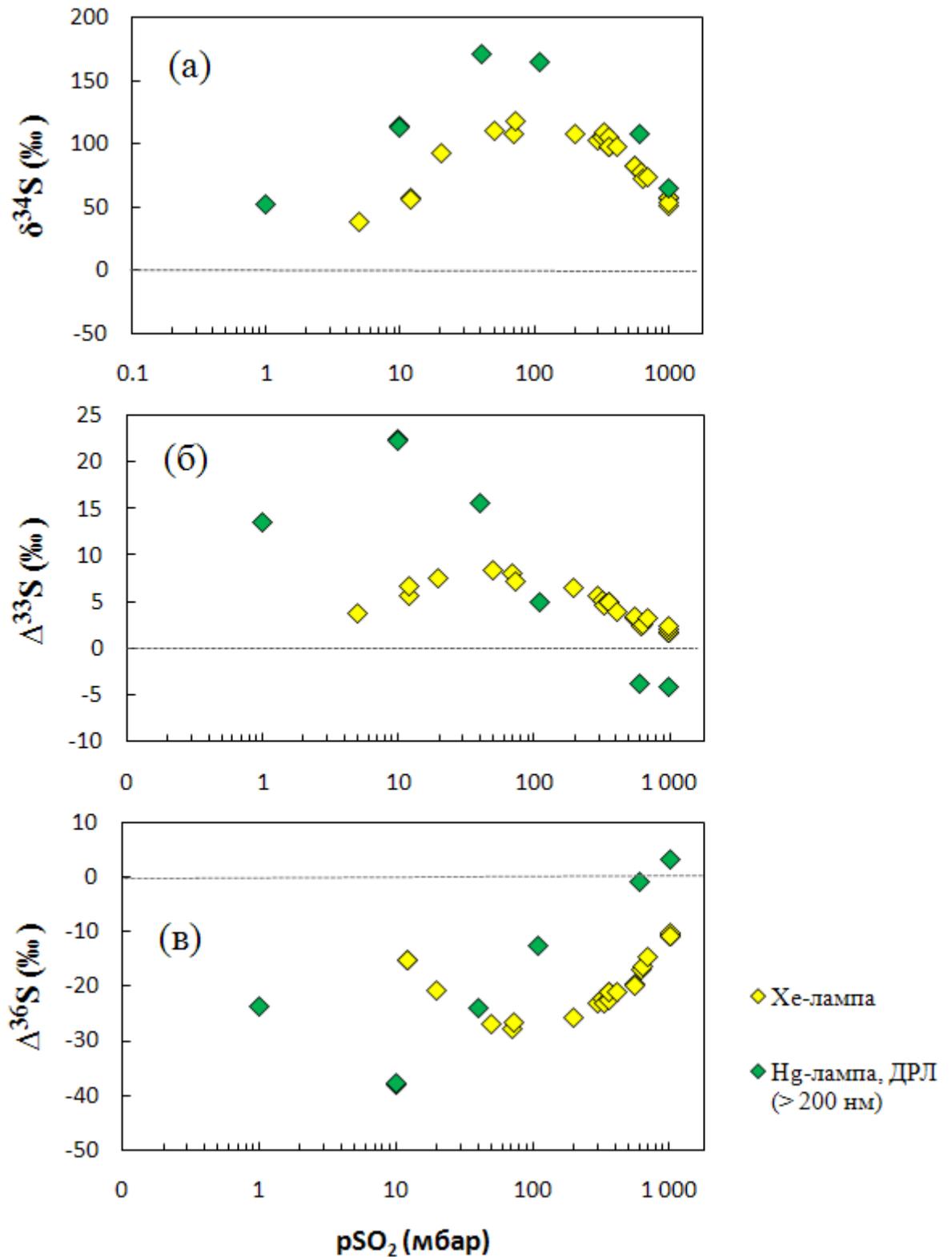


Рисунок 3.4 – Результаты экспериментов по фотолизу SO_2 с ксеноновой и ртутной лампами в спектральной области $\lambda > 200$ нм. Графики (а-в) показывают изменение изотопного состава $\delta^{34}\text{S}$ и амплитуды аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продукте фотолиза S^0 (элементарная сера) в зависимости от парциального давления SO_2 . Данные из таблицы 3.2.

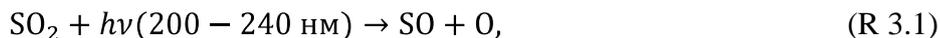
Сопоставление изотопных данных из экспериментов с Хе и Hg лампами позволяет выделить общие закономерности и специфику в поведении изотопных эффектов при изменении $p\text{SO}_2$. Общей закономерностью является то, что с увеличением $p\text{SO}_2$ полученные зависимости $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ проходят через соответствующие максимумы. Причём для величин $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ максимумы находятся в положительной области значений, а для величин $\Delta^{36}\text{S}$ – в отрицательной области. Обращают на себя внимание большие различия в амплитуде изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$: для экспериментов, предпринятых с Hg лампой, амплитуда максимальных значений $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ всегда больше, чем для экспериментов, проведённых с Хе лампой (рисунок 3.4).

Прохождение величин $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ через максимум и наблюдаемая тенденция к понижению их значений с повышением $p\text{SO}_2$ объясняется действием механизма самоэкранирования (Lyons, 2007; Ono et al., 2013; Lyons et al., 2018), по которому спектральный сдвиг между изотопологами $^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$ и $^{36}\text{SO}_2$ приводит к меньшей скорости фотолиза наиболее распространённого $^{32}\text{SO}_2$ по сравнению с другими менее распространёнными изотопологами в конце оптической колонки (глава 1). Механизм самоэкранирования обуславливает фракционирование изотопов серы как в экспериментах с Хе лампой, так и в экспериментах с Hg лампой, на что указывает наличие сходных тенденций в поведении изотопных эффектов при изменении $p\text{SO}_2$ в этих экспериментах. И тогда закономерно возникает вопрос: чем обусловлены большие различия в амплитуде изотопных эффектов между экспериментами с Хе и Hg лампами. Как было отмечено выше, обе Хе и Hg лампы дают непрерывное излучение в области 200–400 нм, но их спектры отличаются в плане распределения интенсивности излучения (рисунок 3.3а). Поскольку при моделировании процессов фотолиза SO_2 параметры и условия проведения экспериментов были одинаковыми за исключением применяемых источников излучения, то для объяснения наблюдаемых различий в проявлении изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ следует предположить их связь со спецификой спектральных характеристик излучения, инициирующего фотохимические реакции. Детальному обсуждению этого вопроса посвящён следующий параграф данной главы.

3.1.2.2. Зависимость от относительной интенсивности излучения

В главе 1 уже было сказано, что в спектральной области 200–400 нм молекулы SO_2 имеют доминантную полосу поглощения в интервале длин волн $\sim 200\text{--}240$ нм и более слабую полосу в интервале $\sim 250\text{--}330$ нм (рисунок 3.3б). Воздействие излучения в диапазоне длин волн $\sim 200\text{--}220$ нм приводит к разрыву химической связи в молекуле SO_2

через преддиссоциативное состояние (Becker et al., 1995; Xie et al., 2017) и инициирует серию последующих реакций:

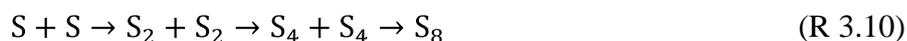
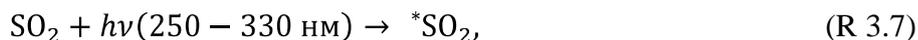


и, наконец, реакции рекомбинации с образованием элементарной серы S_8 :



где M – третье тело, например молекулы He в наших экспериментах. Более подробное описание путей диссоциации молекул SO_2 с возможными пересечениями электронно-возбуждённых состояний можно найти в работе (Katagiri et al., 1997; Xie et al., 2017).

Что касается воздействия излучения в диапазоне длин волн $\sim 250\text{--}330$ нм, то оно переводит молекулу SO_2 только лишь в возбуждённое состояние $^*\text{SO}_2$, в котором молекула становится реакционно-способной (Heicklen et al., 1980):



Так как элементарная сера, образовавшаяся в результате реакций (R 3.1-R 3.6) и (R 3.7-R 3.8) из разных спектральных диапазонов 200–240 нм и 250–330 нм, имеет, соответственно, разные изотопные характеристики $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -1.90$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx +0.64$ (см. главу 1, параграф 1.3.3), то логично ожидать, что смешение элементарной серы, поступившей из этих двух источников, должно отразиться в поведении изотопных эффектов. При этом нужно принимать во внимание закон поглощения излучения молекулами SO_2 : в диапазоне 200–240 нм показатель поглощения на порядок выше, чем в диапазоне 250–330 нм (рисунок 3.3б). Откуда следует, что эффективность фотолиза SO_2 в диапазоне 200–240 нм гораздо больше, чем в диапазоне 250–330 нм. Поэтому если фотохимические реакции SO_2 осуществлять с применением источника излучения, имеющего довольно равномерное распределение интенсивности излучения по спектру, например как у Xe лампы, то реакции фотодиссоциации (реакция R 3.1) в области 200–240 нм будут доминировать, а реакции фотовозбуждения (реакция R 3.7) будут иметь подчинённое значение. В такой ситуации излучение с длинами волн 250–330 нм должно играть пренебрежимо малую роль в формировании суммарного изотопного состава

продуктов реакций (R 3.6) и (R 3.10) – элементарной серы S_8 , что действительно и наблюдалось в работе (Whitehill, Ono, 2012). Эти авторы, применив Хе лампу для фотолиза SO_2 , обнаружили изотопное сходство между образцами элементарной серы, полученной при фотолизе SO_2 в узком спектральном интервале 200–220 нм и более широком интервале длин волн 200–330 нм. То есть в экспериментах с Хе лампой интенсивность длинноволнового излучения (250–330 нм) достаточно мала, что бы его действие отразилось на изотопных характеристиках продуктов реакций, которые связаны, главным образом, с излучением 200–220 нм.

Смещение интенсивности излучения в сторону длинных волн 250–330 нм способствует росту фотохимических реакций, протекающих по механизму фотовозбуждения SO_2 (реакции R 3.7 – R 3.10), увеличивая тем самым вклад этих процессов в суммарный эффект фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 в широкой спектральной области излучения. Именно этим объясняется наблюдаемая в наших экспериментах зависимость между изотопными эффектами ($\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$, $\Delta^{36}S$) и спектральными характеристиками излучения (Игнатъев и др., 2019). Интенсивность излучения Hg лампы почти на три порядка больше в интервале 250–330 нм, чем в интервале 200–220 нм (Игнатъев и др., 2019). Такое смещение интенсивности излучения в сторону длинных волн достаточно велико, чтобы оно могло вызвать изменения в проявлении изотопных эффектов по отношению к данным из экспериментов с Хе лампой.

Преобладание интенсивности излучения в области 250–330 нм над 200–220 нм нашло отражение и в специфике корреляционных зависимостей между величинами $\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$. На рисунке 3.5а сопоставлены изотопные тренды $\Delta^{36}S$ – $\Delta^{33}S$, полученные в экспериментах с Хе и Hg источниками излучений. Изотопные данные из экспериментов с Хе лампой аппроксимируются прямой линией с наклоном $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S = -3.7$, в то время как данные из экспериментов Hg лампой лежат вдоль линии с наклоном $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S = -1.7$. Что касается наклона линии, отвечающей экспериментам с Хе лампой, то его величина ($\Delta^{36}S/\Delta^{33}S = -3.7$) находится в пределах тех значений (–4.6 и –3.6), которые были найдены ранее в работах (Ono et al., 2013; Whitehill, 2015). Из рисунка 3.5а видно, что полученный изотопный тренд $\Delta^{36}S$ – $\Delta^{33}S$ в наших экспериментах с Хе лампой, сильно отклоняется от области архейских значений, показанных на том же рисунке для сравнения. Однако ситуация меняется для экспериментов с Hg лампой: линия изотопного тренда поменяла наклон и приблизилась к области, характерной для пород архейского возраста. То есть преобладание интенсивности излучения в области 250–330 нм над 200–220 нм нашло отражение в изменении наклона изотопного тренда $\Delta^{36}S$ – $\Delta^{33}S$.

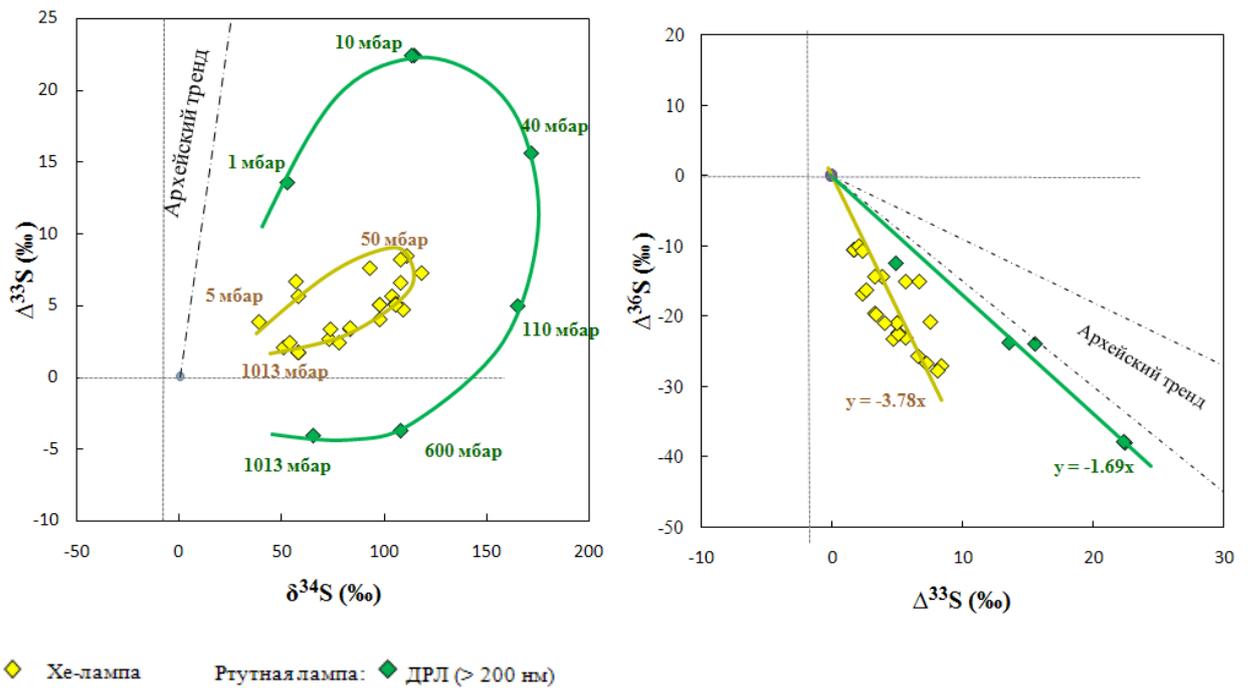


Рисунок 3.5 – Экспериментальные данные $\Delta^{36}\text{S}$ относительно $\Delta^{33}\text{S}$ (а) и $\Delta^{33}\text{S}$ относительно $\delta^{34}\text{S}$ (б) для элементарной серы, продукта фотохимических реакций SO_2 , полученной в экспериментах с Хе и Нг источниками излучений. Для сравнения приведены архейские тренды, обозначенные пунктирными линиями с наклоном $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -0.9$ или -1.5 и $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = 0.9$.

Эффект от смещения максимума интенсивности излучения в длинноволновую область проявился и при рассмотрении взаимоотношений между величинами $\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$. На рисунке 3.5б приведены экспериментальные данные $\delta^{34}\text{S}$ относительно $\Delta^{33}\text{S}$, полученные в экспериментах с Хе и Нг источниками излучений при разных парциальных давлениях SO_2 . Наиболее очевидная особенность этих данных – отсутствие прямолинейной функциональной зависимости, которая наблюдалась между величинами $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$. Между тем прослеживается геометрическое подобие форм кривых, каждая из которых соединяет данные, соответствующие разным значениям $p\text{SO}_2$ в экспериментах с Хе и Нг лампами. Эти экспериментально установленные факты свидетельствуют, что в процессах фотолиза SO_2 и последующих реакциях формирования элементарной серы проявляются изотопные эффекты, связанные не только с механизмом масс-независимого фракционирования изотопов серы, но и эффекты, отвечающие обычному закону масс-зависимого фракционирования.

Таким образом, рассмотренные выше результаты из фотохимических экспериментов с применением двух типов источников излучения – Хе и Нг ламп,

позволяют нам подойти к выводу о том, что относительное распределение интенсивности излучения по спектру является важным фактором, определяющим проявление изотопных эффектов и характер корреляционной зависимости между величинами $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 .

Для подтверждения данного вывода нами были проведены эксперименты с применением дуговой ртутно-вольфрамовой лампы (ДРВ лампа), ртутной лампы сверхвысокого давления (СВД лампа), дейтериевой лампы (D2 лампа) и металлогалогенных ламп типа МГЛ-Na, МГЛ-Fe и МГЛ-In. По заявленным производителем характеристикам, спектр дейтериевой лампы и ртутных ламп типа СВД и ДРВ характеризуется более высокой интенсивностью излучения в спектральном интервале 200–250 нм по сравнению с Hg лампой типа ДРЛ, используемой в наших предыдущих экспериментах. В спектре металлогалогенных ламп максимальная интенсивность приходится на излучение с длинами волн 350–400 нм.

Эксперименты с этими источниками излучения были проведены в сравнительно ограниченном диапазоне давлений SO_2 . Поскольку, как было установлено в наших предыдущих экспериментах, коэффициент наклона изотопных трендов $\Delta^{36}\text{S}-\Delta^{33}\text{S}$ не зависит от парциального давления SO_2 , то мы ограничились в своих дальнейших исследованиях случаями $40 \leq p\text{SO}_2 \leq 80$ мбар. Выбор такого интервала обусловлен двумя причинами: во-первых, в этом диапазоне давлений наблюдаются большие по магнитуде изотопные эффекты $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ (см. рисунок 3.4) и, во-вторых, при меньших концентрациях SO_2 скорость фотохимических реакций сравнительно мала, что только лишь осложняет получение экспериментальных образцов в достаточном количестве для изотопных анализов, но никак не сказывается на величине отношения изотопных аномалий $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ (см. рисунок 3.5а).

Результаты наших экспериментов приведены в таблице 3.3 и продемонстрированы на рисунке 3.6. На том же рисунке представлены выборочные данные из предыдущих экспериментов с Xe и Hg лампами, которые имеют отношение к диапазону давлений $p\text{SO}_2$ 40–80 мбар.

Таблица 3.3. Парциальное давление SO_2 и изотопные данные для элементарной серы (продукт фотолиза SO_2), полученной в фотохимических экспериментах с различными источниками излучения ($\lambda > 200$ нм).

Источник излучения	$p\text{SO}_2$ (мбар)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$	$\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$
Дейтериевая лампа (D2-лампа)	16	120.0	6.7	-27.0	0.06	-4.03
	16	120.4	6.7	-26.4	0.06	-3.91
	69	128.1	6.6	-25.1	0.05	-3.79
	214	127.4	4.7	-26.0	0.04	-5.57
Ртутная лампа сверхвысокого давления (СВД- лампа)	45	142.5	3.8	-13.8	0.03	-3.67
	75	152.9	4.2	-17.3	0.03	-4.15
Дуговая ртутно-вольфрамовая лампа (ДРВ-лампа)	75	157.0	2.4	-8.8	0.02	-3.65
Металлогалогенная лампа с добавками иодида натрия (МГЛ-Na лампа)	69	89.8	6.0	-5.7	0.07	-0.94
Металлогалогенная лампа с добавками железа (МГЛ-Fe лампа)	310	-8.8	9.5	11.6	-1.07	1.23
	83	-2.8	13.0	17.9	-4.54	1.37
Металлогалогенная лампа с добавками индия (МГЛ-In лампа)	83	56.54	4.9	4.3	0.09	0.87

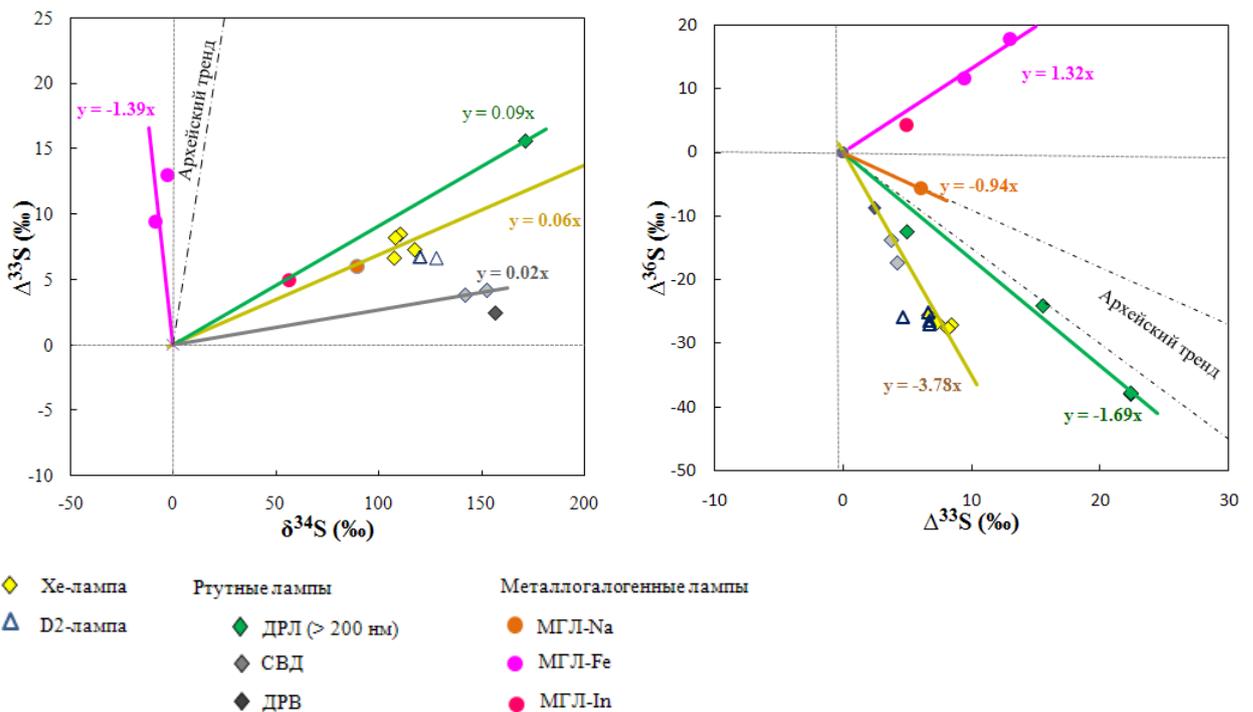


Рисунок 3.6 – Экспериментальные данные $\Delta^{36}\text{S}$ относительно $\Delta^{33}\text{S}$ (а) и $\Delta^{33}\text{S}$ относительно $\delta^{34}\text{S}$ (б) для элементарной серы, полученной в в фотохимических экспериментах с различными источниками излучения ($\lambda > 200$ нм).

Рассмотрим вначале соотношение изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в экспериментах с разными источниками излучения. Из рисунка 3.6а видно, что изотопные данные $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ из экспериментов с D2, СВД и ДРВ лампами легли вдоль изотопного тренда с наклоном $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -3.78$, который был получен ранее в экспериментах с Хе лампой. Изотопные данные из экспериментов с металлогалогенными лампами легли выше линии изотопного тренда $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -1.69$, полученной нами в предыдущих экспериментах с Hg (ДРЛ) лампой. На графике им соответствуют линии с наклоном $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -0.94$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = 1.32$.

Данные проведенных экспериментов дают дополнительное подтверждение сделанному выше выводу, что характер корреляционной связи между изотопными аномалиями $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ зависит от распределения интенсивности излучения в спектральных диапазонах. Действительно, нами обнаружено, что наклон изотопных трендов $\Delta^{36}\text{S}-\Delta^{33}\text{S}$ меняется в соответствии с особенностями спектральных характеристик излучения: смещение интенсивности излучения в сторону длинных волн находит отражение в последовательном изменении наклона линий изотопных трендов от отрицательных к положительным значениям $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$. Необходимо также отметить, что в зависимости от соотношения интенсивности излучения в спектральных диапазонах 200–220 нм, 250–330 нм и 350–400 нм для источников излучения, использованных в данных экспериментах (см. рисунок 3.3), экспериментальные тренды $\Delta^{36}\text{S}-\Delta^{33}\text{S}$ либо воспроизводят изотопные тренды, наблюдаемые в архейских породах, либо отклоняются от них (рисунок 3.6а).

Рассмотрим теперь экспериментально выявленные корреляционные связи между величинами $\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$. Из рисунка 3.6б видно, что спектральный состав излучения оказывает влияние как на проявление изотопных эффектов $\Delta^{33}\text{S}$, так и на $\delta^{34}\text{S}$, но в очень разной степени. Величины $\delta^{34}\text{S}$ демонстрируют гораздо больший диапазон вариаций (от -9% до 170%), чем величины изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ (от 3% до 15%).

В результате экспериментов установлено, что диапазоны вариаций величин $\delta^{34}\text{S}$ согласуются со спектральными характеристиками применяемых источников излучения. При фотоллизе SO_2 с использованием источников излучения, у которых разница между интенсивностью излучения в интервалах длин волн 200–220 нм и 250–330 нм составляет не более одного порядка (Хе и D2 лампы), величины $\delta^{34}\text{S}$ лежат в области значений от $\sim 110\%$ до 120% (рисунок 3.6б). Со смещением интенсивности излучения в спектральный интервал 250–330 нм (ртутные лампы типа ДРЛ, СВД и ДРВ), значения величин $\delta^{34}\text{S}$ возрастают и находятся в диапазоне от $\sim 140\%$ до 170% . Наиболее низкие величины $\delta^{34}\text{S}$ ($< 80\%$) вплоть до отрицательных значений (-8.8%) принадлежат группе источников,

генерирующих излучение, главным образом, в интервале длин волн 350–400 нм – металлогалогенные лампы типа МГЛ-Na, МГЛ-In и МГЛ-Fe (рисунок 3.6б).

Спектральные характеристики излучения сказываются на величине угла наклона изотопных трендов $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ главным образом через изменение величины $\delta^{34}\text{S}$, так как вариации величин $\Delta^{33}\text{S}$, в целом, пренебрежимо малы по сравнению с вариациями $\delta^{34}\text{S}$. Именно этим объясняется тот факт, что изотопные тренды имеют почти одинаковые углы наклона (разницу можно обнаружить только во втором знаке после запятой: $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ равны 0.02, 0.06 или 0.09) в случае, если значения $\delta^{34}\text{S}$ достаточно велики (> 50‰). С приближением $\delta^{34}\text{S}$ к нулевым значениям увеличивается угол наклона трендов. Поэтому большие различия в поведении изотопных трендов, наблюдаемые в экспериментах с металлогалогенными лампами, является результатом действия изотопных эффектов по механизму масс-зависимого фракционирования изотопов, величина которых зависит от характера промежуточных ступеней химических реакций, вовлекающих продукты фотолиза SO_2 и контролирующей скорость образования элементарной серы – конечного стабильного продукта трансформации серы в фотохимических процессах.

Таким образом, проведенные эксперименты с различными источниками сплошного излучения в УФ области спектра доказывают, что характер корреляционных зависимостей $\Delta^{36}\text{S}-\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$ в продуктах фотохимических реакций SO_2 определяется не только спектральным составом излучения, но и относительным спектральным распределением интенсивности излучения. Выявлены общие тенденции в поведении изотопных трендов: при последовательном смещении интенсивности излучения в сторону длинных волн угловой коэффициент меняет свой знак, так что линии изотопных трендов $\Delta^{36}\text{S}-\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$ демонстрируют поворот вокруг начала координат против часовой стрелки. Угол наклона изотопных трендов отражает относительное спектральное распределение интенсивности излучения в интервалах длин волн 200–220 нм, 250–330 нм и 350–400 нм.

Следует отметить ещё раз, что изложенные закономерности справедливы по отношению к изотопным эффектам при фотолизе SO_2 под воздействием излучения с длинами волн $\lambda > 200$ нм. Установленные закономерности дают возможность предсказать спектральные характеристики излучения, при которых наклоны экспериментальных изотопных трендов $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ или $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ будут совпадать с наклонами архейских трендов. Такое совпадение (рисунок 3.6), очевидно, происходит как для $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, так и для $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ отношений, но не в одинаковых, а в разных спектральных условиях. Воспроизвести сразу и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ архейские отношения в эксперименте при одних и тех же условиях оказалось невозможным. Это обстоятельство ослабляет

уверенность в том, что изотопные аномалии серы в архейских породах являются следствием фотохимических реакций SO_2 , инициируемых воздействием излучения с длинами волн $\lambda > 200$ нм, и даёт основание искать причины возникновения масс-независимого фракционирования изотопов серы в архейских породах путём пересмотра принятого постулата (Whitehill, Ono, 2012; Ono et al., 2013) о пренебрежимо малой роли коротковолнового излучения ($\lambda < 200$ нм) для фотохимических реакций SO_2 в архейской атмосфере.

Влияние коротковолнового излучения было обнаружено нами в экспериментах, предпринятых с полным и обрезанным спектром излучения ртутной лампы ДРЛ. Разница в экспериментах состояла только в том, что в экспериментах с обрезанным спектром воздействие коротковолнового ($\lambda < 200$ нм) излучения на молекулы SO_2 было предотвращено (см. описание экспериментальной установки), а в экспериментах с полным спектром – напротив, доступно. Мы нашли, что эффект от воздействия коротковолнового излучения проявился в следующем. Во-первых, величина $\delta^{34}\text{S}$ сместилась в сторону отрицательных значений вплоть до -155% . Во-вторых, магнитуа изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ выросла более чем на порядок и составила 235% . Всё это отразилось и на характере корреляционных зависимостей $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$. Если наклон линии изотопных трендов, ассоциирующихся с фотолизом SO_2 в спектральной области $\lambda > 200$ нм, имел значение $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = 0.09$, то в присутствии коротковолнового излучения наклон изотопного тренда резко поменялся и принял значение $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = -1.7$. Установленные особенности в поведении изотопных эффектов, по существу, не противоречат тем, что наблюдали Фаркуа с сотрудниками в своих экспериментах с резонансной Hg лампой низкого давления (Farquhar et al., 2001). Эти авторы сообщили данные $\delta^{34}\text{S} = -288.0\%$, $\Delta^{33}\text{S} = 500.6\%$ и $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = -1.7$ для элементарной серы, полученной в эксперименте по фотолизу SO_2 . И хотя в экспериментах Фаркуа была использована Hg лампа с резонансным излучением на длине волны 184.9 нм, а в наших экспериментах – Hg лампа с непрерывным спектром, характер изотопных эффектов по своей сути не изменился: величины $\delta^{34}\text{S}$ находятся в области отрицательных значений, магнитуа изотопных аномалий имеет значения, превышающие сотни промилль, и отношение $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ равно -1.7 . Это значит, что продуцирование изотопных эффектов в наших экспериментах с полным спектром ДРЛ лампы обусловлено, главным образом, процессами диссоциации SO_2 под воздействием коротковолнового излучения с длиной волны 184.9 нм. Это трудно было предвидеть заранее, так как наиболее интенсивное излучение, генерируемое лампой ДРЛ, приходится на спектральный диапазон с длинами волн $\lambda > 250$ нм, но никак не на

спектральную линию $\lambda=184.9$ нм (см. рисунок 3.3а). Объяснить столь высокое влияние $\lambda=184.9$ нм на изотопные эффекты в наших экспериментах можно за счёт эффективности процессов диссоциации молекул SO_2 под воздействием коротковолнового излучения. Квантовый выход фотодиссоциации SO_2 равен единице при воздействии излучения с длинами волн $\lambda < 205$ нм (Okazaki et al., 1997). То есть каждый акт взаимодействия излучения $\lambda < 205$ нм с молекулой имеет результатом распад этой молекулы на её фрагменты, в то время как при взаимодействии с излучением $\lambda > 205$ молекула SO_2 может либо диссоциировать, либо вернуться в основное состояние, сбросив возбуждение. Следовательно, высокая эффективность протекания фотохимических реакций под воздействием коротковолнового излучения обуславливает проявление соответствующих изотопных эффектов.

Таким образом, проведенные эксперименты с ртутной лампой ДРЛ убедительно доказали, что соотношения между изотопными эффектами зависят от того, доступно или нет излучение с длинами волн < 200 нм для фотолиза SO_2 (Игнатъев и др., 2019). Более детальные исследования фракционирования изотопов в процессах фотолиза SO_2 с участием коротковолнового излучения обсуждается в разделе 3.2 данной главы.

3.1.2.3. Зависимость от температуры

В текущем разделе рассмотрено влияние температурного фактора на изотопные эффекты. На рисунке 3.7 показаны линии изотопных трендов, аппроксимирующие данные из экспериментов с полным и обрезанным спектром ($\lambda > 200$ нм) ДРЛ лампы. Эксперименты проведены при постоянном давлении $p_{\text{SO}_2}=1013$ мбар в температурном диапазоне 7–200°C. Данные из этих экспериментов суммированы в таблице 3.4.

Эксперименты по фотолизу SO_2 с полным спектром ДРЛ лампы (рисунок 3.7) выявили, что с увеличением температуры магнитуда изотопных эффектов уменьшается ~ от -155.4‰ до -33.3‰ и от 234.4‰ до 46.8‰ для $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, соответственно. При этом величина отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ не меняет своего значения во всём температурном диапазоне. Другими словами, наклон изотопного тренда не зависит от температурного фактора.

Таблица 3.4. Изотопные данные для образцов элементарной серы S_8 , полученных в фотохимических экспериментах с обрезанным и полным спектром излучения Hg лампы типа ДРЛ. Эксперименты проведены при разной температуре и одинаковом парциальном давлении $SO_2 \sim 1013$ мбар. Изотопные отношения серы в S_8 представлены относительно изотопных отношений в исходном газе SO_2 (по Игнатъев и др., 2019 с дополнениями).

Обрезанный спектр излучения Hg лампы типа ДРЛ ($\lambda > 200$ нм)			Полный спектр излучения Hg лампы типа ДРЛ ($\lambda > 180$ нм)		
T (°C)	$\delta^{34}S$ (‰)	$\Delta^{33}S$ (‰)	T (°C)	$\delta^{34}S$ (‰)	$\Delta^{33}S$ (‰)
7	102.4	- 4.63	20	- 155.4	234.39
7	95.6	- 4.89	20	- 145.4	232.76
7	96.9	- 4.71	60	- 86.7	122.12
10	95.7	- 4.83	110	- 46.3	53.80
10	76.8	- 4.29	110	- 46.2	54.08
10	76.6	- 4.25	110	- 46.4	54.06
15	74.7	- 4.25	120	- 43.7	47.19
25	67.5	- 4.28	120	- 43.3	47.12
30	63.6	- 3.38	130	- 33.7	46.85
30	63.9	- 3.40	130	- 33.3	46.78
30	67.2	- 3.34	130	- 36.2	53.69
30	65.7	- 4.18	130	- 36.4	53.68
35	63.5	- 3.97	130	- 36.3	53.41
35	63.2	- 3.84			
45	50.8	- 3.11			
50	47.7	- 2.30			
50	47.2	- 2.27			
75	28.6	- 1.34			
75	30.6	- 1.36			
100	16.1	- 0.76			
150	3.0	- 0.23			
150	3.2	- 0.21			
150	8.1	- 0.48			
200	-3.0	0.20			

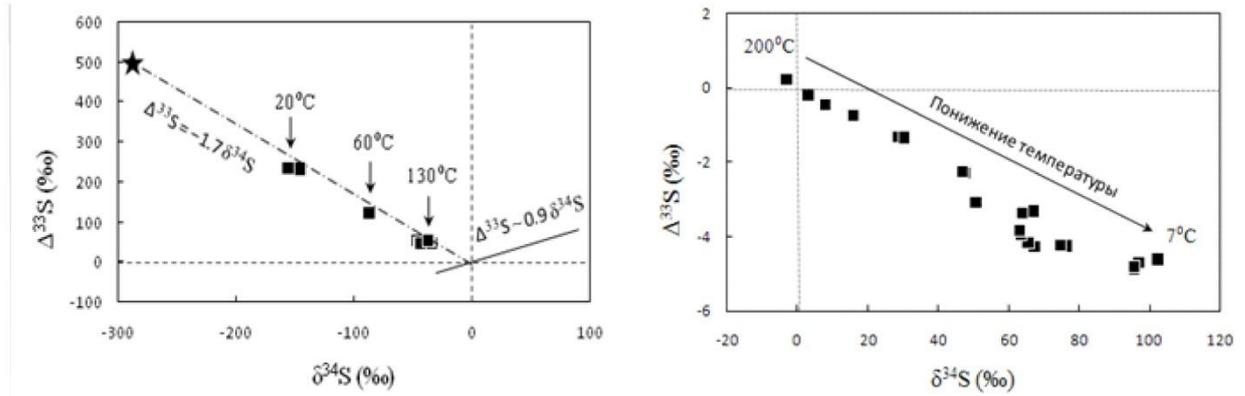


Рисунок 3.7 – Графики демонстрируют изменение значений $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в продукте фотохимической реакции S_8 (элементарная сера) в зависимости от температуры в экспериментах по фотолизу SO_2 под воздействием полного спектрального излучения Hg лампы типа ДРЛ (график слева) и обрезанного (график справа) спектра ДРЛ лампы. Данные из таблицы 4. Рисунок модифицирован из работы (Игнатьев и др., 2019).

Аналогичное поведение изотопных эффектов обнаружено в экспериментах с обрезанным спектром ДРЛ лампы: увеличение температуры сопровождается уменьшением магнитуды $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ от 102.4‰ до -3.0 ‰ и от -4.6 ‰ до 0.2‰, соответственно. Данные аппроксимируются прямой линией с наклоном $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = -0.05$ (рисунок 3.7). То есть наклон изотопного тренда не изменяется с температурой, как и в предыдущих наших экспериментах.

Общая тенденция на понижение изотопных эффектов с увеличением температуры может служить признаком единого механизма, по которому происходит масс-независимое фракционирование изотопов в экспериментах с полным и обрезанным спектром ДРЛ лампы, а именно по механизму самоэкранирования (Lyons, 2007; Ono et al., 2013; Lyons et al., 2018). В этом случае уменьшение амплитуды изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ объясняется влиянием температуры на спектр поглощения изотопологов $^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$ и $^{36}\text{SO}_2$. Повышение температуры вызывает уширение полос поглощения, принадлежащих изотопологам $^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$ и $^{36}\text{SO}_2$ (см. рисунок 1.11, глава 1), что приводит к нивелированию спектральных сдвигов между этими изотопологами и, как следствие, к уменьшению магнитуды изотопной аномалии, вплоть до полного её исчезновения. Что касается величин $\delta^{34}\text{S}$, то уменьшение их значений с ростом температуры вполне ожидаемо и подчиняется обычному закону масс-зависимого фракционирования изотопов, в соответствии с которым коэффициент фракционирования находится в обратной зависимости от температуры.

О наличии тенденции к снижению изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ с ростом температуры свидетельствуют так же экспериментальные данные, опубликованные в работе (Whitehill et al., 2015). В экспериментах по фотолизу SO_2 в качестве источника излучения была применена Хе лампа. Температурная зависимость исследована в диапазоне от -48°C до 2°C при общем давлении в реакционной системе 1013 мбар и парциальном давлении $p\text{SO}_2 = 1$ мбар. Эти авторы нашли, что с увеличением температуры магнитуа изотопных эффектов уменьшалась от 191‰ до 129‰ и от 9.1‰ до 5.5‰ для $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, соответственно. Однако, отношение между изотопными эффектами $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}=0.04$ оставалось практически неизменным во всём температурном диапазоне. Это указывает на отсутствие температурной зависимости угла наклона изотопных трендов, как и в наших экспериментах.

Таким образом, экспериментальный факт – отсутствие зависимости изотопных отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ от температуры – установленный при проведении фотохимических реакций SO_2 в различных условиях, свидетельствует о том, что температурный фактор не влияет на характер корреляционных взаимосвязей между изотопными эффектами.

Из приведённых выше экспериментальных исследований масс-независимого фракционирования изотопов серы в фотохимических реакциях SO_2 можно сделать следующие общие заключения. Закономерности фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 связаны со спектральными характеристиками излучения. В спектральном диапазоне 200–400 нм основным фактором, определяющим соотношение между изотопными эффектами, является относительное спектральное распределение интенсивности излучения (Игнатъев и др., 2019). По мере увеличения интенсивности длинноволнового излучения (в области >250 нм) угол наклона изотопных трендов $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ изменяется с отрицательных значений на положительные, при этом угол наклона $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$, напротив, переходит из положительной области значений в отрицательную. Обнаруженная закономерность обусловлена действием конкурирующих процессов фотодиссоциации и фотовозбуждения SO_2 в спектральных областях 200–220 нм и 250–400 нм, соответственно. Однако, в реакциях, где фотолиз SO_2 инициирован коротковолновым УФ излучением ($\lambda < 200$ нм), поведение изотопных эффектов должно подчиняться иным закономерностям.

3.2. Фотолиз SO₂ действием излучения с длинами волн $\lambda \geq 184.9$ нм

В этом разделе рассматриваются эффекты, производимые коротковолновым излучением ($\lambda < 200$ нм) на фракционирование изотопов серы в процессах фотолиза SO₂. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, авторы большинства работ, направленных на выяснение причин и условий появления изотопных аномалий серы в архейских породах, придерживаются той точки зрения, что солнечное излучение с длинами волн менее 200 нм вряд ли имело большое значение для фотохимии в ранней атмосфере Земли, так как оно могло существенно ослабляться в архейской атмосфере из-за поглощения газами CH₄ и CO₂ (Lyons, 2007; Whitehill, Ono, 2012). В связи с этим эффекты коротковолнового излучения не изучались при моделировании процессов фотолиза SO₂. Однако, как показали наши предшествующие эксперименты (Веливецкая и др., 2020), излучение с длинами волн $\lambda < 200$ нм оказывает заметное влияние на характер фракционирования изотопов, даже в том случае, если его интенсивность на порядки меньше по отношению к интенсивности в более длинноволновой области излучений. Наши данные заставляют пересмотреть существующие взгляды на фотохимию SO₂ в ранней атмосфере Земли; нет запретов, принципиально исключающих фотолиз SO₂ под воздействием излучения из коротковолновой области. Возможность распознать источник изотопных аномалий в архейских породах существенно расширяется при переходе к фотохимическим реакциям SO₂, инициируемым коротковолновым излучением. Ниже приводятся результаты экспериментального моделирования процессов фотолиза SO₂ в спектральной области, включающей коротковолновое излучение.

3.2.1. Фотохимические эксперименты

Для моделирования фотохимических реакций SO₂ в бескислородной атмосфере была разработана и создана экспериментальная установка, схема которой представлена на рисунке 3.8.

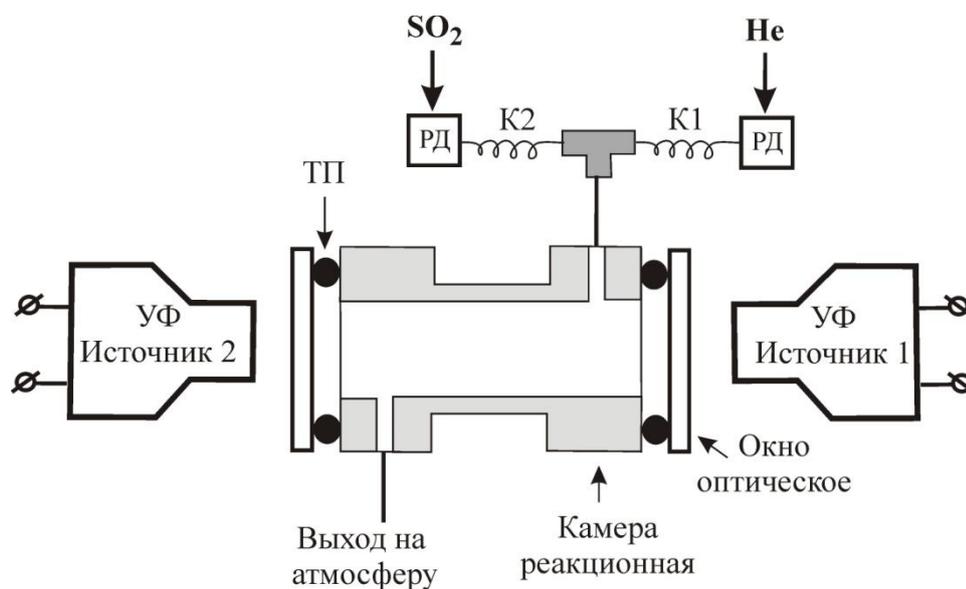


Рисунок 3.8 – Схема экспериментальной проточной установки, используемой для фотохимических экспериментов. ТП- тефлоновая прокладка изолирующая; К1 и К2 – капиллярная трубка 1 и 2; РД – редуктор давления газовый.

Реакционная камера (внутренний диаметр 20 мм и длина 10 мм) изготовлена из тефлона и укомплектована двумя оптическими окнами из фторида магния MgF_2 с границей пропускания в вакуумной УФ области до 160 нм (ООО «Электростекло», Россия). Камера имеет два порта для ввода и вывода газа. Газовая смесь SO_2+He постоянно продувается через камеру. Общее давление газовой смеси – 1013 мбар, парциальное давление газовых компонентов контролируется с помощью редукторов давления и капиллярных трубок (рисунок 3.8). В фотохимических экспериментах мы использовали чистый газ SO_2 (99.98%, производитель ООО "Чистые Газы Плюс", Новосибирск, Россия) и сверхчистый гелий марки 6.0 (99.9999%).

В конструкции камеры предусмотрена возможность одновременного облучения SO_2 двумя различными источниками излучения. Мы применяли следующие источники излучения: (1) ртутная лампа низкого давления (РЛНД) мощностью 15 Вт с дискретным излучением на длинах волн 184.9 нм и 253.7 нм; (2) лазерная система UP-213, New Wave Research (лазер YAG:Nd, длина волны излучения 213 нм); (3) Хе лампа мощностью 150 Вт с непрерывным спектром излучения на длинах волн $\lambda \geq 200$ нм. В исследовании были также использованы данные из экспериментов с ArF эксимерным лазером, генерирующим излучение на длине волны 193 нм (Farquhar et al., 2001). На рисунке 3.9 проиллюстрированы области излучения вышеуказанных источников в сравнении со спектром поглощения молекул SO_2 .

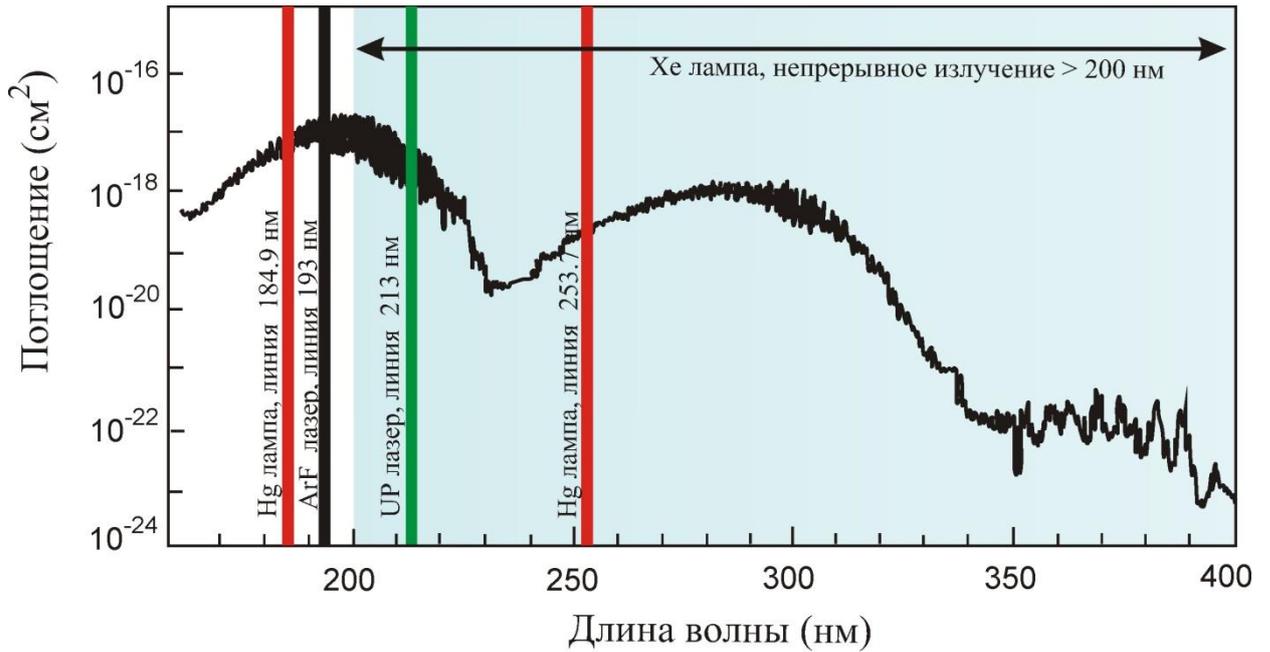


Рисунок 3.9 – На графике сопоставлены области излучения источников света со спектром поглощения газа SO_2 . Ртутная лампа низкого давления – красные линии 184.9 нм и 253.7 нм; ArF эксимерный лазер – чёрная линия 193 нм; UP лазер – зелёная линия 213 нм; Хе лампа – сплошная область голубого цвета $\lambda > 200$ нм)

Одна серия экспериментов была проведена с применением только Hg лампы низкого давления, чтобы установить особенности в поведении изотопных эффектов, ассоциирующихся с коротковолновым излучением ($\lambda < 200$ нм). Парциальное давление SO_2 варьировали в диапазоне 2–1013 мбар. Фотолиз SO_2 осуществляли под воздействием полного спектрального излучения ртутной лампы низкого давления, то есть под воздействием резонансного излучения на длинах волн 184.9 нм и 253.7 нм. При этом важно заметить, что в силу большого различия скоростей обоих процессов (см. раздел 3.1.2.2), величина изотопных эффектов должна однозначно отвечать фракционированию изотопов в процессах фотолиза SO_2 под воздействием излучения 184.9 нм. Это подтверждено в дополнительных экспериментах с Hg лампой низкого давления. В экспериментах было использовано оптическое окно из кварцевого стекла марки KB с пропусканием в УФ области до 200 нм (ООО «Электростекло», Россия), что позволило изолировать SO_2 от воздействия излучения на длине волны 184.9 нм и вычленить изотопный эффект, связанный с фотохимическими реакциями SO_2 , инициированными излучением 253.7 нм. Экспериментальные параметры всех экспериментов и результаты измерения изотопного состава серы в продуктах фотолиза SO_2 суммированы в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Парциальное давление SO_2 и изотопные данные для образцов элементарной серы (продукт фотолиза SO_2), полученных в фотохимических экспериментах с Hg лампой низкого давления (по Веливецкая и др., 2020 с изменениями).

$p\text{SO}_2$ (мбар)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$	$\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$
2.1	-325.4	556.05	549.1	-1.71	1.0
3.7	-326.6	563.19	556.4	-1.72	1.0
12	-328.2	566.31	553.4	-1.73	1.0
20	-330.1	566.65	547.1	-1.72	1.0
25	-327.5	563.92	548.6	-1.72	1.0
45	-322.2	562.41	535.2	-1.75	1.0
50	-316.8	557.63	525.1	-1.76	0.9
70	-323.1	556.11	528.7	-1.72	1.0
83	-319.8	549.20	521.1	-1.72	0.9
200	-301.9	516.83	493.5	-1.71	1.0
1013	-226.0	349.77	334.9	-1.55	1.0

В другой серии экспериментов были задействованы одновременно Хе лампа и Hg лампа низкого давления (Хе–Hg эксперименты). Здесь мы тестировали зависимость изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ от интенсивности излучения. В экспериментах уменьшали интенсивность излучения от Hg лампы низкого давления, оставляя неизменным излучение от Хе лампы. Для этого перед ртутной лампой была расположена щель, ширина которой ограничивала и, тем самым, контролировала поток световой энергии от Hg лампы. Условия проведения этих экспериментов и полученные результаты суммированы в таблице 3.6.

В заключительной серии экспериментов были задействованы одновременно UP-213 лазер и Hg лампа низкого давления (UP-213–Hg эксперименты). В этих экспериментах так же менялась интенсивность излучения Hg лампы низкого давления для выявления закономерностей в поведении изотопных эффектов. В таблице 3.6 приведены экспериментальные параметры и полученные результаты измерения изотопного состава серы в продуктах фотолиза SO_2 .

Таблица 3.6. Условия проведения Xe–Hg и UP-213–Hg экспериментов и результаты изотопных анализов в продуктах (элементарная сера) фотолиза SO₂ (Веливецкая и др., 2020).

Условия эксперимента				Изотопные данные				
pSO ₂ (мбар)	SO ₂ плотность колонок (молекул/см ²)	% Xe лампа	% Hg лампа	δ ³⁴ S (‰)	Δ ³³ S (‰)	Δ ³⁶ S (‰)	Δ ³³ S/δ ³⁴ S	Δ ³⁶ S/Δ ³³ S
<i>Xe – Hg эксперимент</i>								
1013	2.7E+19	100	100	-247.6	445.2	399.1	-1.8	0.9
1013	2.7E+19	100	35	-75.2	171.8	115.2	-2.3	0.7
1013	2.7E+19	100	15	-5.9	103.2	50.6	-17.6	0.5
1013	2.7E+19	100	5	45.5	44.3	-2.6	1.0	-0.1
170	4.6E+18	100	100	-140.9	220.0	189.9	-1.6	0.9
170	4.6E+18	100	100	-141.9	221.5	191.0	-1.6	0.9
170	4.6E+18	100	100	-139.2	217.6	187.8	-1.6	0.9
170	4.6E+18	100	35	-44.1	123.5	74.1	-2.8	0.6
170	4.6E+18	100	15	19.4	58.6	6.4	3.0	0.1
170	4.6E+18	100	5	98.8	32.8	-11.8	0.3	-0.4
170	4.6E+18	100	5	100.2	33.0	-12.3	0.3	-0.4
70	1.9E+18	100	10	76.0	75.1	23.6	1.0	0.3
70	1.9E+18	100	5	106.7	37.6	-5.4	0.4	-0.1
70	1.9E+18	100	2	124.2	18.5	-22.1	0.1	-1.2
<i>UP-213 – Hg эксперимент</i>								
70	1.9E+18	100*	0	870.9	-26.6	-248.9	-0.03	14.7
70	1.9E+18	100*	25	595	68.6	-248.9	0.1	-3.6
70	1.9E+18	100*	55	261	199.3	-36.3	0.8	-0.2

N – количество экспериментов

σ – стандартное отклонение

*– данные для UP-213

В ходе выполнения всех фотохимических экспериментов на внутренние стенки реакционной камеры осаждались элементарная сера и оксид серы (VI) – конечные продукты реакций, образующиеся при фотолизе SO₂. Операции по сбору и очистке образцов элементарной серы аналогичны тем, что описаны в разделе 3.1.1. Измерение изотопного состава серы в полученных образцах произведено с помощью локального лазерного метода, описанного в главе 2.

3.2.2. Вариации величин $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ и взаимоотношения между ними в продуктах фотолиза SO_2 действием излучения $\lambda \approx 185 \text{ нм}$

3.2.2.1. Зависимость от парциального давления SO_2

В наших исследованиях уже было продемонстрировано, что величина изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$, ассоциирующихся с фотохимическими реакциями SO_2 в спектральной области $\lambda > 200 \text{ нм}$, зависит от парциального давления SO_2 в системе (см. раздел 3.1.2.1). Проявление такой особенности не ограничивается только длинноволновой областью излучений ($\lambda > 200 \text{ нм}$). Мы нашли, что зависимость изотопных эффектов от парциального давления SO_2 проявлена и при переходе в спектральную область $\lambda < 200 \text{ нм}$. На рисунке 3.10 представлены изотопные данные из экспериментов с Hg лампой низкого давления в зависимости от парциального давления SO_2 ($p\text{SO}_2$). Как видно из рисунка, с увеличением парциального давления SO_2 магнитуда изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ уменьшается. Такое поведение не противоречит представлению о продуцировании изотопных эффектов по механизму самоэкранирования (Lyons, 2007; Ono et al., 2013; Lyons et al., 2018) и объясняется уширением спектральных полос поглощения для изотопологов $^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$ и $^{36}\text{SO}_2$ (см. рисунок 1.11, глава 1).

Следующее сопоставление изотопных данных из экспериментов по фотолизу SO_2 в коротковолновой области $\lambda < 200 \text{ нм}$ (Hg лампа низкого давления, рисунок 3.10) и длинноволновой области $\lambda > 200 \text{ нм}$ (Xe лампа, рисунок 3.4) показывает, что общей тенденцией для изотопных эффектов в этих двух спектральных областях является понижение их магнитуды с повышением парциального давления SO_2 . Однако имеются также существенные различия. Несравненно бóльший изотопный эффект наблюдается при фотолизе SO_2 в спектральной области $\lambda < 200 \text{ нм}$. Магнитуда изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ достигает значений около 550‰, против $\Delta^{33}\text{S} \approx 8\text{‰}$ и $\Delta^{36}\text{S} \approx -27\text{‰}$ в спектральной области $\lambda > 200 \text{ нм}$. Для продуктов фотохимических реакций SO_2 в коротковолновой области излучений характерно обеднение изотопом ^{34}S относительно исходного SO_2 ($\delta^{34}\text{S} \approx -330\text{‰}$), но – обогащение ($\delta^{34}\text{S} \approx 117\text{‰}$) в более длинноволновой ($\lambda > 200 \text{ нм}$) области излучений.

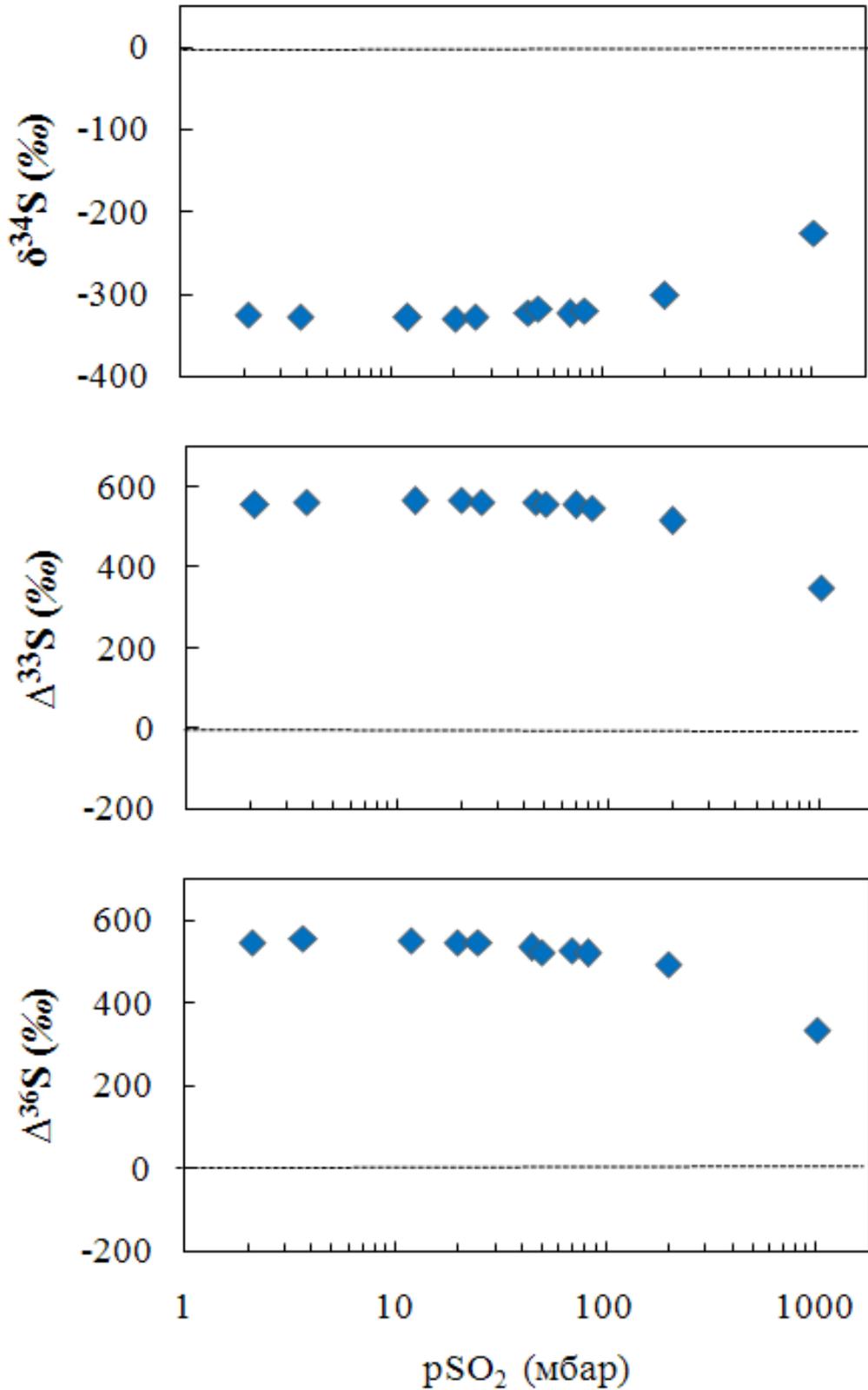


Рисунок 3.10 – Результаты экспериментов по фотолизу SO₂ с ртутной лампой низкого давления. Графики (а-в) показывают изменение изотопного состава δ³⁴S и амплитуды аномалий Δ³³S и Δ³⁶S в продукте фотолиза S⁰ (элементарная сера) в зависимости от парциального давления SO₂. Данные из таблицы 3.5. Рисунок модифицирован из работы (Веливецкая и др., 2020).

Характерные особенности и различия проявлений изотопных эффектов при фотолизе SO_2 в разных спектральных областях не могут быть объяснены с точки зрения действия механизма оптического самоэкранирования изотопологов SO_2 . Это, скорее всего, связано со специфическими квантовомеханическими эффектами, которые проявляются при разрыве химических связей молекулы SO_2 по механизму прямой диссоциации (в случае фотолиза SO_2 действием излучения $\lambda < 205$ нм) или через промежуточное преддиссоциативное состояние (в случае фотолиза SO_2 действием излучения $\lambda > 205$ нм). На рисунке 3.11 приведена схематическая диаграмма энергетических профилей молекул SO_2 , вовлечённых в процессы непосредственной диссоциации и преддиссоциации. Процесс прямой фотодиссоциации включает в себя фотоиндуцированный переход из основного связанного электронного состояния молекулы SO_2 в электронное состояние, для которого межъядерные силы являются всегда отталкивающими, так называемое репульсивное состояние. Время жизни молекулы, находящейся в репульсивном состоянии, настолько мало (< 1 пикосекунды), что её судьба с высокой вероятностью заканчивается разрывом связи (Katagiri et al., 1997; Hydutsky et al., 2008). Преддиссоциация включает в себя фотоиндуцированный переход не в репульсивное электронное состояние, а в преддиссоциативное состояние – колебательное состояние в связанном возбужденном электронном состоянии, которое энергетически связано с потенциальной кривой репульсивного состояния. Из рисунка 3.11 видно, что при некотором значении межъядерного расстояния, кривые репульсивного и связанного возбужденного состояния имеют пересечение, то есть имеют одинаковую энергию. Если энергия колебательного состояния молекулы SO_2 находится вблизи энергии пересечения кривых, происходит туннелирование из связанного возбужденного электронного состояния в репульсивное электронное состояние, заканчивающееся разрывом связи. Такая диссоциация, связанная с туннелированием, называется преддиссоциацией, так как она вызвана действием фотонов с меньшей энергией (бóльшей длины волны), чем это требуется для диссоциации непосредственно из репульсивного электронного состояния.

Очевидно, что диссоциация SO_2 , осуществляемая по двум разным каналам, является причиной того, что изотопные эффекты, ассоциирующиеся с фотолизом SO_2 в длинноволновой и коротковолновой спектральных областях, проявляются в разной степени. В этих процессах – диссоциация и преддиссоциация – избирательное фракционирование изотопов основано на изотопически различных энергиях колебательных состояний молекулы SO_2 (рисунок 3.11). Молекула SO_2 , содержащая более легкий изотоп, имеет бóльшую частоту колебаний и, следовательно, требует поглощения излучения с более высокой частотой или, другими словами, с меньшей длиной волны.

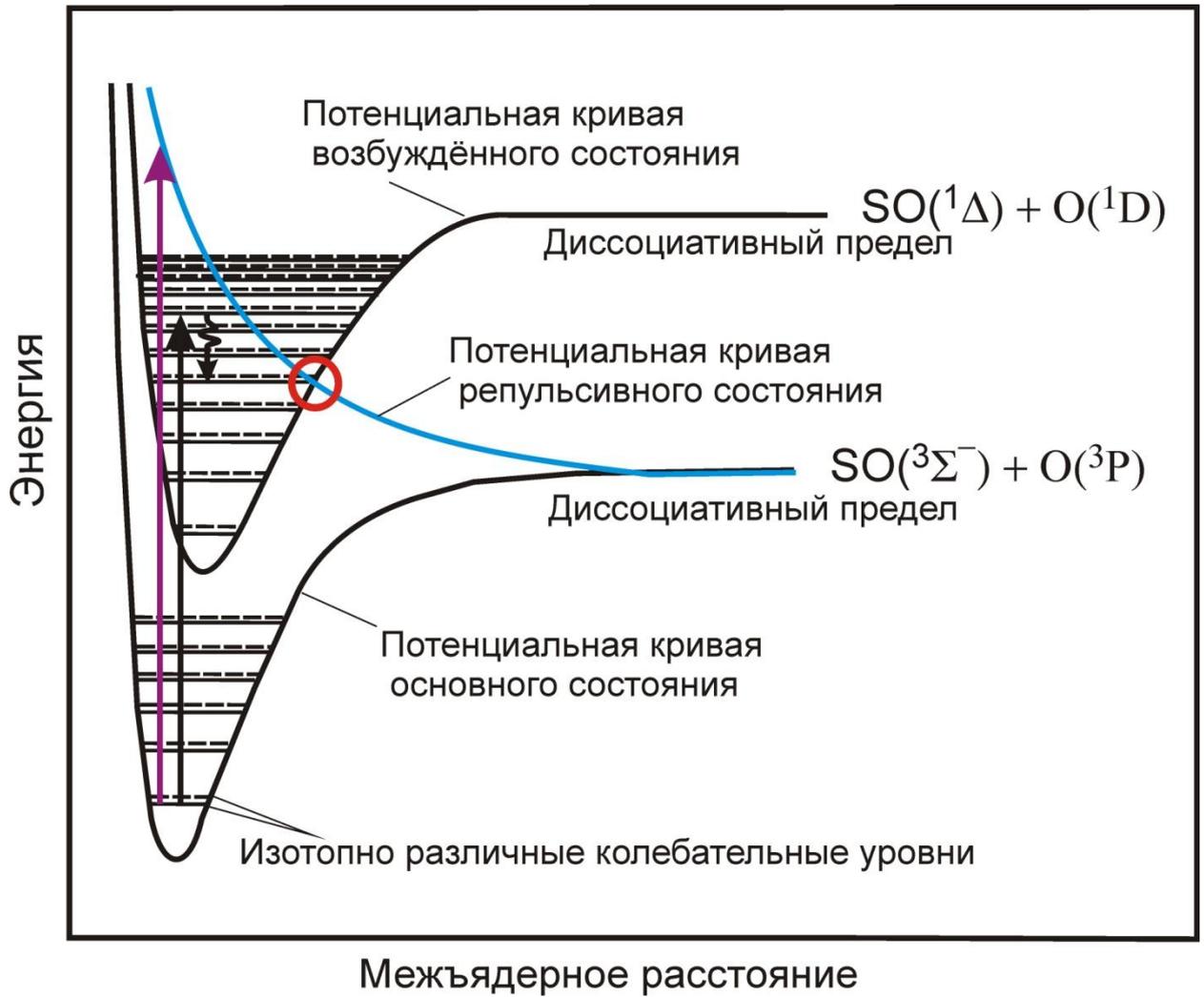


Рисунок 3.11 – Три кривые потенциальной энергии отражают профиль энергии молекулярных связей как функцию межъядерного расстояния. Кривые для основного электронного состояния и связанного возбужденного электронного состояния демонстрируют минимумы энергии и, таким образом, представляют стабильные молекулярные конфигурации. Кривая для репульсивного электронного состояния представляет собой нестабильную конфигурацию, в которой молекула диссоциирует, так как действуют силы отталкивания. Процесс прямой диссоциации молекул SO_2 продемонстрирован фиолетовой стрелкой, которая представляет индуцированный излучением $\lambda < 200$ нм переход из основного состояния непосредственно в репульсивное электронное состояние. Преддиссоциация молекул SO_2 продемонстрирована чёрной стрелкой, которая представляет индуцированный излучением $\lambda > 200$ нм переход изотопной молекулы SO_2 из основного состояния в одно из колебательных состояний внутри связанного возбуждённого электронного состояния. Этот переход может привести к переходу на нижний колебательный уровень, с которого молекула туннелирует из связанного возбужденного электронного состояния в репульсивное электронное состояние (совпадение энергий отмечено красной окружностью) и затем диссоциирует. Рисунок модифицирован из работы (Katagiri et al., 1997).

Экспериментальное изучение и получение количественных оценок энергетических состояний молекул SO_2 , а также распознавание каналов химической трансформации до сих пор вызывают сложности, особенно для репульсивных состояний из-за их чрезвычайной неустойчивости. В недавних теоретических работах (Xie et al., 2017; Kumar, Poirier, 2019), рассматривающих динамику диссоциации изотопных молекул SO_2 , показано, что энергетическое состояние конечных продуктов диссоциации определяется, главным образом, волновой функцией электронно-возбуждённого состояния молекул SO_2 на барьере диссоциации. Это даёт веские доводы в пользу нашего объяснения эффектов избирательного фракционирования изотопов при фотолизе SO_2 .

Таким образом, характерные особенности проявлений изотопных эффектов при фотолизе SO_2 в коротковолновой спектральной области мы связываем со спецификой процессов диссоциации, а именно с переходом молекул SO_2 непосредственно в репульсивное состояние при поглощении излучения $\lambda < 200$ нм. Это не исключает спектрального изотопного эффекта, связанного с различием в распространённости изотопологов SO_2 (эффект самоэкранирования), который успешно объясняет обнаруженную в наших экспериментах зависимость величин $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ от парциального давления SO_2 (рисунок 3.10).

3.2.2.2. Характер корреляционных зависимостей между величинами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$

Другой наиболее важный результат в плане дальнейших экспериментальных исследований относится к выявлению корреляционных зависимостей между величинами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотохимических реакций SO_2 , инициируемых излучением $\lambda \approx 184.9$ нм. Были установлены следующие закономерности: $\Delta^{33}\text{S} = -1.7\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} = \Delta^{33}\text{S}$ (Веливецкая и др., 2020). На рисунке 3.12 показаны линии изотопных трендов $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}-\Delta^{33}\text{S}$. Полученные нами наклоны изотопных трендов $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = -1.7$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = 1.0$ хорошо согласуются с данными, полученными в работе (Farquhar et al., 2001). Авторы этой работы получили значения $\delta^{34}\text{S} = -288.0\text{‰}$, $\Delta^{33}\text{S} = 500.6\text{‰}$ и $\Delta^{36}\text{S} = 306.2\text{‰}$ в эксперименте с Hg лампой низкого давления при парциальном давлении SO_2 между 13 и 26 мбар. Согласно этим данным, отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ имеют значения -1.7 и 0.6 , соответственно. В отличие от исследований (Farquhar et al., 2001), мы протестировали вариации величин $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ более подробно в широком диапазоне давлений $p\text{SO}_2$ от 5 мбар до 1013 мбар. Наши данные свидетельствуют, что соотношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ не зависят от парциального давления SO_2 в фотохимических реакциях SO_2 , инициируемых излучением в спектральной области $\lambda < 200$ нм. Заметим, тот же самый

эффект был установлен нами и для фотолиза SO_2 в спектральной области $\lambda > 200$ нм в экспериментах с источниками излучения, генерирующими излучение на длинах волн более 200 нм (см. раздел 3.1). Но самое главное – характер корреляционных зависимостей между величинами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ существенно различается при переходе из одного спектрального диапазона в другой: в коротковолновом диапазоне излучений (Hg лампа низкого давления) характерны отрицательные значения для отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и положительные для $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, а в длинноволновой области излучений (Xe лампа), напротив, положительные значения для отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и отрицательные для $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ (см. рисунки 3.12 и 3.5). Отсюда можно сделать достаточно обоснованное обобщение и утверждать, что соотношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 зависят главным образом от спектрального состава излучения и не зависят от парциального давления SO_2 в фотохимических реакциях, инициируемых излучением во всём исследуемом УФ диапазоне длин волн.

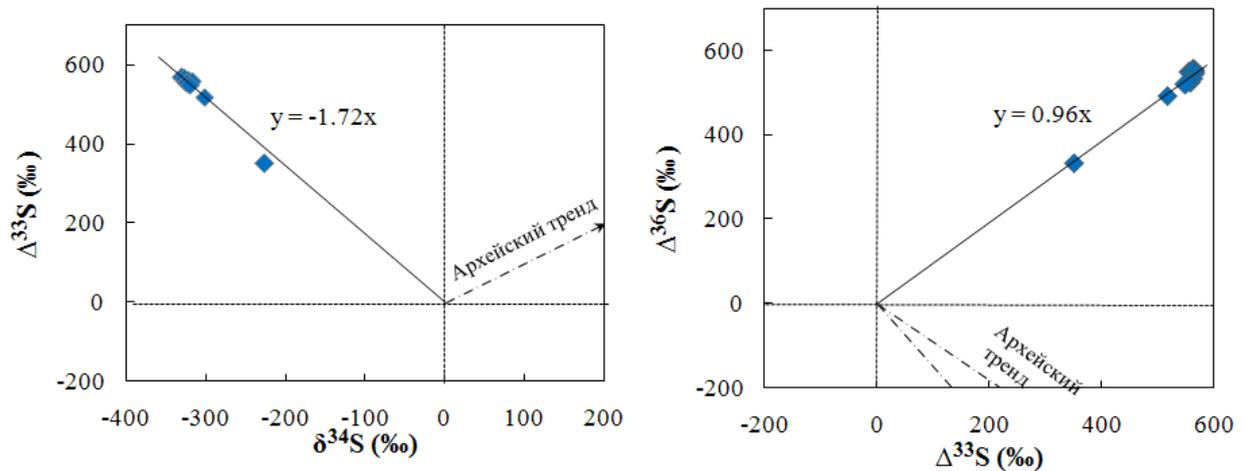


Рисунок 3.12 – Экспериментальные данные $\Delta^{33}\text{S}$ относительно $\delta^{34}\text{S}$ (а) и $\Delta^{36}\text{S}$ относительно $\Delta^{33}\text{S}$ (б) для элементарной серы, продукта фотохимических реакций SO_2 , полученной в экспериментах с Hg лампой низкого давления. Для сравнения приведены архейские тренды, обозначенные штрихпунктирными линиями. Рисунок модифицирован из работы Веливецкая и др., 2020.

Таким образом, фотолиз SO_2 в двух разных, отдельно взятых спектральных областях имеет результатом формирование элементарной серы с контрастными изотопными характеристиками, что связано с различием в механизмах, по которым происходит разложение SO_2 под действием коротковолнового излучения ($\lambda < 200$ нм) и излучения в более длинноволновой области. Экспериментально обнаруженные изотопные эффекты, однако, не сопоставимы с теми, что присущи сульфидам из осадочных пород

архейского возраста. Поэтому весьма проблематично ассоциировать процессы фотолиза SO_2 в этих отдельно взятых спектральных областях с источником изотопных аномалий в архейских породах.

Хотя экспериментально установленные зависимости отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ при фотолизе SO_2 в разных спектральных областях не согласуются с таковыми, имеющими место в архейских породах, они не являются однозначным опровержением представления о фотолизе SO_2 , как о фотохимическом источнике изотопных аномалий в древних породах. Наши данные ещё не исключают принципиальной возможности произвести в эксперименте архейские соотношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 . Мы предполагаем, что сложение изотопных эффектов, отвечающих процессам фотолиза SO_2 в разных спектральных областях, позволит воспроизвести характерные для архейских пород отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$.

3.2.2.3. Изотопные эффекты $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 действием комбинированного излучения из коротковолнового и длинноволнового спектральных диапазонов

Проверка сделанного выше предположения о возможности воспроизвести характерные для архейских пород отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ была осуществлена в Хе–Hg и UP-213–Hg экспериментах (см. раздел 3.2.1). В экспериментах установлены закономерности поведения изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в зависимости от интенсивности Hg-излучения. Результаты Хе–Hg экспериментов, полученные для трёх значений парциального давления SO_2 (1013, 170 и 70 мбар), представлены на рисунке 3.13. Результаты UP-213–Hg экспериментов представлены на рисунке 3.14.

Из рисунка 3.13 видно, что экспериментальные данные обнаруживают явные закономерности в поведении изотопных эффектов. Во-первых, наблюдается практически линейный характер зависимости отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ от интенсивности Hg-излучения для всех значений $p\text{SO}_2$. Изотопные данные находятся вдоль линий, которые соединяют исходные данные, полученные в экспериментах только с Хе лампой и только с Hg лампой низкого давления. Во-вторых, экспериментальные тренды имеют пересечение с линиями архейских трендов.

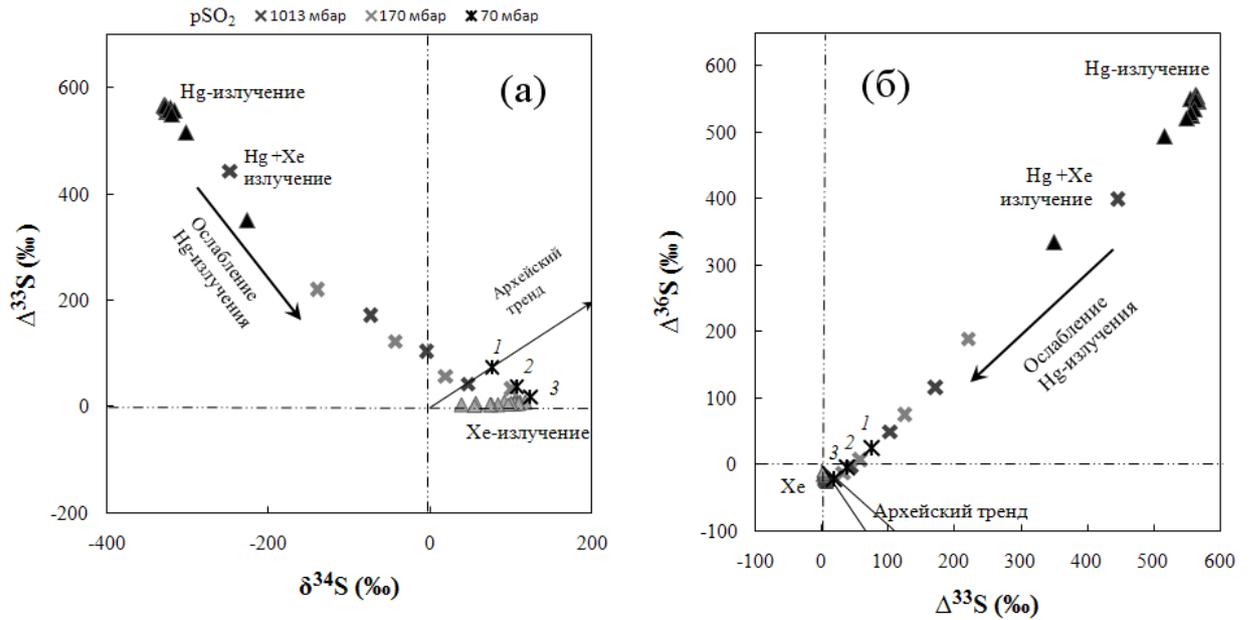


Рисунок 3.13 – Отношение между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ (а) и отношение между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ (б) для элементарной серы (продукт фотолиза SO_2), полученной в экспериментах с применением Hg и Xe ламп одновременно (Xe–Hg эксперименты). В экспериментах уменьшали интенсивность Hg-излучения, оставляя постоянным Xe-излучение. Показаны изотопные данные из трех серий Xe–Hg экспериментов, проведенных при $p\text{SO}_2=1013$ мбар (черные крестики), $p\text{SO}_2=170$ мбар (серые крестики) и $p\text{SO}_2=70$ мбар (черные звездочки). Для сравнения приведены изотопные данные из экспериментов с Hg лампой (черные треугольники) и Xe лампой (серые треугольники). Рисунок модифицирован из работы Веливецкая и др., 2020.

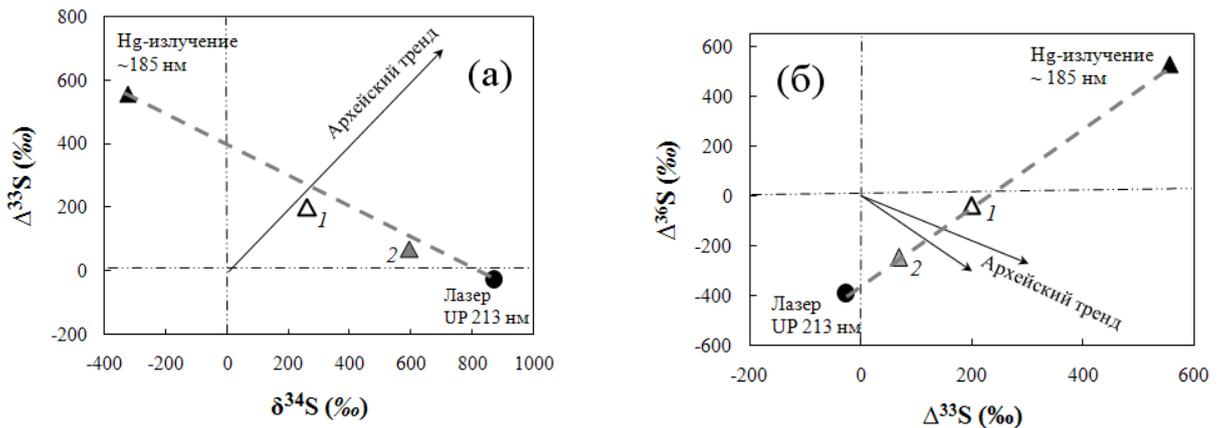


Рисунок 3.14 – Отношение между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ (а) и отношение между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ (б) для элементарной серы (продукт фотолиза SO_2) из экспериментов с применением лазерной системы UP-213 (черные кружки) и UP-213–Hg экспериментов (треугольники 1 и 2). Пунктирная линия представляет линию фракционирования изотопов серы в UP-213–Hg экспериментах при изменении интенсивности Hg-излучения и неизменном UP-213 излучении. Рисунок модифицирован из работы Веливецкая и др., 2020.

Аналогичные закономерности проявляются и в экспериментах с монохроматическим излучением (рисунок 3.14). В наших UP-213–Hg экспериментах был использован лазерный источник излучения вместо Хе лампы, то есть, по сути, мы заменили сплошное излучение с $\lambda > 200$ нм на монохроматическое излучение с длиной волны $\lambda = 213$ нм (Веливецкая и др., 2020). Такая замена повлияла на магнитуду изотопных эффектов: величина $\delta^{34}\text{S}$ возросла до 870‰ в экспериментах с лазером UP-213 против 117‰ в экспериментах с Хе лампой; величина изотопной аномалии $\Delta^{36}\text{S}$ достигла -391.9‰ против -26.7‰ ; величина изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S} = -26.6\text{‰}$ против $\Delta^{33}\text{S} = 8.4\text{‰}$ (рисунок 3.14). При этом, так же как в Хе–Hg экспериментах, величины $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ для разных значений интенсивности Hg лампы укладываются на соответствующих графиках на прямую линию, которая соединяет исходные изотопные данные для применяемых источников УФ излучения и имеет пересечение с линией архейского тренда (рисунок 3.14).

Итак, в экспериментах установлено, что имеет место линейная зависимость между отношением изотопных эффектов и интенсивностью спектральных компонентов при осуществлении фотолиза SO_2 в спектральной области, покрывающей как длинноволновый, так и коротковолновый диапазон излучений. Суммарный изотопный эффект в данном случае контролируется двумя факторами: во-первых, действием различных механизмов диссоциации SO_2 в реакциях взаимодействия с длинноволновым и коротковолновым излучением, и, во-вторых, скоростью протекания фотохимических реакций SO_2 в разных спектральных диапазонах.

Это даёт возможность по начальному состоянию фотохимической системы определить те значения параметров (парциальное давление SO_2 и относительная интенсивность спектральных компонентов), при которых должно наблюдаться согласие между экспериментально полученными и архейскими значениями отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$. В наших Хе–Hg экспериментах, проведённых при $p\text{SO}_2 = 70$ мбар, такое согласие было достигнуто, но, вместе с тем, возник ряд вопросов, о которых будет сказано ниже.

На рисунке 3.15 показаны результаты из Хе–Hg экспериментов при $p\text{SO}_2 = 70$ мбар.

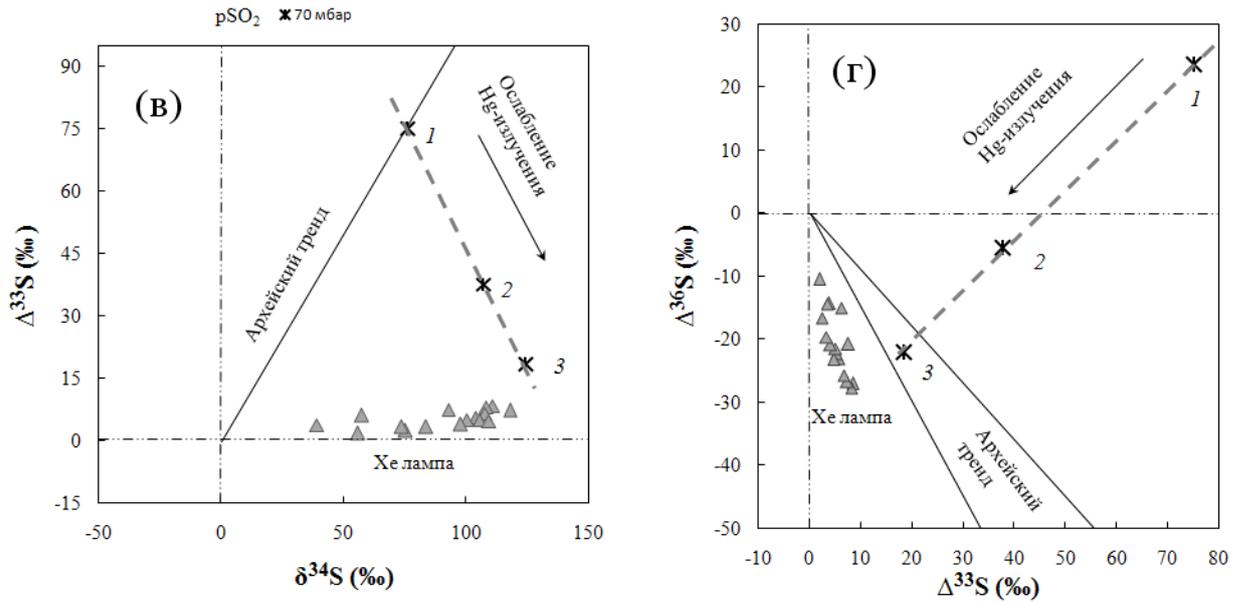


Рисунок 3.15 – Данные из Хе–Hg экспериментов, проведенных при $p\text{SO}_2=70$ мбар и следующих параметрах: 10% Hg-излучения (номер 1), 5% Hg-излучения (номер 2) и 2% Hg-излучения (номер 3). Пунктирная линия представляет линию фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 с использованием двух источников света (Хе и Hg лампы). Сплошной линией представлены архейские тренды. Рисунок модифицирован из работы (Веливецкая и др., 2020).

Из рисунка можно видеть, что величина отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$, полученная в эксперименте, хорошо согласуется с линией архейского тренда лишь при условии, если интенсивность излучения Hg лампы низкого давления составляет 10% от её номинала (рисунок 3.15в). Заметим, что при тех же условиях отношение изотопных аномалий $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ находится вне области, ограниченной соответствующими линиями архейских трендов (рисунок 3.15г). Эксперимент показал, что отношение изотопных аномалий $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ согласуется с архейскими значениями лишь при условии, если интенсивность излучения Hg лампы низкого давления составляет 2% от её номинала. Но тогда, как видно из рисунка 3.15в, отношение $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ отклоняется от линии архейского тренда. То есть имеет место двойственное положение: соответствие с архейскими трендами наблюдается либо для $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$, либо для $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, но не одновременно при одних и тех же условиях эксперимента. Такое частичное соответствие существенно осложняет интерпретацию экспериментальных результатов применительно к распознаванию условий и источников, ответственных за возникновение масс-независимых изотопных эффектов в архейских породах. Экспериментальные данные должны в полной мере воспроизводить особенности изотопных отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в архейских породах – это неперемное условие для получения однозначного ответа на вопрос, можно ли считать фотохимические реакции SO_2 источником аномалий в архейских породах.

Используя результаты исследования изотопных эффектов в фотохимических реакциях SO_2 , инициируемых излучением с длиной волны $\lambda=193$ нм (Farquhar et al., 2001), мы показали, что вышеуказанное условие может быть удовлетворено. На рисунке 3.16 сведены вместе данные из наших Хе–Hg экспериментов при $p\text{SO}_2 = 70$ мбар и данные из экспериментов Фаркуа с соавторами (Farquhar et al., 2001). В фотохимических экспериментах Фаркуа с соавторами был использован ArF эксимерный лазер, генерирующий излучение $\lambda = 193$ нм, и получены следующие изотопные данные для элементарной серы: $\delta^{34}\text{S} = -42.0\text{‰}$, $\Delta^{33}\text{S} = 67.2\text{‰}$, $\Delta^{36}\text{S} = -48.4\text{‰}$ (табл. 1 в публикации Farquhar et al., 2001). На графиках прямая линия соединяет данные из работы Фаркуа с соавторами с нашими данными, полученными при $p\text{SO}_2 = 70$ мбар и интенсивности Hg-излучения 2% от номинала (точка под номером 3 на рисунке 3.16). Эта линия, как уже установлено ранее в наших Хе–Hg и UP-213–Hg экспериментах, представляет линию фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 под воздействием разных источников излучения. В данном случае с уменьшением интенсивности ArF-излучения изотопные данные должны лежать вдоль соответствующих прямых линий на графиках. По сути, мы моделируем соотношения между изотопными эффектами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ при фотолизе SO_2 под действием излучения от трёх источников: Хе лампа ($\lambda > 200$ нм), Hg лампа низкого давления ($\lambda \approx 184.9$ нм) и ArF эксимерный лазер ($\lambda = 193$ нм). При определённых условиях суммарный изотопный эффект, полученный в результате фотохимических реакций SO_2 , будет удовлетворять архейским характеристикам. График $\delta^{34}\text{S}$ – $\Delta^{33}\text{S}$ (рисунок 3.16 а) даёт возможность вычислить значения $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, при которых отношение $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ совпадает с линией архейского тренда. Точке пересечения соответствуют значения $\delta^{34}\text{S} = 43\text{‰}$ и $\Delta^{33}\text{S} = 43\text{‰}$. Тогда величина $\Delta^{36}\text{S}$ должна иметь значение равное -35‰ , как продемонстрировано на графике в координатах $\Delta^{36}\text{S}$ – $\Delta^{33}\text{S}$ (рисунок 3.16 б). На том же графике видно, что полученное соотношение $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -0.81$, хотя не попадает ещё в среднюю часть архейской области, но уже не отклоняется от неё в значительной степени и практически совпадает с линией архейского тренда, угол наклона которого $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ равен -0.9 . То есть для обоих изотопных отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ имеем хорошее согласие с архейскими трендами. По существу, это даёт основание рассматривать фотохимические реакции SO_2 в качестве возможного источника изотопных аномалий в архейских породах. Принципиально важно заметить, что такое утверждение справедливо в том случае, если фотохимические реакции SO_2 инициированы излучением, спектр которого включает в себя коротковолновый ($\lambda < 200$ нм) и длинноволновый ($\lambda > 200$ нм) диапазон излучений. Фотолиз SO_2 только в длинноволновой или коротковолновой области, как показано в наших и предыдущих экспериментах (Masterson et al., 2011;

Whitehill, Ono, 2012; Ono et al., 2013; Игнатъев и др. 2019) продуцирует изотопные эффекты не сопоставимые или частично сопоставимые с архейскими характеристиками.

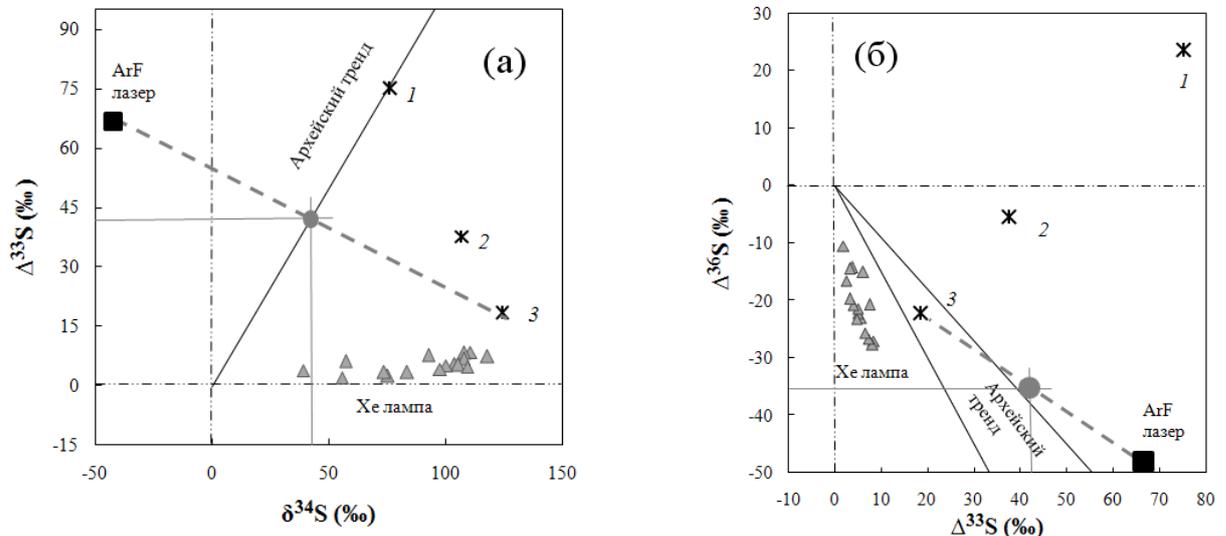


Рисунок 3.16 – Представлены изотопные данные для элементарной серы, полученные в наших Xe–Hg экспериментах (звездочки), вместе с изотопными данными, полученными в фотохимических экспериментах (Farquhar et al., 2001) с ArF эксимерным лазером $\lambda=193$ нм (черные квадраты). Номера 1, 2 и 3 представляют данные, такие же, как на рисунке 3.15. Пунктирная линия представляет линию предсказанного фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 с использованием трех источников света (Xe и Hg лампы совместно с ArF эксимерным лазером). Линия фракционирования и линия архейского тренда пересекаются при $\Delta^{33}\text{S} = 43$ ‰ (круг серого цвета на рисунке 3.16 а). Соответствующее отношение между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ лежит близ архейской области (круг серого цвета на рисунке 3.16 б). Рисунок модифицирован из работы (Веливецкая и др., 2020).

Таким образом, проведённые исследования подтверждают выдвинутое выше предположение, что изотопные отношения, характерные для архейских пород, есть результат сложения изотопных эффектов, отвечающих процессам фотолиза SO_2 в длинноволновой и коротковолновой спектральных областях. Экспериментальные данные удовлетворяют всем трём требованиям, предъявляемым к потенциальному фотохимическому источнику изотопных аномалий в архейских породах: он должен обеспечивать (1) величину изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ не менее 15‰, (2) отношение $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ примерно равное 0.9 и (3) отношение $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ должно быть между -0.9 и -1.5 (Ono, 2017). Полученные в данной работе величины $\Delta^{33}\text{S} = 43$ ‰, $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = 1.0$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -0.8$ наглядно это подтверждают. Экспериментальные фотохимические

исследования доказывают, что спектральный состав излучения и интенсивность спектральных компонентов являются ключевыми факторами, влияющими на величину вариаций отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 . При смешении двух фотохимических процессов – диссоциация и преддиссоциация SO_2 в коротковолновом ($\lambda < 200$ нм) и длинноволновом ($\lambda > 200$ нм) диапазоне излучений – возникают изотопные эффекты, отвечающие характеристикам масс-независимого фракционирования изотопов серы в архейских породах. Это заставляет пересмотреть сформировавшееся у многих исследователей убеждение, что фотохимия SO_2 является неприемлемым кандидатом на роль фотохимического источника, объясняющего возникновение изотопных аномалий в породах архейского возраста (Johnston, 2011; Ono et al., 2013; Whitehill et al., 2013; Whitehill, 2015). Характерно в этом отношении высказывание Ш. Оно: «Фотохимия SO_2 , как фотолиз, так и фотовозбуждение, не является исходной реакцией масс-независимого фракционирования изотопов серы, поскольку она не продуцирует наблюдаемых закономерностей» (The photochemistry of SO_2 , either photolysis or photoexcitation, may not be the source reaction of S-MIF because it does not produce the observed pattern) (с. 323, Ono, 2017). Однако, как показали наши экспериментальные исследования, хорошее согласие между архейскими и экспериментально полученными значениями $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ может быть достигнуто в случае участия коротковолнового излучения ($\lambda < 200$ нм) в фотохимических реакциях диссоциации SO_2 (Веливецкая и др., 2020). Поэтому есть реальные основания утверждать, что в ходе фотохимических реакций SO_2 действительно возможно продуцирование изотопных эффектов, отражающих объективные закономерности фракционирования изотопов в древних породах.

3.3. Фотолиз SO_2 в приложении к ранней атмосфере Земли

Как уже отмечалось в главе 1, изотопные аномалии серы, обнаруженные в породах архейского возраста, являются свидетельством эволюции газового состава атмосферы и её поглощательных свойств в ультрафиолетовом диапазоне. Сам факт существования изотопных аномалий серы указывает на отсутствие свободного молекулярного кислорода в ранней атмосфере Земли, так как продуцирование и сохранение масс-независимых изотопных эффектов в фотохимических реакциях SO_2 возможно только в восстановительных условиях (Farquhar et al., 2000a, 2001; Pavlov, Kasting, 2002; Zahnle et al., 2006). При достаточно низком содержании O_2 в атмосфере ультрафиолетовое излучение на длинах волн 180–300 нм может достигать нижних слоёв атмосферы и быть доступным для инициирования фотохимических реакций SO_2 . По оценкам Павлова и

Кастинга (Pavlov, Kasting, 2002) содержание O_2 не превышало 10^{-5} от современного уровня O_2 в атмосфере. Последующая фотохимическая модель (Zahnle et al., 2006) позволяет предсказать более низкое ($<10^{-6}$) содержание O_2 в атмосфере.

Экспериментальное и теоретическое моделирование фотохимических процессов показывает, что магнитуа изотопных эффектов $\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$ и соотношение между ними существенно зависят от особенностей протекания фотохимических реакций SO_2 , от того, в каком спектральном диапазоне происходит возбуждение и диссоциация SO_2 .

Согласно результатам математического моделирования фотохимических процессов в архейской атмосфере (Ueno et al., 2009), изотопные аномалии серы, наблюдаемые в архейских осадочных породах, объясняются процессами фотолиза SO_2 , которые должны преимущественно происходить в диапазоне длин волн между 180 нм и 202 нм. В своей модели эти авторы использовали экспериментально измеренные коэффициенты поглощения для изотопологов $^{32}SO_2$, $^{33}SO_2$ и $^{34}SO_2$ (Danielache et al., 2008), чтобы предсказать величину изотопной аномалии $\Delta^{33}S$ в сульфатном аэрозоле, образующемся в результате фотолиза SO_2 в архейской атмосфере. Результаты моделирования предсказали формирование сульфата с отрицательными значениями $\Delta^{33}S$ при фотолизе SO_2 в области длин волн 180–202 нм, но – положительные значения $\Delta^{33}S$ при фотолизе SO_2 в области длин волн 202–220 нм (Ueno et al., 2009). Применительно к архейской атмосфере это надо трактовать следующим образом: коротковолновое излучение играло более активную роль в процессах фотолиза SO_2 , чем длинноволновое излучение, поскольку в архейских породах наблюдаются отрицательные значения $\Delta^{33}S$ для сульфатов.

Экспериментальные факты, установленные в нашей работе при изучении изотопных эффектов в процессах фотолиза SO_2 действием излучения $\lambda > 184.9$ нм, приводят к необходимости учитывать фотохимические реакции SO_2 в коротковолновой области ($\lambda < 200$ нм) и рассматривать их, как необходимое условие для того, чтобы воспроизвести на опыте и объяснить особенности проявления изотопных аномалий в архейских породах. С этой точки зрения наши экспериментальные данные не отвергают результатов работы Уэно с соавторами (Ueno et al., 2009), полученных на основе математического моделирования фотохимических процессов SO_2 . Выводы обоих исследований подразумевают, что условия архейской атмосферы должны способствовать достаточно эффективному протеканию реакций SO_2 с излучением $\lambda < 200$ нм.

Уэно с соавторами (Ueno et al., 2009) считают, что такие условия могли иметь место в том случае, если архейская атмосфера была менее прозрачной в области 202–220 нм, чем в области 180–202 нм. То есть некоторые атмосферные газы или аэрозольные частицы, находящиеся в верхних слоях атмосферы, поглощали солнечное излучение на

длинах волн 202–220 нм и, тем самым, экранировали нижние слои атмосферы от этого излучения. Поэтому молекулы SO_2 , содержащиеся, главным образом, в нижних слоях атмосферы (< 15 км), были экранированы от воздействия излучения с длинами волн $\lambda > 202$ нм, но – «открыты» воздействию излучения в области 180–202 нм. (Ueno et al., 2009). Уэно с соавторами (Ueno et al., 2009) рассмотрели различные сценарии экранирования УФ излучения газами (O_2 , O_3 , CO_2 , H_2O , CS_2 , NH_3 , N_2O , H_2S , OCS , SO_2) и пришли к выводу, что таким экраном в архейской атмосфере являлось органическое соединение – сульфид карбонила (OCS). Содержание OCS в атмосфере не менее 5 ppm могло обеспечить экранирование SO_2 от фотолиза солнечным излучением на длинах волн $\lambda > 202$ нм. Однако, по мнению М.В.Клэра с соавторами (Claire et al., 2014) такое высокое содержание OCS не реалистично для архейской атмосферы, так как в отсутствие озона сульфид карбонила OCS подвергается интенсивному фотолизу (Domagal-Goldman et al., 2011; Zerkle et al., 2012) и его содержание не могло превышать уровня ~ 10 ppb, что не достаточно для экранирования. Поэтому эффект экранирования не позволяет объяснить условия, при которых фотолиз SO_2 достаточно интенсивно инициировался коротковолновым излучением.

Мы полагаем, что условия, благоприятствующие эффективному протеканию реакций SO_2 с излучением $\lambda < 200$ нм, могут быть объяснены, основываясь на существующих представлениях о спектральном составе излучения Солнца в архее. Солнечная радиация являлась движущей силой всех эволюционных процессов в ранней атмосфере Земли (Lundin et al., 2007). Согласно стандартной солнечной модели, болометрическая светимость Солнца монотонно увеличивалась последние 4.6 млрд. лет. Вначале она составляла только 70-75% от современного уровня (Gough, 1981). Наблюдения за молодой солнечно-подобной звездой κ^1 Кита в созвездии Кит, являющейся прототипом молодого (3.7–4.1 млрд. лет) Солнца, показывает, что её болометрическая светимость меньше, чем у современного Солнца, но эмиссия излучения в УФ области превосходит солнечную эмиссию на 10–15% (Guinan, Ribas, 2002; Ribas et al., 2005). Это указывает на то, что молодое Солнце хотя и имело меньшую светимость, но генерировало гораздо больший поток излучения в УФ области, чем современное Солнце. Согласно астрофизическим моделям, УФ потоки от молодого Солнца могли быть в 6 раз больше 3.5 млрд. лет назад и в 3 раза больше 2.5 млрд. лет назад (Ribas et al., 2005, 2010). Используя фотохимическую модель, Рибас с соавторами (Ribas et al., 2010) показали, что усиленное солнечное излучение в диапазоне 100–200 нм приводит к значительному увеличению скорости фотодиссоциации по сравнению с тем, что обычно предполагается для ранней Земли. Скорость диссоциации основных атмосферных газов могла быть выше в 3–4 раза

(Ribas et al., 2010; Hébrard, Marty, 2014). Благодаря высокой активности молодого Солнца (Ribas et al., 2010; Claire et al., 2012), а так же отсутствию свободного молекулярного кислорода и озона в ранней атмосфере Земли, солнечное излучение в области длин волн $\lambda < 200$ нм должно было быть основным источником энергии для фотохимических процессов в архейской атмосфере. Поэтому причину того, что в архейской атмосфере могли протекать интенсивные процессы фотолиза SO_2 в коротковолновой области 180–200 нм, мы связываем не с эффектом OCS-экранирования (Ueno et al., 2009), а с особенностями спектрального состава излучения, присущими молодому Солнцу (Ribas et al., 2010).

Фотохимическое состояние ранней атмосферы Земли радикально отличалось от её нынешнего состояния и поэтому, как справедливо отметил в своей работе Рибас с соавторами (Ribas et al., 2010): «гораздо более сильное фотодиссоциирующее излучение молодого Солнца должно быть учтено для получения непротиворечивых расчётов планетной атмосферы» (self-consistent planetary atmosphere calculations must account for the much stronger photodissociating radiation of the young Sun). Однако, при использовании фотохимических моделей для расчёта изотопных эффектов, возникающих в фотохимических реакциях SO_2 , помимо спектрального состава излучения, необходимо располагать точными данными о спектрах поглощения изотопными молекулами $^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$ и $^{36}\text{SO}_2$. С этим имеются некоторые затруднения. В работе (Lyons, 2009) было показано, что результаты измерений сечения поглощения для молекул $^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$ и $^{34}\text{SO}_2$, приведённые в работе (Danielache et al., 2008), являются недостаточно точными для применения их в модельных расчётах. Тем не менее, данные (Danielache et al., 2008) были использованы для теоретического моделирования изотопных эффектов при фотолизе SO_2 в архейской атмосфере (Ueno et al., 2009; Halevy et al., 2010; Claire et al., 2014). В моделях Уэно (Ueno et al., 2009) и Алеви (Halevy et al., 2010) учитывался стандартный спектр современного Солнца. Для объяснения полученных изотопных результатов им потребовалось предположить, что атмосфера была непрозрачной в диапазоне 200–220 нм за счёт присутствия в ней большого количества OCS (Ueno et al., 2009), или другого газа, который не был идентифицирован (Halevy et al., 2010). В модели Клэра (Claire et al., 2014) были учтены спектральные особенности излучения Солнца в архее, но их модель предсказала совершенно противоположные значения изотопных аномалий по отношению к тем, что наблюдаются в архейских породах. Они получили отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ для сульфида и положительные $\Delta^{33}\text{S}$ для сульфата, хотя для архейских пород характерны положительные $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфидах и отрицательные $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфатах. Клэр с соавторами (Claire et al., 2014) допускают, что одной из причин противоречия между результатами

моделирования и наблюдаемыми в природе изотопными аномалиями является не совсем точное измерение спектральных характеристик поглощения SO_2 .

Результаты измерений сечения поглощения для молекул $^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$ и $^{34}\text{SO}_2$, приведённые в работе (Danielache et al., 2008), были уточнены и расширены на все изотопологи SO_2 ($^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$ и $^{36}\text{SO}_2$) в более поздней экспериментальной работе (Endo et al., 2015). Уточнённые данные позволили сделать новые расчёты изотопных эффектов (Izon et al., 2017). Модель Изона (Izon et al., 2017) предсказала теперь положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ для сульфида и отрицательные $\Delta^{33}\text{S}$ для сульфата, как в архейских породах. Однако предсказанная магнитуда $\Delta^{33}\text{S}$ оказалась значительно меньше ($< 9\%$) по сравнению с архейскими значениями; в архейских породах обнаружены $\Delta^{33}\text{S}$ магнитудой $\sim 15\%$. Такое расхождение можно отнести на счёт недостаточно высокого спектрального разрешения при измерении сечений поглощения изотопологов SO_2 , либо предположить, что существуют дополнительные источники масс-независимых эффектов (Harman et al., 2018).

Таким образом, точного количественного предсказания не смогла дать ни одна из существующих фотохимических моделей. Для успешного моделирования, как минимум, необходимо иметь более детальные, с более высоким спектральным разрешением данные по измерению сечений поглощения изотопологов SO_2 , что является очень сложной экспериментальной задачей. Поэтому на сегодняшний день решающее значение в распознании условий, ответственных за возникновение такого явления, как масс-независимое фракционирование изотопов серы в архейских породах, имеет экспериментальное моделирование процессов фотолиза SO_2 .

Как уже отмечено выше, результаты нашего экспериментального моделирования удовлетворяют всем трём требованиям, предъявляемым к фотохимическому источнику изотопных аномалий в архейских породах: (1) величина $\Delta^{33}\text{S}$ не менее 15% , (2) отношение $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} \approx 0.9$ и (3) отношение $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ лежит между -0.9 и -1.5 . Это даёт основание утверждать, что фотолиз SO_2 действительно можно ассоциировать с фотохимическим источником изотопных аномалий в архейских породах. Эксперименты доказывают, что воздействие излучения с длинами волн $\lambda < 200$ нм на SO_2 является обязательным условием для продуцирования изотопных эффектов, подобных тем, которые наблюдаются в архейских породах (Веливецкая и др., 2020). Мы аргументируем, что это условие вполне реалистично для архейской атмосферы, его выполнение может быть обусловлено более сильной эмиссией УФ излучения Солнца в архее по отношению к современному Солнцу. В отсутствие экрана O_2 и O_3 процессы фотолиза SO_2 под действием $\lambda < 200$ нм должны были протекать как в тропосфере, так и в стратосфере.

Результаты фотохимических экспериментов, представленные в недавно опубликованной работе (Endo et al., 2019), приводят авторов к выводу, что процессы фотолиза SO_2 протекали, главным образом, в стратосфере. Они нашли, что при пониженном атмосферном давлении (< 100 кПа) фотолиз SO_2 в области $\lambda > 200$ нм способен воспроизвести наблюдаемые в архейских породах соотношения изотопных аномалий $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$. Поэтому условия продуцирования изотопных аномалий можно ассоциировать с пониженным атмосферным давлением в архее, либо фотолиз SO_2 протекал в верхних слоях атмосферы. Однако, до сих пор нет точных сведений в отношении того, каким было общее давление атмосферных газов в архее – больше или меньше современного уровня – остаётся не ясным (Catling, Zahnle, 2020). Если следовать выводам Эндо с соавторами (Endo et al., 2019) и допустить, что процессы фотолиза SO_2 протекали в стратосфере, то тогда необходимо принять во внимание фотохимические реакции SO_2 под действием коротковолнового излучения, поскольку в стратосфере УФ излучение $\lambda < 200$ нм более сильное и оно в значительной степени контролирует процессы фотодиссоциации (Ribas et al., 2010). Эндо с соавторами (Endo et al., 2019) игнорировали этот фактор в своём экспериментальном моделировании. Возможно поэтому им удалось только частично воспроизвести в своих экспериментах архейские соотношения между изотопными эффектами. Они получили близкое к архейскому тренду отношение изотопных аномалий $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, но не смогли воспроизвести наклон $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} \approx 0.9$, отвечающий линии изотопного тренда для архейских пород.

Тот факт, что коротковолновое излучение является одним из важных факторов в продуцировании изотопных эффектов с архейскими характеристиками, не означает ещё, что процессы фотолиза SO_2 под действием излучения $\lambda < 200$ нм должны протекать преимущественно в верхних слоях архейской атмосферы. Мы не исключаем возможности интенсивного протекания таких фотохимических реакций SO_2 в тропосфере, хотя коротковолновое излучение может ослабляться при прохождении через нижние слои атмосферы. В отсутствие O_2 и O_3 в архейской атмосфере, основными газами, конкурирующими с SO_2 за взаимодействие с фотонами $\lambda < 200$ нм, являются диоксид углерода, метан и вода (см. рисунок 1.9, глава 1). Однако, в диапазоне 150–200 нм диоксид серы поглощает на порядок сильнее, чем CO_2 , CH_4 и H_2O . Поэтому ослабление УФ излучения связано с его поглощением молекулами SO_2 в равной, или даже в большей степени, чем молекулами CO_2 , CH_4 и H_2O (Ranjan, 2017). Отсюда следует, что фотохимические реакции SO_2 , инициируемые коротковолновым излучением, и ассоциирующиеся с ними изотопные эффекты должны иметь место не только в стратосфере, но и в тропосфере, если содержание SO_2 достаточно высокое.

Как показывают результаты нашего экспериментального моделирования, в архейское время содержание SO_2 в столбе атмосферного воздуха могло составлять 1.9×10^{18} молекул/см². Именно такое содержание SO_2 отвечает парциальному давлению SO_2 в экспериментальной камере ($p\text{SO}_2 = 70$ мбар) при проведении Xe–Hg экспериментов, в которых мы получили элементарную серу с архейскими соотношениями между изотопными эффектами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ (Веливецкая и др., 2020). Это вполне реалистичное содержание SO_2 в атмосфере во время активной вулканической деятельности. В современной атмосфере при извержении вулкана Пинатубо в 1991 году концентрация SO_2 в воздухе фиксировалась на уровне 1 ppm и выше, что соответствует 2×10^{19} молекул/см² (1 ppm $\text{SO}_2 = 2 \times 10^{19}$ молекул/см²). В работе (Kaltenegger, Sasselov, 2010) было предположено, что на ранних этапах развития Земли в периоды активного вулканизма содержание SO_2 в атмосфере могло достигать пикового значения в сотни частей на миллион. Таким образом, наша оценка концентрации SO_2 в ранней атмосфере Земли, полученная на основе экспериментальных исследований, может соответствовать реальным атмосферным условиям в архейское время. Это согласуется с существующими модельными представлениями о взаимосвязи между поступлением SO_2 в большом количестве в атмосферу во время активных вулканических событий и продуцированию масс-независимых изотопных эффектов в газо-фазных фотохимических реакциях SO_2 в условиях бескислородной атмосферы Земли (Ono et al., 2003; Ono, 2017).

В решении вопросов относительно состава и содержания газовых компонентов в ранней атмосфере Земли до сих пор остаётся много неопределённостей из-за разрозненности и ограниченности данных, служащих свидетельствами или индикаторами эволюции Земли и её атмосферы в прошлом. В целом, содержание некоторых газовых компонентов в восстановительной архейской атмосфере оценивается следующим образом: $\text{O}_2 < 10^{-6}$ атм; CO_2 от 0.003 до 0.15 бар, а по некоторым оценкам до 0.75 бар; CH_4 от 20 ppm до 5000 ppm; $\text{CO} \ll 300$ ppm; $\text{H}_2 < 0.01$ бар (Catling, Zahnle, 2020 и ссылки внутри статьи). Фотолиз SO_2 и ассоциирующиеся с ним масс-независимые изотопные эффекты накладывают ограничение на содержание O_2 в архейской атмосфере, но не дают указаний на содержание других газовых компонентов, поскольку их присутствие не отражается на характере изотопных отношений в элементарной сере, образующейся в результате фотохимических реакций SO_2 . Уже из первых экспериментальных работ (Farquhar et al., 2001; Masterson et al., 2011; Whitehill, Ono, 2012; Ono et al., 2013) следует, что изотопные эффекты, возникающие при фотолизе SO_2 в присутствии CO_2 , H_2O , He или N_2 , не обнаруживают значимых отличий от тех, что получены в фотохимических экспериментах с чистым SO_2 газом.

В теоретической работе (Zahnle et al., 2006) сделано предположение, что присутствие метана в атмосфере необходимо для создания условий устойчивого существования малоатомных молекул S_2 , S_3 , S_4 и дальнейшей полимеризации их в S_8 форму. Исчезновение метана приведёт к потере масс-независимых эффектов (Zahnle et al., 2006). В экспериментальной масс-спектрометрической работе (Dewitt et al., 2010) найдено, что при фотолизе SO_2 в присутствии метана действительно увеличивается выход элементарной серы S_8 . Это подтверждает предположение Занле с соавторами (Zahnle et al., 2006) о влиянии метана на механизмы трансформации серы в архейской атмосфере. Тогда, как было отмечено в работе (Whitehill, 2015), не исключена потенциальная возможность того, что метан оказывал влияние на изотопные отношения серы в продуктах фотохимических реакций SO_2 в архейской атмосфере. Для изучения этого вопроса Вайтхил (Whitehill, 2015) провёл серию экспериментов по фотолизу SO_2 в присутствии метана. В этой работе было найдено, что изотопные эффекты при фотолизе SO_2 в присутствии CH_4 идентичны изотопным эффектам, которые имеют место при фотолизе SO_2 в отсутствие CH_4 . Экспериментальные данные указывают, что присутствие или отсутствие CH_4 может влиять на скорость образования элементарной серы (Zahnle et al., 2006; DeWitt et al., 2010), но существенно не изменяет изотопное соотношение элементарной серы, образующейся при фотолизе SO_2 в архейской атмосфере (Whitehill, 2015). Эти экспериментальные данные противоречат модельным представлением (Zahnle et al., 2006) о зависимости масс-независимых эффектов от содержания метана в атмосфере.

Об отсутствии влияния газовых компонентов на изотопные эффекты в фотохимических реакциях SO_2 свидетельствуют и наши экспериментальные данные, установленные в экспериментах по фотолизу SO_2 под воздействием коротковолнового излучения в присутствии H_2 , CO_2 или N_2 . Это позволяет прийти к выводу, что закономерности проявления изотопных аномалий в процессах фотолиза SO_2 не дают возможности однозначно судить о содержании отмеченных выше газовых компонентов в архейской атмосфере, за исключением O_2 , уровень которого не должен был превышать 10^{-5} атм (Pavlov, Kasting, 2002).

Из всего сказанного выше можно сделать следующие общие заключения в отношении источников и условий продуцирования изотопных аномалий серы. Наши экспериментальные исследования доказали, что источник возникновения изотопных аномалий серы в архейских породах можно ассоциировать с процессами фотолиза SO_2 в бескислородной атмосфере. В архейскую эру коротковолновое излучение $\lambda < 200$ нм должно было играть более активную роль в иницировании фотохимических реакций SO_2 ,

чем представлялось до сих пор. Это может быть связано с особенностями спектральных характеристик излучения Солнца в архее, которое генерировало гораздо больший поток излучения в УФ области, чем современное Солнце. Фотохимические реакции SO_2 , инициируемые коротковолновым излучением $\lambda < 200$ нм, являются ключевым фактором в продуцировании изотопных эффектов сходных по своим характеристикам с теми, что обнаружены в сульфидах из архейских пород. Объяснение изотопных отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}/\Delta^{36}\text{S}$, наблюдаемых в архейских породах, сводится к эффекту спектральной зависимости фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 . Присутствие атмосферных компонентов CO_2 , CH_4 , H_2O , H_2 , N_2 или He не сказывается на характере спектральных зависимостей, хотя может повлиять на эффективность формирования конечных продуктов фотолиза SO_2 .

Выводы к главе 3

1. Методом экспериментального моделирования фотохимических реакций SO_2 в бескислородной атмосфере доказано, что процессы фотолиза SO_2 могут быть ассоциированы с источником изотопных аномалий серы в осадочных породах архейского возраста. Тем самым дано опровержение сложившемуся представлению о невозможности объяснить происхождение масс-независимых изотопных эффектов в архейских породах в рамках атмосферных фотохимических процессов с участием SO_2 . Экспериментальные доказательства того, что изотопные аномалии серы имеют фотохимическую природу своего происхождения, дают дополнительные подтверждения для гипотезы, выдвинутой в работах Фаркуа с соавторами (Farquhar et al., 2000a, 2001) о том, что наличие масс-независимого фракционирования изотопов серы в архейских породах является свидетельством отсутствия свободного молекулярного кислорода в архейской атмосфере.

2. Результаты фотохимических экспериментов позволили оценить и выяснить особенности проявления изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в процессах фотолиза SO_2 в зависимости от спектрального состава излучения, инициирующего фотохимические реакции SO_2 . Экспериментально доказано, что изотопные эффекты, ассоциирующиеся с фотолизом SO_2 в коротковолновой ($\lambda < 200$ нм) и длинноволновой ($\lambda > 200$ нм) областях спектрального излучения, существенно отличаются по своим характеристикам. Фотолиз SO_2 в области длин волн $\lambda > 200$ нм продуцирует элементарную серу, обогащённую изотопом ^{34}S ($\delta^{34}\text{S} > +100\text{‰}$) по отношению к исходному SO_2 , а фотолиз SO_2 в области длин волн $\lambda < 200$ нм, напротив, продуцирует обеднённую изотопом ^{34}S ($\delta^{34}\text{S} > -300\text{‰}$) элементарную серу. Магнитуда изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в 30-40 раз больше при

фотолизе SO_2 в области $\lambda < 200$ нм, чем в области излучения с длинами волн $\lambda > 200$ нм. Экспериментальные факты, установленные при изучении зависимостей изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ от парциального давления SO_2 ($p\text{SO}_2 = 2\text{--}1013$ мбар или $5.6 \times 10^{16} - 2.7 \times 10^{19}$ молекул SO_2 в столбе атмосферного воздуха) и температуры среды ($T = 2\text{--}200$ °C), показывают, что изотопные отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 не обнаруживают зависимости от параметров $p\text{SO}_2$ и T , хотя эти параметры влияют на величину изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$. Спектральный состав излучения является определяющим фактором в контроле величины наклона $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ изотопных трендов, отвечающим фракционированию изотопов серы в процессах фотолиза SO_2 в коротковолновой и длинноволновой областях излучения. Спектральная зависимость изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ объясняется действием механизма прямой диссоциации молекул SO_2 в результате взаимодействия с фотонами $\lambda < 200$ нм, механизма преддиссоциации при взаимодействии SO_2 с фотонами $\lambda = 200\text{--}220$ нм и механизмом фотовозбуждения SO_2 излучением с длинами волн $\lambda = 250\text{--}400$ нм.

3. Исследованы эффекты влияния относительной интенсивности излучения на характер корреляционных зависимостей между величинами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 и показано, что смещение максимальной интенсивности излучения в область более длинных волн (от $200\text{--}220$ нм \rightarrow $250\text{--}330$ нм \rightarrow $350\text{--}400$ нм) сопровождается изменением в величине наклонов изотопных трендов от -3.78 до $+1.32$ для изотопного отношения $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ и от $+0.02$ до -1.39 для изотопного отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$. Обнаруженная зависимость объясняется сложением изотопных эффектов, отвечающих процессам фотолиза SO_2 по механизмам преддиссоциации и фотовозбуждения, при этом общий изотопный эффект определяется скоростью фотохимических реакций SO_2 в соответствующих спектральных диапазонах излучения. Экспериментальные факты, установленные при изучении корреляционных зависимостей между величинами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотохимических реакций SO_2 , доказывают, что наклоны изотопных трендов $\Delta^{36}\text{S}\text{--}\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}\text{--}\delta^{34}\text{S}$ определяются не только спектральным составом излучения, но и относительным распределением интенсивности излучения по спектру. Таким образом, выявлен новый фактор – относительная интенсивность излучения – контролирующей изотопные отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 .

4. Изучение закономерностей изотопного фракционирования серы, которые являются результатом сочетания процессов фотолиза SO_2 в коротковолновой и длинноволновой области излучений, позволило доказать, что при определённых условиях протекания фотохимических реакций SO_2 , производимые изотопные эффекты $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и

$\Delta^{36}\text{S}$ приобретают характеристики, свойственные изотопным эффектам в сульфидах из пород архейского возраста. Это позволило преодолеть сомнения и трудности в объяснении масс-независимого фракционирования изотопов серы с точки зрения фотохимии SO_2 , которые были вызваны отсутствием веских экспериментальных и теоретических подтверждений предположения о фотохимической природе изотопных аномалий серы в архейских породах. Результаты наших исследований свидетельствуют, что процессы фотолиза SO_2 , вызванные действием излучения с длинами волн $\lambda < 200$ нм, являются необходимым условием для того, чтобы воспроизвести в эксперименте и объяснить особенности проявления изотопных аномалий в архейских породах. Выяснено, что изотопные отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, значения которых удовлетворяют архейским характеристикам, обусловлены совокупностью фотохимических процессов, инициируемых излучением из коротковолновой ($\lambda < 200$ нм) области и более длинноволновой области УФ излучения. Спектральный состав излучения и интенсивность спектральных компонентов являются ключевыми факторами, влияющими на вариации $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношений. С учётом этих факторов нам удалось воспроизвести в лабораторных экспериментах архейские отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, что даёт экспериментальное подтверждение гипотезы о фотохимической природе происхождения изотопных аномалий серы в архейских породах.

5. Анализируя результаты экспериментального моделирования процессов фотолиза SO_2 при различных значениях варьируемых параметров (спектральный состав излучения, относительная интенсивность излучения, состав газовых компонентов, парциальное давление SO_2 , температура среды), мы пришли к заключению, что изотопные аномалии серы в архейских породах указывают на более активную роль коротковолнового ($\lambda < 200$ нм) излучения в процессах диссоциации атмосферного SO_2 , чем полагалось до сих пор. Это даёт веские доводы в пользу того, что в архейскую эру фотохимические реакции SO_2 могли протекать как в стратосфере, так и в тропосфере. Доступность коротковолнового излучения для фотохимии SO_2 в архейской атмосфере объясняется особенностями спектральных характеристик излучения Солнца в архее, которое генерировало гораздо больший поток излучения в области длин волн $\lambda < 200$ нм, чем современное Солнце. Мы оцениваем содержание SO_2 в архейской атмосфере на уровне $\sim 1.9 \times 10^{18}$ молекул/см², что не исключает продуцирование масс-независимых эффектов серы по механизму самоэкранирования. Такое содержание SO_2 вполне реалистично для ранней атмосферы Земли в районах активной вулканической деятельности. Восстановительные и инертные газы, предположительно входившие в состав архейской

атмосферы, могли влиять лишь на эффективность формирования конечных продуктов фотолиза SO_2 , но не на их изотопный состав.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ МАСС-НЕЗАВИСИМОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА ($\Delta^{17}\text{O}$) ПРИ ФОРМИРОВАНИИ H_2O_2 В ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В этом разделе рассматриваются закономерности фракционирования изотопов кислорода ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O в процессах фотолиза H_2O в бескислородных атмосферных условиях. Фотолиз H_2O вызывается действием коротковолнового излучения $\lambda < 200$ нм, которое, как было уже показано нами в предыдущей главе, являлось ключевым фактором в иницировании фотохимических процессов в архейской атмосфере. Это допускает возможность протекания интенсивных процессов фотолиза H_2O в бескислородной архейской атмосфере, имеющих результатом образование пероксида водорода H_2O_2 – конечного стабильного продукта фотохимических реакций с участием молекул H_2O .

В первой главе было отмечено, что пероксид водорода рассматривается как важнейший компонент геохимических циклов в архейскую эру, источником H_2O_2 могли быть атмосферные фотохимические реакции с участием паров воды, а стоком – процессы окисления двухвалентного железа в аноксидных морских бассейнах (Kasting et al., 1984, 1985). В геохимическом аспекте роль H_2O_2 имеет принципиально важное значение для понимания и объяснения процессов, связанных с возрастанием свободного молекулярного кислорода в ранней атмосфере и её переходом от восстановительного к окислительному состоянию на рубеже архея и протерозоя. Согласно гипотезе Ляна с соавторами (Liang et al., 2006) H_2O_2 может быть ассоциирован с источником поступления O_2 в атмосферу. Суть гипотезы заключается в том, что под действием жесткого ультрафиолетового излучения, проникающего до поверхности Земли в условиях отсутствия кислорода и озонового слоя, происходили фотохимические реакции с участием молекул воды, приводящие к образованию пероксида водорода. Во время общепланетарного похолодания, H_2O_2 конденсировался и накапливался в замороженном состоянии в ледяном покрове Земли. При наступлении потепления и таяния ледников, H_2O_2 высвобождался и диссоциировал на O_2 и H_2O , тем самым обогащая атмосферу кислородом. Таким образом, гипотеза Ляна (Liang et al., 2006) предполагает фотохимическую природу происхождения O_2 в первичной атмосфере Земли. С позиции этой гипотезы вполне возможно объяснить проблему возникновения и эволюции антиоксидантной системы защиты у оксигенных фотосинтетиков до того, как атмосферные условия стали окислительными (McKay, Hartman, 1991; Kirschvink, Kopp, 2008; Naqq-Misra et al., 2011).

Фотохимическое состояние архейской атмосферы обуславливает специфику протекания фотохимических реакций как с участием SO_2 , так и с участием H_2O . Можно

ожидать, что фотолиз H_2O , так же как и фотолиз SO_2 , будет иметь результатом продуцирование масс-независимых изотопных эффектов в конечном продукте H_2O_2 . Если это так, то кислород, поступающий в атмосферу за счёт разложения H_2O_2 , должен наследовать масс-независимую изотопную метку источника своего происхождения. Сохранение этой метки в оксидах из железорудных палеопротерозойских отложений представляет собой потенциальную возможность для идентификации конкретных процессов, ответственных за оксигенизацию первичной атмосферы Земли.

Предположение о том, что кислород в древней атмосфере Земли мог иметь фотохимическую природу своего происхождения, остаётся лишь гипотезой и требует экспериментальной проверки. Гипотеза получила бы веское подтверждение, если бы удалось на опыте доказать, что H_2O_2 действительно может быть синтезирован в газо-фазных процессах фотолиза H_2O в бескислородной атмосфере при нормальных условиях. Вопрос формирования H_2O_2 в газовой фазе изучался в ранних работах (Geib, Harteck, 1932; Rodebush, Wahl, 1933; Rodebush et al., 1947; Badin, 1948; Jones, Winkler, 1951; Jones et al., 1969; Arnau, Giguère, 1975), где было обнаружено, что формирование H_2O_2 происходит только при низких температурах (-196°C). Эти авторы подчеркнули роль холодных (-196°C) поверхностей, как стабилизирующего фактора для радикальных комплексов. В дальнейшем экспериментальные исследования были направлены на выяснение механизмов, динамики и эффективности образования H_2O_2 в фотохимических реакциях, в которых реагенты находятся не в газовой, а в жидкой фазе, (Azrague et al., 2005; Burlica, Locke, 2008; Jinzhang et al., 2008; Locke, Shih, 2011; Robl et al., 2012), что не совсем соответствует условиям, заданным в фотохимической модели Ляна (Liang et al., 2006). Вместе с тем из этих работ следует, H_2O_2 образуется лишь в присутствии растворённого в воде O_2 . Таким образом, имеющийся экспериментальный материал свидетельствует о принципиальной возможности образования H_2O_2 в результате фотолиза H_2O . Однако неясным остаётся вопрос, существуют ли пути и механизмы формирования H_2O_2 в условиях, отвечающим протеканию фотохимических реакций H_2O в бескислородной архейской атмосфере, то есть в газо-фазных фотохимических реакциях при реалистичных, а не экстремально низких (-196°C) температурах стабилизации H_2O_2 .

В данной работе мы применили методы экспериментального моделирования процессов фотолиза H_2O в условиях, приближенных к предположительно существовавшим в первичной атмосфере Земли. В экспериментальных системах были смоделированы условия образования H_2O_2 в присутствии следующих отдельных атмосферных газов: молекулярный кислород, диоксид углерода, метан, аргон. Содержание газовых компонентов в моделируемой атмосфере варьировали от сотых долей % до 100%.

В наших экспериментах по фотолизу H_2O были задействованы следующие методы инициирования фотохимической реакции: под действием электрического разряда и под действием коротковолнового УФ-излучения на молекулы H_2O . В природе газовый разряд и солнечная радиация являются основными естественными мощными источниками ионизирующего излучения, которое обуславливает протекание атмосферных фотохимических процессов. Следует отметить, что используемые в экспериментах способы инициирования процессов фотолиза H_2O представляют, по сути, варианты одного и того же механизма перевода молекул H_2O в возбуждённое состояние: путём передачи энергии частиц (электрона или фотона) молекулам H_2O . Основная часть экспериментов была проведена с применением различных типов электрического разряда. В данной работе проведены исследования различных реакционных систем ($\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{He}$, $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{Ar}$) на изотопном уровне для выявления особенностей проявления изотопных эффектов кислорода при фотолизе H_2O , а также факторов, контролирующих характер и степень фракционирования изотопов ^{18}O , ^{17}O и ^{16}O . Эта информация позволит оценить перспективность применения изотопных данных в качестве изотопного критерия для идентификации генетического источника кислорода в фотохимических природных атмосферных процессах. Проведение изотопных исследований и получение новой экспериментальной информации стало возможным во многом благодаря разработке аналитических методов определения $\delta^{18}\text{O}$ и $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 на уровне микромоль. Ниже приведено описание экспериментальных установок, используемых в данной работе для моделирования фотохимических реакций H_2O .

4.1 Экспериментальное моделирование процессов формирования H_2O_2

4.1.1 Синтез H_2O_2 при фотолизе H_2O под действием газового разряда

Для получения пероксида водорода был применён электрический разряд в присутствии паров воды. На рисунке 4.1 схематично изображена экспериментальная установка, разработанная нами для синтеза H_2O_2 в газовом разряде. Установка позволяет проводить эксперименты с использованием трех типов разряда: искрового, барьерного и тлеющего. Разряд производили в разрядной камере, изготовленной из кварцевой трубки (внутренний диаметр 8 мм; длина 100 мм), в которую введены алюминиевые электроды. Расстояние между электродами составляло порядка 50 мм. Источник напряжения (50 кВ) был подключен к электродам для возбуждения и поддержания разряда в газообразном гелии при атмосферном давлении. Поскольку гелий является инертным газом, он не

оказывал влияния на химические реакции, происходящие под действием разряда в парах воды. В экспериментах использовался гелий сверхвысокой чистоты (99,9999%). Гелий подавался в разрядную камеру через газовый порт 2, как показано на рисунке 4.1, при заданном потоке $60 \text{ см}^3/\text{мин}$.

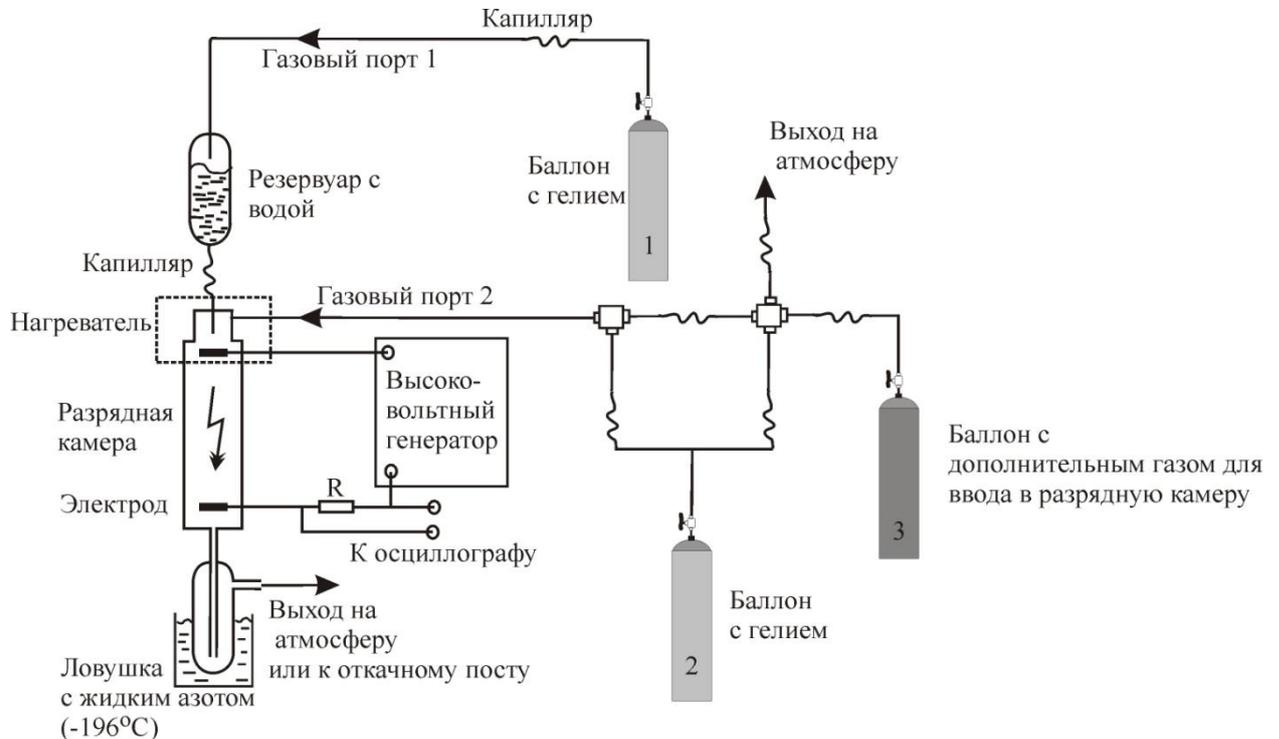


Рисунок 4.1. - Схема экспериментальной установки для синтеза H_2O_2 в газовом разряде в присутствии паров воды. Рисунок модифицирован из работы (Velivetskaya et al., 2016).

Верхняя часть разрядной камеры соединена кварцевым капилляром с резервуаром для воды. Объем резервуара – 100 см^3 , материал стенок – пирексовое стекло. В экспериментах использовалась бидистиллированная и предварительно деаэрированная вода. Вода поступала из резервуара в капилляр и испарилась в разрядной камере на конце капилляра. Отметим, что испарение воды могло приводить к её замерзанию на конце капилляра, вследствие чего поток воды в камеру мог прекратиться. Чтобы избежать этого, верхнюю часть разрядной камеры поддерживали при температуре $\sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$. Скорость потока водяного пара регулировали с помощью капилляра и давления, создаваемого гелием ($\sim 2 \text{ атм}$) над столбом воды в резервуаре. Гелий подавали в резервуар с водой через капилляр, подсоединённый к газовому порту 1 (рисунок 4.1). Во всех экспериментах поток водяного пара поддерживался на уровне 1 мл в час.

Перед началом экспериментов система продувалась чистым гелием, чтобы удалить газы, сорбированные на стенках разрядной камеры. После этого возбуждали разряд между

электродами, тем самым инициируя диссоциацию молекул воды и последующую цепь радикальных реакций. Продукты реакций выносились из разрядной камеры в ловушку, где конденсировались при температуре жидкого азота. Продолжительность одного эксперимента составляла ~ 60 минут. По окончании эксперимента ловушку отсоединяли от системы и размораживали при комнатной температуре. Размороженный образец представлял собой раствор H_2O_2 в воде. Аликвота раствора была использована для изотопного анализа кислорода в H_2O_2 .

Эффективность ловушки для сбора образцов H_2O_2 была проверена с помощью подсоединения к ней второй ловушки. Несколько опытов было выполнено, которые показали отсутствие конденсируемых продуктов во второй ловушке. Это свидетельствует о полном захвате образца и его удерживании в первой ловушке без потерь.

В нашей экспериментальной установке предусмотрена возможность ввода в разрядную камеру дополнительных газовых компонентов: O_2 , CO_2 или CH_4 . Соответствующий газ смешивают с потоком гелия и вводят полученную газовую смесь в разрядную камеру через газовый порт 2. Содержание O_2 , CO_2 или CH_4 в газовой смеси регулируется давлением на соответствующих входах в капиллярную систему, соединённую с баллоном гелия и баллоном дополнительного газа (рисунок 4.1).

Важными элементами установки являются электроды, а точнее материал, из которого они изготовлены. Некоторые электродные материалы могут взаимодействовать с H_2O_2 , что приводит к снижению количественного выхода H_2O_2 (Locke, Shih, 2011) и фракционированию изотопов кислорода. Поэтому мы оценили степень потенциального влияния алюминиевых электродов, использованных в наших экспериментах, на изотопный состав кислорода в образцах H_2O_2 . Для этого были проведены две тестовые серии экспериментов, в одной из которых электроды были защищены от прямого контакта и взаимодействия с компонентами газовой смеси, а в другой – открыты. Защита электродов была сделана путём помещения их в кварцевую трубку, через которую пропускаться поток гелия в разрядную камеру. В результате тестирования установлено, что изотопный состав кислорода и содержание H_2O_2 в образцах, полученных в экспериментах с защищёнными и открытыми электродами, были практически идентичны между собой. Это доказывает правомерность использования алюминиевых электродов в наших экспериментальных исследованиях.

4.1.2 Синтез H_2O_2 при фотолизе H_2O под действием УФ излучения

В данной работе разработана и создана оригинальная экспериментальная установка для получения H_2O_2 в бескислородных условиях при воздействии УФ излучения на пары воды. Схема установки приведена на рисунке 4.2.

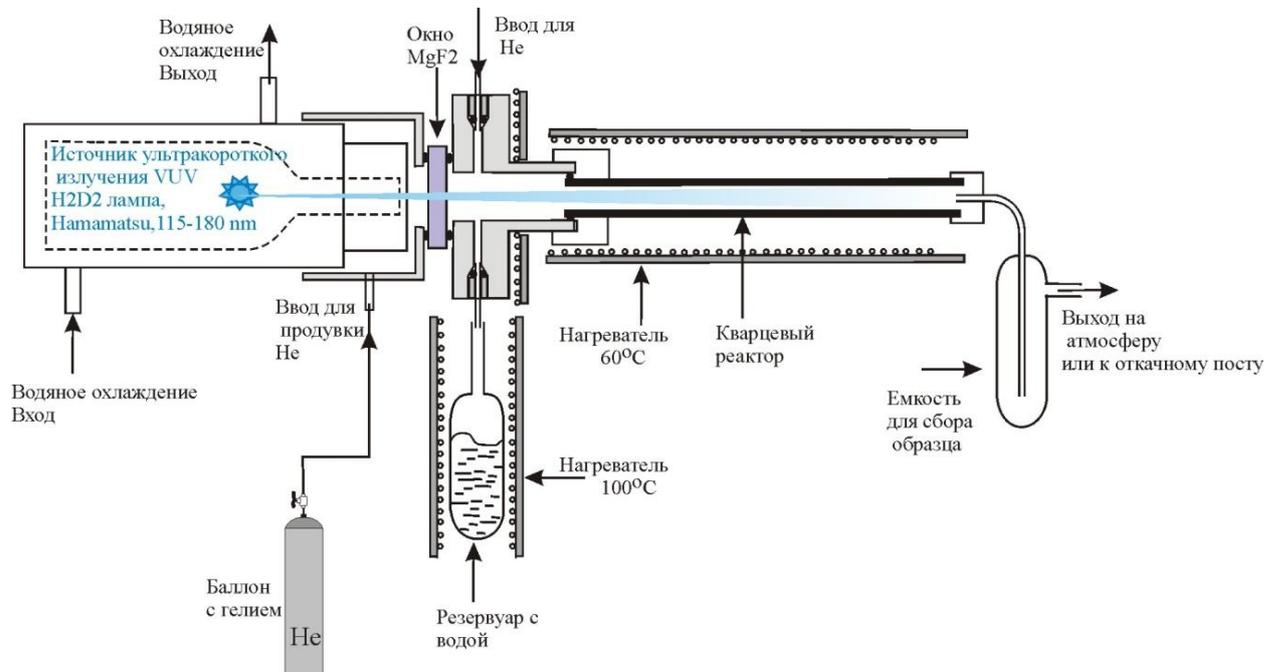


Рисунок 4.2. – Схема экспериментальной установки для получения пероксида водорода в процессе фотолиза H_2O , инициируемом действием УФ-излучения на пары воды.

Для облучения паров воды была использована дейтериевая лампа (D₂H₂- лампа, производство Hamamatsu, Япония; мощность 150 Вт), генерирующая УФ излучение в вакуумном диапазоне 115–165 нм. Рисунок 4.3 демонстрирует спектр излучения D₂H₂- лампы. Выбор данного источника обусловлен спектральными характеристиками поглощения H_2O (рисунок 4.4). В области 120–165 нм энергия фотонов является достаточной для возбуждения и разрыва связи H_2O (Chung et al., 2001; Cheng et al., 2002).

Лампа расположена перед оптическим окном фотохимической камеры на расстоянии 0.5-1 см. Между лампой и оптическим окном создана гелиевая атмосфера (см. рисунок 4.2) для предотвращения потерь УФ-излучения на поглощение молекулярным кислородом, содержащимся в лабораторном воздухе.

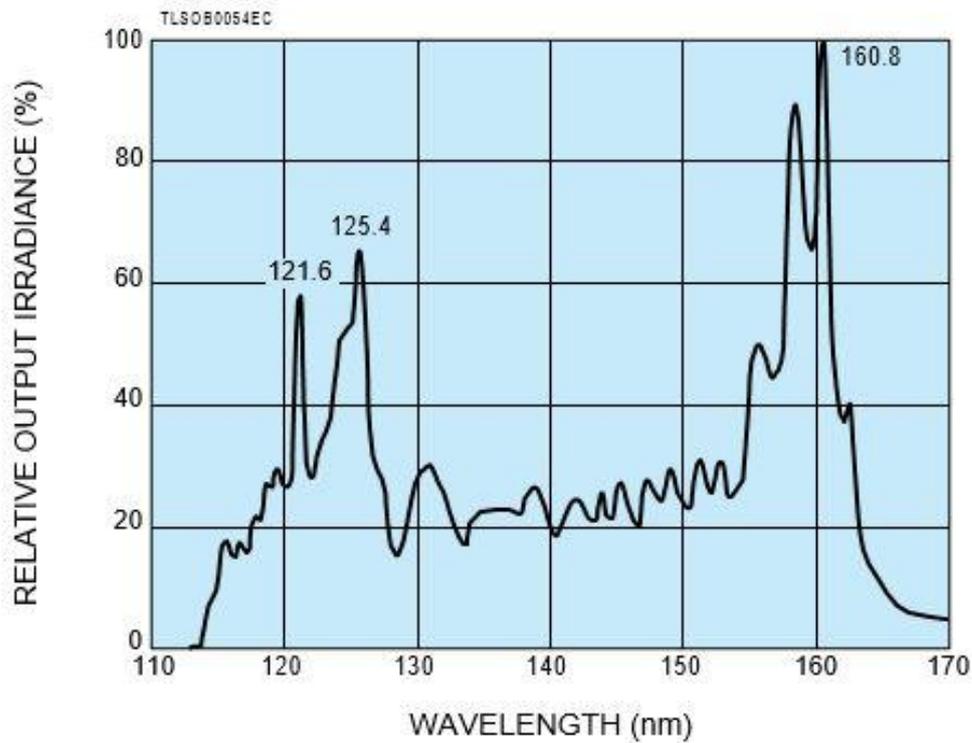


Рисунок 4.3 – Спектр излучения дейтериевой лампы D2H2, используемой в данной работе. Рисунок взят с сайта производителя https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/light-and-radiation-sources/lamp-module_unit/index.html

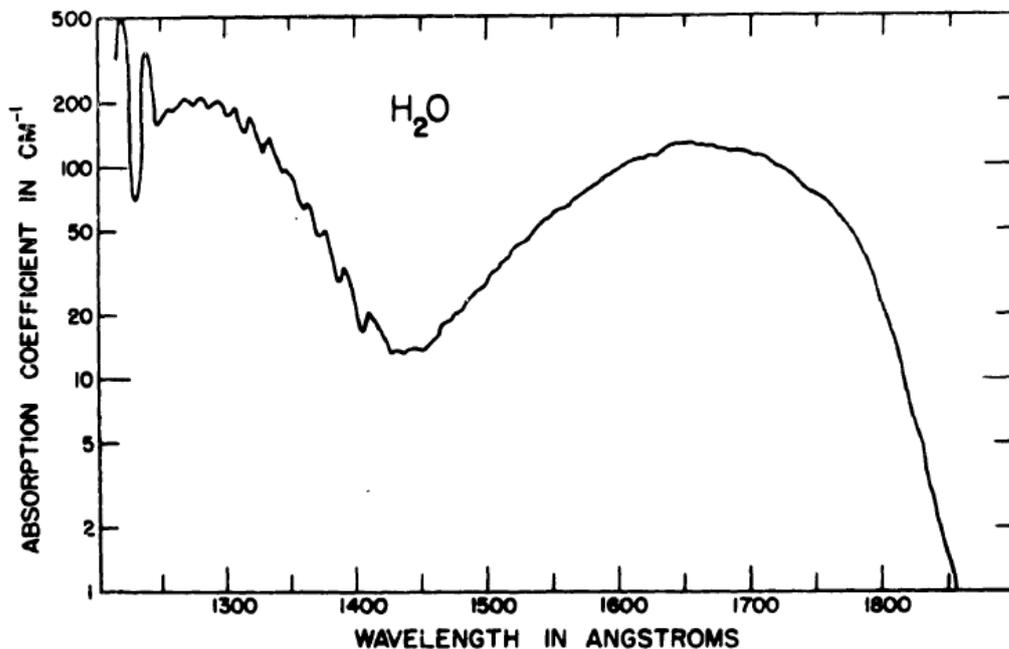


Fig. 28. The k -values of H₂O in the region from 1250 to 1850 Å.

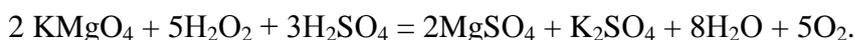
Рисунок 4.4 – Спектр поглощения для молекул воды. Рисунок взят из работы (Watanabe et al., 1953).

Фотохимический реактор представляет собой кварцевую трубку (внутренний диаметр 4 мм, длина 100 мм), соединённую с алюминиевым переходником, имеющим канал для ввода газа-носителя гелия и канал для ввода паров воды. Переходник укомплектован оптическим окном с уплотнительной прокладкой из тефлона. Окно изготовлено из фторида магния (MgF_2), спектральный коэффициент пропускания которого составляет более 85% на длинах волн $\lambda > 140$ нм (производитель ООО «Электростекло», Россия). К реактору подсоединён резервуар из кварцевого стекла, который наполнен бидистиллированной и предварительно деаэрированной водой. Резервуар разогревается трубчатой печью сопротивления до 100 °С для образования паров, которые поступают в фотохимический реактор. Чтобы предотвратить конденсацию паров воды и накопление её внутри реактора, все элементы реактора термостатируются при температуре 60 °С с помощью нагревательных элементов (рисунок 4.2).

Процедура проведения экспериментов состоит в следующем. Перед началом работы реактор продувают гелием. После этого включают УФ-лампу и надвигают нагреватель на резервуар с водой. Пары воды поступают в реактор, где они подвергаются воздействию УФ излучения. Образующиеся продукты фотохимических реакций и остатки водяного пара выносятся потоком гелия из реактора в ёмкость для сбора конденсируемых продуктов реакции. Продолжительность эксперимента составляет ~60 минут. После чего выключают УФ-лампу и отсоединят ловушку от реактора. Образец водного раствора пероксида водорода в количестве 0.3 мл был использован для выделения кислорода из H_2O_2 и последующего проведения изотопного анализа $\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$.

4.1.3 Метод выделения молекулярного кислорода из H_2O_2 для изотопного анализа $\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$

В данной работе для исследования изотопного состава кислорода $\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$ в образцах H_2O_2 , полученных в фотохимических экспериментах, нами была разработана и создана установка подготовки проб водного раствора H_2O_2 к изотопному анализу. Метод выделения O_2 из H_2O_2 основан на окислении H_2O_2 перманганатом калия ($KMnO_4$) в присутствии серной кислоты по реакции (Baertschi, 1951):



В прежних работах было продемонстрировано, что между H_2O_2 и H_2O и другими компонентами реакции не происходит обмен изотопами кислорода (Cahill, Taube, 1952; Dole et al., 1952; Anbar, Guttmann, 1961). Кислород, генерируемый в вышеприведённой реакции, происходит целиком из H_2O_2 (Cahill, Taube, 1952).

Метод, основанный на выделения O_2 из H_2O_2 , был проверен и применен ранее для измерения $\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$ в H_2O_2 из дождевых осадков (Savarino, Thiemens, 1999a), а также в H_2O_2 , синтезированного в лабораторных экспериментах при исследовании реакционных систем H_2-O_2 (Savarino, Thiemens, 1999b). Следует отметить, что аналитические системы пробоподготовки, применённые в этих работах, требовали большого количества анализируемого материала – до 4 литров водного раствора H_2O_2 (Savarino, Thiemens, 1999a), что является существенным недостатком применительно к экспериментальным исследованиям, так как получение столь объёмных образцов в фотохимических экспериментах может потребовать несколько суток на один образец и, помимо того, сопряжено с определёнными конструктивными осложнениями. Всё это может приводить к искажению изотопного состава и сказаться на точности и надёжности результатов. Поэтому нами была разработана и реализована оригинальная методика подготовки проб водного раствора H_2O_2 к изотопному анализу, позволяющая работать с образцами объёмом $\sim 0.1-2$ миллилитра, что на несколько порядков меньше по сравнению с ранее разработанным методом (Savarino, Thiemens, 1999a, 1999b). Это было достигнуто благодаря применению современных технологий напуска анализируемого в источник ионов масс-спектрометра через открытый делитель потока газа. Наша методика сочетает в себе преимущества вакуумной системы разложения проб и проточной системы хроматографического разделения и ввода газовых компонентов в источник ионов масс-спектрометра, используя газ-носитель.

Принципиальная схема установки для выделения и очистки кислорода из H_2O_2 приведена на рисунке 4.5. Установку можно условно разделить на два блока: высоковакуумный блок (А) и блок с постоянной продувкой гелием (Б).

Высоковакуумный блок (А) предназначен для выделения и очистки кислорода в вакуумных условиях. Блок включает следующие элементы:

- реакционная стеклянная камера объёмом 12 мл для выделения O_2 из H_2O_2 ;
- криогенная ловушка (-196 °С) для очистки выделенного кислорода от паров воды и других газов, конденсируемых при температуре жидкого азота;
- ловушка с молекулярным ситом для сбора молекулярного кислорода при температуре жидкого азота;
- датчик для измерения давления кислорода, выделенного из H_2O_2 ;
- система откачки и высоковакуумные вентили.

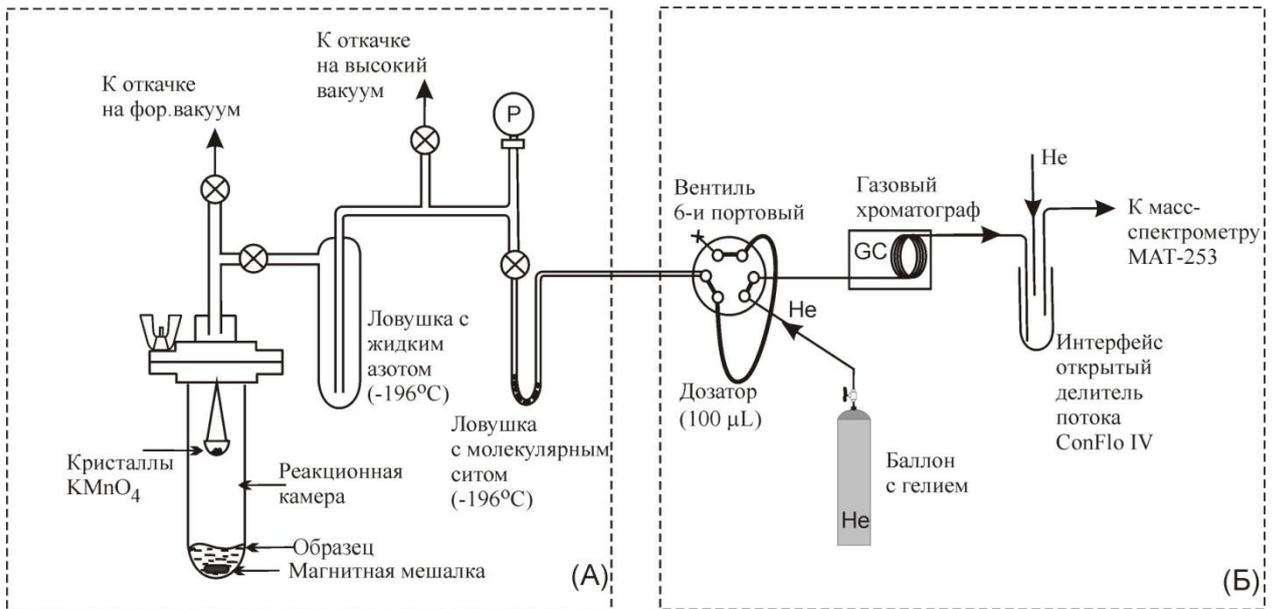


Рисунок 4.5 – Схема установки для подготовки проб водного раствора H_2O_2 к изотопному анализу $\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$ в H_2O_2 . (А) – высоковакуумная система для выделения O_2 из H_2O_2 и криогенной очистки выделенного кислорода. (Б) – проточная система для хроматографической очистки выделенного кислорода и его напуска в источник ионов масс-спектрометра, используя газ-носитель гелий. Рисунок модифицирован из работы (Velivetskaya et al., 2016).

Блок с постоянной продувкой гелием (Б) предназначен для выполнения дополнительной очистки O_2 , применяя метод газовой хроматографии, с последующим напуском O_2 в масс-спектрометр, работающий в режиме постоянного потока гелия. Этот блок включает в себя:

- шестипортовый вентиль, служащий интерфейсом между высоковакуумной и проточной системами. К вентилю присоединен калиброванный дозатор объемом 100 мкл;
- хроматографическая капиллярная кварцевая колонка, внутренние стенки которой покрыты молекулярным ситом (Agilent HP-PLOT, размер $30\text{ м} \times 0.32\text{ мм}$)
- баллон с гелием особой чистоты (99.9999%);
- интерфейс «ConFlo IV» для подачи анализируемого газа O_2 в масс-спектрометр.

Аналитическая процедура подготовки образцов водного раствора H_2O_2 к изотопному анализу кислорода состоит в следующем. В реакционную камеру вводят образец водного раствора H_2O_2 в количестве 0.3 мл и добавляют серную кислоту ~ 0.15 мл для получения $pH \sim 1$. Затем производят дегазацию раствора. Для этого образец замораживают при температуре жидкого азота и откачивают на высокий вакуум. Цикл разморозки и заморозки образца повторяют три раза до полного удаления растворенных газов. Реакцию выделения O_2 из H_2O_2 производят в вакуумных условиях. Для этого

вентили 1 и 2 закрывают и сбрасывают кристаллы KMgO_4 из никелевой лодочки в раствор, используя магнит для переворачивания лодочки (рисунок 4.5). Реакция протекает при комнатной температуре и заканчивается через ~ 4 минуты, после чего водный раствор замораживают (-196°C), при этом выделившийся O_2 остаётся в газовой фазе. Далее открывают вентили 2 и 4 для соединения реакционной камеры с системой очистки. Выделенный O_2 проходит первую ступень очистки на ловушке с жидким азотом и вымораживается в ловушке с молекулярным ситом при -196°C . Полноту вымораживания O_2 контролируют с помощью манометра, присоединённого к системе очистки. Затем вентиль 4 закрывают и нагревают ловушку с молекулярным ситом до 100°C , чтобы кислород полностью освободился из молекулярного сита и заполнил дозатор на 6-и портовом вентиле. Для достижения изотопного равновесия между O_2 , находящимся в ловушке и дозаторе, даётся около 3 минут, после чего путем переключения 6-и портового вентиля газ-носитель (гелий) транспортировал кислород из дозатора в хроматографическую колонку, где происходило дополнительное очищение O_2 от микроколичеств примесных газов (аргон, азот), несконденсированных в низкотемпературной ловушке. Из хроматографической колонки O_2 поступал в источник ионов масс-спектрометра для измерения отношений изотопов ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O .

Метод получения O_2 из H_2O_2 был протестирован с использованием коммерческой 30% перекиси водорода. Для этого мы приготовили несколько образцов водных растворов с разной массовой концентрацией H_2O_2 от 2.9 до 11.8 ммоль/л. В экспериментах тестировали как воспроизводимость результатов определения $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ и $\Delta^{17}\text{O}$, так и полноту выделения O_2 из H_2O_2 . Количество выделенного O_2 определяли по площади соответствующего хроматографического пика. Результаты тестирования, приведенные в таблице 4.1, свидетельствуют об отсутствии значимых расхождений между содержанием H_2O_2 в образцах и количеством O_2 , полученного из H_2O_2 . Выход кислорода был не ниже чем 95% во всех опытах, в которых использовались образцы с разной концентрацией H_2O_2 . Эти данные указывают, что наша методика обеспечивает эффективное преобразование кислорода, содержащегося в перекиси водорода, в молекулярную форму O_2 для измерения изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$.

Как видно из таблицы 4.1, изотопные отношения кислорода, полученные в образцах с разной концентрацией H_2O_2 , схожи между собой вне зависимости от содержания H_2O_2 . Воспроизводимость результатов $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ и $\Delta^{17}\text{O}$ также не зависит от концентрации H_2O_2 в образцах. В среднем по результатам 20 анализов мы нашли, что коммерческий H_2O_2 , используемый в данной работе для тестирования метода, имеет значения $\delta^{18}\text{O} = 22.81 \pm 0.24\text{‰}$, $\delta^{17}\text{O} = 11.56 \pm 0.16\text{‰}$ и $\Delta^{17}\text{O} = -0.42 \pm 0.10\text{‰}$.

Таблица 4.1. Количество и изотопный состав O₂, полученного из образцов коммерческого H₂O₂ методом выделения O₂ из H₂O₂ по реакции с KMnO₄ (Velivetskaya et al., 2016).

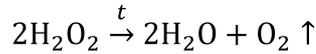
H ₂ O ₂ в образце (мкмоль)	O ₂ из H ₂ O ₂ (мкмоль)	Выход (%)	δ ¹⁷ O VSMOW, (‰)	δ ¹⁸ O VSMOW, (‰)	Δ ¹⁷ O (‰)	Кол-во анализов N
0.88	0.88	100	11.46 ± 0.18	22.54 ± 0.33	-0.37 ± 0.12	5
2.03	1.97	97	11.58 ± 0.07	22.94 ± 0.14	-0.46 ± 0.13	4
2.91	2.87	98	11.57 ± 0.19	22.78 ± 0.17	-0.39 ± 0.10	3
3.53	3.35	95	11.62 ± 0.18	22.99 ± 0.30	-0.45 ± 0.06	8
<i>Среднее значение</i>			<i>11.56 ± 0.16</i>	<i>22.81 ± 0.24</i>	<i>-0.42 ± 0.10</i>	

Полученное значение δ¹⁸O = 22.81‰ является вполне ожидаемым и объясняется следующим образом. В технологических процессах получения H₂O₂ в промышленных масштабах используется атмосферный кислород, который расходуется на формирование H₂O₂ в реакциях окисления изопропилового спирта. При этом разделение изотопов кислорода не велико, поэтому H₂O₂ может наследовать изотопный состав атмосферного кислорода практически без изменений (Barnette et al., 2011). Так как воздушный кислород имеет δ¹⁸O ~23.5 ‰ (Kroopnick, Craig, 1972; Young et al., 2014) можно ожидать, что соответствующий изотопный состав коммерческого пероксида водорода будет отвечать этому значению. Полученная нами величина δ¹⁸O = 22.81‰ также хорошо согласуется с диапазоном предыдущих измерений δ¹⁸O в H₂O₂ (Savarino, Thiemens, 1999b; Barnette et al., 2011).

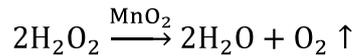
Обращает на себя внимание тот факт, что в образцах коммерческого H₂O₂ выявлено аномальное обеднение изотопом ¹⁷O (Δ¹⁷O = -0.42‰), что свидетельствует о наличии масс-независимого изотопного эффекта в этих образцах. Данный факт не должен вызывать удивления или сомнения. Источником обнаруженной аномалии Δ¹⁷O в H₂O₂ является атмосферный кислород, которому присуще масс-независимое отношение изотопов ¹⁷O/¹⁶O (Δ¹⁷O ≈ -0.4‰) (Barkan, Luz, 2005, 2011; Young et al., 2014). Атмосферный кислород передает свою изотопную метку в ходе реакции получения H₂O₂ в производственном цикле, что является индикатором антропогенного источника перекиси водорода в природных водах (Веливецкая и др., 2016).

Результаты нашего тестирования демонстрируют, что предложенная нами процедура экстракции, очистки и измерения изотопного состава кислорода является адекватным методом для удовлетворительного определения изотопного состава кислорода

в H_2O_2 . Это было также подтверждено в дополнительных экспериментах, в которых мы применили методы термального и каталитического разложения H_2O_2 . Термальное разложение было проведено в кварцевом реакторе при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$. Разложение H_2O_2 идет по реакции:



При каталитическом разложении H_2O_2 использовали оксид марганца MnO_2 в качестве катализатора:



По сравнению с методом окисления H_2O_2 перманганатом калия KMnO_4 , при термальном и каталитическом разложении выделяется в 2 раза меньше кислорода.

Для тестирования методов были использованы растворы разной концентрации одной и той же перекиси водорода. Результаты измерения изотопного состава кислорода, выделившегося из H_2O_2 , приведены на рисунке 4.6.

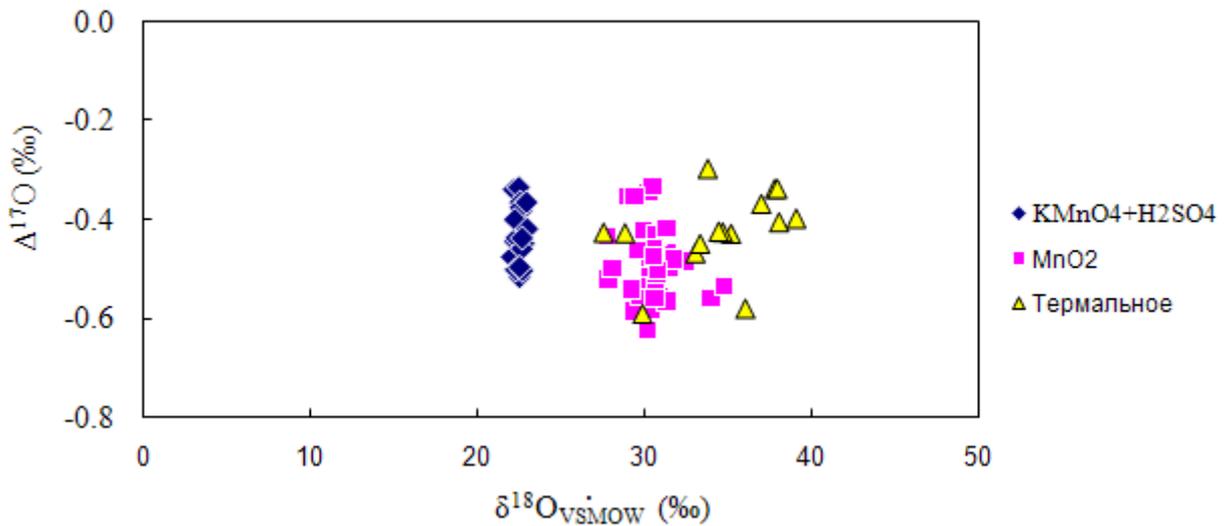


Рисунок 4.6 – Сравнительный график результатов измерения изотопного состава $\delta^{18}\text{O}$ и $\Delta^{17}\text{O}$ кислорода, выделенного из H_2O_2 разными методами: окисление H_2O_2 перманганатом калия KMnO_4 в присутствии серной кислоты (синие ромбы), каталитическое разложение H_2O_2 с применением MnO_2 (розовые квадраты) и термальное разложение H_2O_2 (желтые треугольники).

Из рисунка 4.6 можно видеть, что значения $\delta^{18}\text{O}$ и диапазон их вариаций существенно различаются для разных методов. Метод экстракции O_2 по реакции окисления H_2O_2 перманганатом калия показывает наиболее узкий диапазон вариаций $\delta^{18}\text{O}$, что отражает полное выделение O_2 из H_2O_2 . Метод каталитического и термального

разложения даёт в среднем более тяжелые значения $\delta^{18}\text{O}$, что отражает фракционирование изотопов кислорода при разложении H_2O_2 на H_2O и O_2 , величина которого имеет температурную зависимость. Значительный разброс данных $\delta^{18}\text{O}$ обусловлен вариациями и градиентом температурного режима в зоне реакции. Однако, полученные значения масс-независимой компоненты $\Delta^{17}\text{O}$ в образцах H_2O_2 имеют схожие значения и варьируют в диапазоне, примерно, одинаковом для всех методов.

Таким образом, все вышеприведённые результаты, убедительно показывают, что окисление H_2O_2 перманганатом калия KMnO_4 по методике, разработанной нами, может быть применено для изотопного анализа микроколичеств H_2O_2 . Методика позволяет получать результаты анализа $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ и $\Delta^{17}\text{O}$ с высокой точностью, равной $\pm 0.24\text{‰}$, $\pm 0.16\text{‰}$ и $\pm 0.1\text{‰}$, соответственно, для образцов водного раствора объёмом 0.3 мл, содержащих 0.88 микромоль H_2O_2 . Эта методика была применена нами для исследования изотопного состава кислорода в H_2O_2 , полученного в фотохимических экспериментах.

4. 2. Изотопные эффекты в продуктах фотолиза H_2O

4.2.1 Эффект масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в H_2O_2

Изотопная аномалия кислорода $\Delta^{17}\text{O}$, как указывалось в главе 1, является характерной особенностью многих кислородосодержащих компонентов, входящих в состав современной атмосферы, в том числе и H_2O_2 . Согласно данным, представленным в работе (Savarino, Thiemens, 1999a), атмосферный H_2O_2 избыточно обогащён изотопом ^{17}O ($\Delta^{17}\text{O} =$ от 1.2 до 2.4‰). Лайонс (Lyons, 2001) утверждает, что H_2O_2 приобретает изотопную аномалию $\Delta^{17}\text{O}$ в результате обменных изотопных реакций с атмосферным озоном, обогащённым изотопом ^{17}O , или с продуктами его фотолиза. Это заставляет предполагать, что в архейской атмосфере, в которой отсутствовал кислород и, соответственно, озон, H_2O_2 должен был бы иметь обычное масс-зависимое соотношение изотопов, то есть $\Delta^{17}\text{O} = 0\text{‰}$. Другой вопрос: мог ли вообще H_2O_2 образовываться в бескислородной архейской атмосфере? Предыдущие работы вынуждают усомниться в этом, поскольку, повторим ещё раз, в бескислородных условиях фотолиз H_2O в жидкой фазе не приводит к образованию H_2O_2 (Robl et al., 2012), а фотолиз H_2O в газовой фазе хотя и позволяет получать H_2O_2 , но его стабилизация происходит только при экстремально низкой температуре $< -180^\circ\text{C}$ (Rodebush, Wahl, 1933; Rodebush et al., 1947; Jones, Winkler, 1951; Jones et al., 1969; Arnau, Giguère, 1975; Savarino, Thiemens, 1999b), что не может отвечать реальным природным условиям. Поэтому первая задача наших

исследований – это получить при нормальных условиях стабильный продукт H_2O_2 в реакциях диссоциации H_2O в бескислородной атмосфере. Такие исследования впервые были проведены в данной работе.

В наших исследованиях для диссоциации H_2O был применён искровой разряд в гелиевой атмосфере в присутствии паров воды по схеме, изображённой на рисунке 4.1. В экспериментах был обнаружен H_2O_2 и это был конечный стабильный, а не промежуточный продукт реакций. В противоположность экспериментам (Rodebush, Wahl, 1933; Rodebush et al., 1947; Jones, Winkler, 1951; Jones et al., 1969; Arnau, Giguère, 1975; Savarino, Thiemens, 1999b), в наших экспериментах стабилизация H_2O_2 не зависела от температуры, она происходила даже при комнатной температуре (Velivetskaya et al., 2016). Этот факт объясняется тем, что в наших экспериментах, в отличие от предыдущих, возбуждённый промежуточный комплекс $[\text{HOOH}]^*$ имел возможность передать избыток своей энергии при столкновении с молекулами H_2O в газовой фазе и стабилизироваться. Внутри нашей экспериментальной камеры процессы диссоциации H_2O имели место лишь в узком канале искрового разряда, большая часть H_2O не попадала под действие разряда и оставалась в реакционной зоне как третье тело. Присутствие H_2O служило ловушкой для гидрофильного пероксида водорода (Locke, Shih, 2011), где он имел возможность стабилизироваться (Thevenet et al., 2010). В этом случае весь процесс образования и стабилизации H_2O_2 завершается уже в реакционной камере, а не на холодных ($< -180^\circ\text{C}$) стенках ловушки, используемой для сбора продуктов реакции. Поэтому мы могли наблюдать в своих экспериментах образование H_2O_2 , не прибегая к экстремально низким температурам. Это объясняет казалось бы противоречивые результаты между нашей и более ранними экспериментальными работами.

Таким образом, получено экспериментальное доказательство формирования пероксида водорода в результате газо-фазных реакций, инициируемых процессами диссоциации воды в атмосфере, не содержащей свободного молекулярного кислорода. Установленный факт имеет принципиальное значение для развития представлений об атмосферных фотохимических процессах в бескислородной архейской атмосфере и их потенциальной роли в контроле и эволюции газового состава атмосферы на ранних этапах развития Земли.

Другим важным результатом наших экспериментальных исследований является обнаружение эффекта масс-независимого фракционирования изотопов кислорода $\Delta^{17}\text{O}$ при формировании H_2O_2 в бескислородных условиях. Эффект характеризуется положительной величиной отклонения от линии масс-зависимого фракционирования, магнитуда $\Delta^{17}\text{O}$ в среднем составила $\sim 1.4\text{‰}$. Данные об изотопном составе кислорода в

образцах H_2O_2 , полученных в экспериментах с искровым разрядом в присутствии паров воды, суммированы в таблице 4.2 и представлены на рисунках 4.7 и 4.8. В этих экспериментах были использованы образцы воды H_2O (I), H_2O (II) и H_2O (III) известного изотопного состава кислорода, различающиеся по своим значениям.

Таблица 4.2. Данные по изотопному составу и концентрации H_2O_2 в образцах, полученных в экспериментах с искровым разрядом в парах воды H_2O (I), H_2O (II) и H_2O (III).

H_2O		H_2O_2			
Образец	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	H_2O_2 в образце (ммоль/л)	$\delta^{17}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)
H_2O (I)	-11.0	27.7	-4.8	-11.8	1.44
		33.3	-3.6	-9.6	1.47
		32.0	-3.6	-9.6	1.48
		37.0	-4.2	-10.7	1.45
		34.7	-3.6	-9.4	1.43
		33.2	-3.5	-9.3	1.38
		30.7	-4.8	-11.6	1.31
H_2O (II)	-35.0	32.6	-15.0	-30.9	1.32
		33.5	-15.1	-31.3	1.43
H_2O (III)	-44.3	31.8	-19.9	-40.4	1.44
		35.7	-21.5	-43.6	1.56
		32.9	-20.2	-40.9	1.38

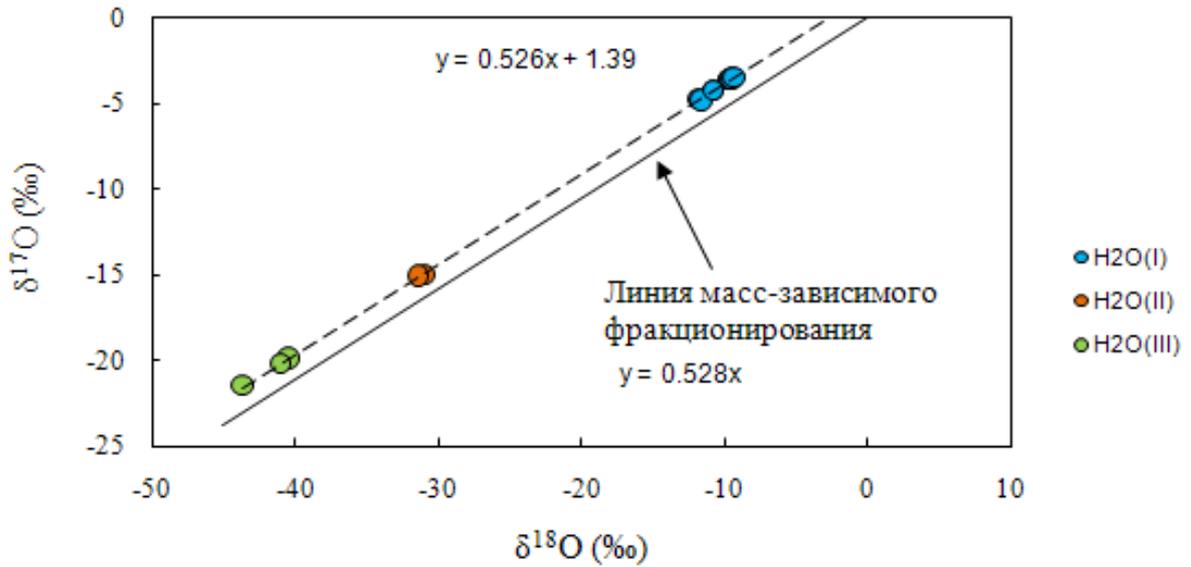


Рисунок 4.7 – График, демонстрирующий фракционирование изотопов кислорода ($\delta^{17}\text{O}$ относительно $\delta^{18}\text{O}$) при формировании H_2O_2 из активных продуктов искрового разряда в парах воды. Показаны данные из экспериментов с использованием образцов воды H_2O (I), H_2O (II) и H_2O (III) разного изотопного состава (таблица 4.2). Экспериментальные данные лежат на линии $\delta^{18}\text{O} = 0.526 \times \delta^{17}\text{O} + 1.39$. Для сравнения приведена линия масс-зависимого фракционирования изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O} = 0.528 \times \delta^{17}\text{O}$.

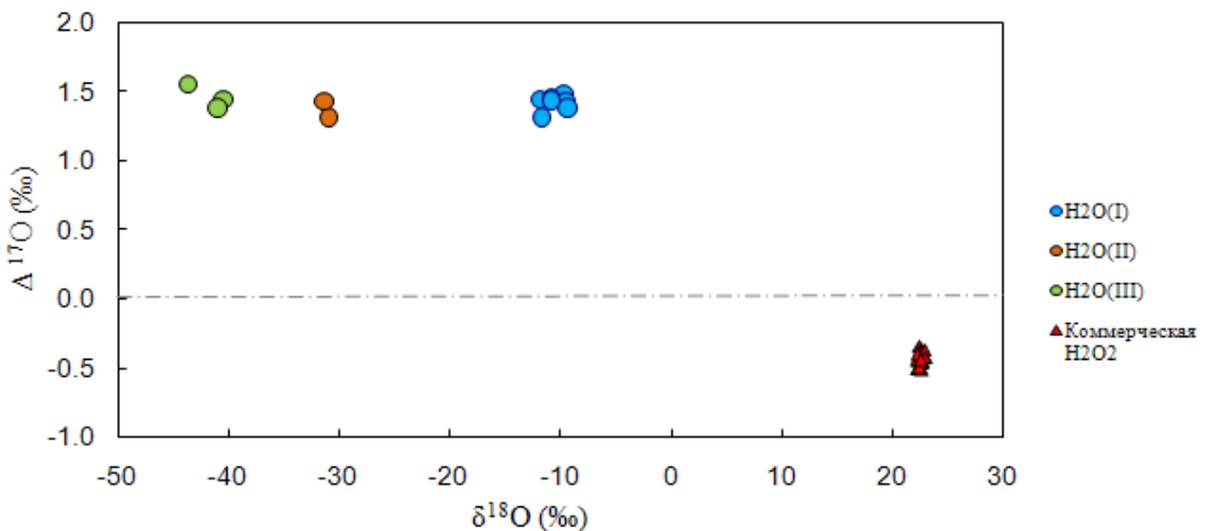


Рисунок 4.8 – График, демонстрирующий магнитуду изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в образцах H_2O_2 , полученных в экспериментах с искровым разрядом в парах воды H_2O (I), H_2O (II) и H_2O (III) (таблица 4.2). В среднем магнитуда $\Delta^{17}\text{O} \approx +1.4\text{‰}$. Для сравнения показаны данные, полученные для коммерческой перекиси водорода, магнитуда изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O} \approx -0.4\text{‰}$.

Как видно из рисунка 4.7, соотношения между тремя изотопами кислорода $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в H_2O_2 аппроксимируются линейной зависимостью вида: $\delta^{18}\text{O} = 0.526 \delta^{17}\text{O} + 1.39$, где тангенс угла наклона $\lambda=0.526$ близко совпадает с тангенсом угла наклона масс-зависимого фракционирования для метеорных вод $\lambda=0.528$ (Landais et al., 2008; Luz, Barkan, 2010). Обращает на себя внимание тот факт, что экспериментальный тренд расположен параллельно линии масс-зависимого фракционирования со смещением по оси ординат на величину $\approx 1.4\%$. Избыток изотопа ^{17}O , наблюдаемый в образцах H_2O_2 , мы интерпретируем как следствие процессов масс-независимого фракционирования изотопов, происходящих во время синтеза H_2O_2 . Надо, однако, оговорить, что избыток изотопа ^{17}O может также иметь место не только в результате масс-независимых, но и масс-зависимых процессов, где кинетическое фракционирование изотопов обуславливает отклонение $\Delta^{17}\text{O}$ от нулевых значений в кислородсодержащих соединениях (Young et al., 2002; Bao et al., 2015). В нашей экспериментальной проточной системе физико-химические процессы образования H_2O_2 представляют собой неравновесные процессы, то есть вне химического и изотопного равновесия, так как продукты реакций быстро выводятся из реакционной зоны. Для неравновесных процессов в работе (Bao et al., 2015) сделаны оценки вероятностного распределения и потенциальной магнитуды величин $\Delta^{17}\text{O}$ на основании расчётов по методу Монте-Карло. В этой работе показано, что с вероятностью 90% магнитуда $\Delta^{17}\text{O}$ должна находиться в диапазоне $-0.5\% < \Delta^{17}\text{O} < 0.5\%$, а вероятность того, что магнитуда $\Delta^{17}\text{O}$ приблизится к значению $\sim 1\%$ составляет $\ll 1\%$ и лишь при условии экстремально высокого фракционирования величин $\delta^{18}\text{O}$, ассоциирующихся с неравновесными процессами. Поскольку изотопные данные из наших экспериментов демонстрируют стабильно высокие значения $\Delta^{17}\text{O}$ (рисунок 4.8), примерно в три раза превышающие оценку $\Delta^{17}\text{O}$ кинетического фракционирования, то надо принять, что при формировании H_2O_2 в наших экспериментальных условиях фракционирование изотопов кислорода имело масс-независимый характер. В этом случае аномальное обогащение H_2O_2 изотопом ^{17}O должно происходить по механизму, который принципиально отличается от такового для современных атмосферных условий с высоким содержанием свободного молекулярного кислорода (21% O_2), где эффект относят за счет передачи масс-независимой метки от озона к H_2O_2 через серию обменных радикальных реакций (Lyons, 2001). В наших экспериментах показано, что H_2O_2 может формироваться в бескислородных условиях в результате диссоциации H_2O и обладать при этом изотопной аномалией кислорода $\Delta^{17}\text{O}$.

Что касается фракционирования изотопов ^{18}O при формировании H_2O_2 из продуктов диссоциации H_2O , то данные наших исследований свидетельствуют об умеренном обогащении H_2O_2 этим изотопом по отношению к изотопному составу $\delta^{18}\text{O}$ в исходной воде, разница составила около 2–4‰ (таблица 4.2). Эти наблюдения подтверждают предположение о том, что H_2O_2 сохраняет изотопный состав кислорода близкий к $\delta^{18}\text{O}$ источника своего происхождения (Savarino, Thiemens, 1999a). В дальнейшем изотопный состав $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O_2 может претерпевать изменения в ходе реакций с атмосферными компонентами. Так, например, вариации $\delta^{18}\text{O}$ от $\sim 22\text{‰}$ до 52‰ , обнаруженные в природной перекиси водорода, объясняют фракционированием изотопов кислорода в реакциях взаимодействия H_2O_2 с сульфитами (SO_3^{2-}), растворёнными в дождевой воде (Savarino, Thiemens, 1999a).

Итак, в наших экспериментальных исследованиях впервые получены доказательства, во-первых, формирования H_2O_2 в результате диссоциации H_2O в газовой фазе в атмосфере, не содержащей свободного молекулярного кислорода и, во-вторых, масс-независимого фракционирования изотопов кислорода при формировании H_2O_2 в бескислородных условиях, магнитуа изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 составила $\sim 1.4\text{‰}$.

4.2.2 Магнитуа изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 при диссоциации паров воды действием электрического разряда и УФ-излучения

Обнаружение изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 возбудило понятный исследовательский интерес к выяснению причин и факторов, влияющих на величину эффекта масс-независимого фракционирования изотопов кислорода при формировании H_2O_2 в результате диссоциации молекул воды в бескислородных условиях. Прежде всего надо решить вопрос: имеет ли место зависимость величины $\Delta^{17}\text{O}$ от энергии активации молекул H_2O при соударении их с электронами или поглощении ими энергии света. Активирование молекулы H_2O может привести к её распаду, то есть диссоциации связи Н-ОН. В работе (Itikawa, Mason, 2005) показано, что энергия разрыва связи Н-ОН равна примерно 5.09 электрон-вольт, что соответствует энергии фотона с длиной волны 243.6 нм. Молекула H_2O , приняв такую энергию путём соударений с электронами или путём поглощения излучения, претерпевает непосредственный распад на радикалы Н и ОН. При более низких энергиях молекула H_2O переходит в возбуждённое состояние, что также может привести к разрыву её связи по механизму преддиссоциации (Bruggeman, Schram, 2010). Более высокие энергии, отвечающие первому потенциалу ионизации и выше (12.6

электрон-вольт), приводят к диссоциативной ионизации молекул H_2O и образованию как заряженных, так и нейтральных частиц OH^+ , H^+ , H_2^+ , O^+ , OH , H , H_2 , O (Shirai et al., 2001). В этом случае реакции рекомбинации ионов и ион-электронов будут быстро производить OH радикалы (Bruggeman, Schram, 2010). Таким образом, от энергии активации молекул H_2O зависит механизм их диссоциации. Поэтому потенциально можно ожидать, что это отразится на величине изотопных эффектов в продуктах диссоциации H_2O .

В этой связи мы экспериментально изучили и сравнили изотопные эффекты в образцах H_2O_2 , полученных при диссоциации H_2O действием искрового, барьерного и тлеющего разрядов, а также действием УФ излучения. Для диссоциации H_2O действием электрического разряда и УФ излучения были применены экспериментальные установки, описанные в параграфе 4.1.1 и 4.1.2, соответственно. Искровой и барьерный разряды осуществлены в гелии при давлении 1 атм. Искровой разряд характеризуется сравнительно высокой энергией электронов > 7 эВ. Барьерный разряд, в отличие от искрового, происходит между двумя электродами, один из которых изолирован диэлектриком, и характеризуется средней энергией электронов порядка 4–5 эВ. Тлеющий разряд происходил в условиях низкого давления (0.2–2 мбар), средняя энергия электронов в столбе тлеющего разряда порядка 3–4 эВ. В экспериментах с УФ излучением применена дейтериевая лампа, излучающая преимущественно в области длин волн 120–160 нм (см. рисунок 4.3), что равноценно энергии в электрон-вольтах 10–7.8 эВ. Таким образом, в наших экспериментах задействованы области энергий, отвечающие диссоциации молекул H_2O по механизмам ионизирующей диссоциации, прямой диссоциации и через преддиссоциативное состояние. Результаты экспериментов суммированы в таблице 4.3 и проиллюстрированы на рисунке 4.9.

Таблица 4.3. Количество H_2O_2 и изотопный состав кислорода в образцах из экспериментов с использованием электрического разряда и УФ излучения для диссоциации H_2O .

Эксперимент	H_2O_2 в образце (ммоль/л)	$\delta^{17}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	N
Искровой разряд	32.4 ± 2.8	-4.0 ± 0.5	-10.4 ± 1.0	1.4 ± 0.1	8
Барьерный разряд	32.1 ± 3.1	-7.2 ± 0.6	-16.1 ± 1.2	1.2 ± 0.1	5
Тлеющий разряд	154.0 ± 7.6	16.6 ± 2.1	28.5 ± 3.1	1.5 ± 0.7	8
УФ излучение	15.1 ± 5.2	4.6 ± 1.6	6.4 ± 3.1	1.2 ± 0.1	5

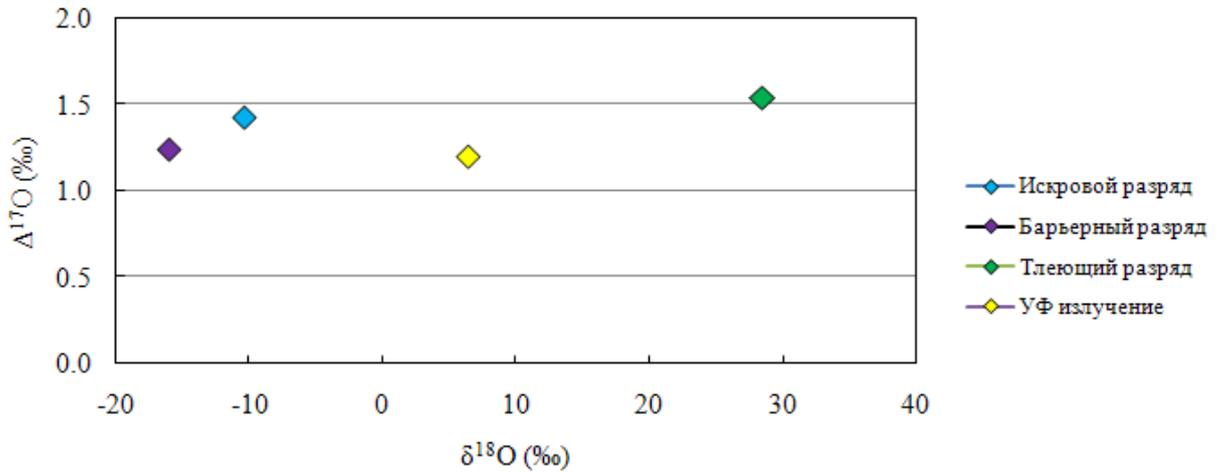


Рисунок 4.9 – Изотопная аномалия $\Delta^{17}\text{O}$ относительно и изотопного состава кислорода $\delta^{18}\text{O}$ в образцах H_2O_2 , полученного в экспериментах с использованием электрического разряда и УФ-излучения. Данные из таблицы 4.3.

Как видно из рисунка 4.9, пероксид водорода характеризуется наличием изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ вне зависимости от применяемого способа возбуждения и диссоциации молекул воды, то есть в результате передачи энергии при непосредственном столкновении молекул H_2O с электронами и ионами (электрический разряд), или в результате поглощения энергии фотонов (фотодиссоциация под действием УФ-излучения). В обоих случаях фракционирование изотопа кислорода-17 проявляет общий характер: отклонение от линии масс-зависимого фракционирования ($\Delta^{17}\text{O}$) имеет положительный знак; значения $\Delta^{17}\text{O}$ довольно близки между собой; общий диапазон вариаций $\Delta^{17}\text{O}$ заключен в узких пределах от 1.2‰ до 1.5‰. Эти результаты указывают на отсутствие зависимости изотопных масс-независимых эффектов $\Delta^{17}\text{O}$ от энергии активации молекул воды и, соответственно, путей их диссоциации. Следовательно, наше предположение, выдвинутое выше, не оправдало ожиданий. Однако установленный в экспериментах факт имеет важное значение для дальнейшего выяснения и понимания механизмов, обуславливающих масс-независимое фракционирование изотопов кислорода, так как он даёт основание предположить, что изотопные эффекты $\Delta^{17}\text{O}$ связаны не с реакциями диссоциации H_2O , а с последующими свободно-радикальными реакциями формирования H_2O_2 . Более детально механизм аномального обогащения H_2O_2 изотопом ^{17}O мы обсудим в параграфе 4.3 данной главы.

Важно отметить, что в противоположность изотопным эффектам $\Delta^{17}\text{O}$, изотопный состав $\delta^{18}\text{O}$ в образцах H_2O_2 обнаруживает широкий диапазон вариаций, что связано с процессами обычного масс-зависимого фракционирования изотопов кислорода. Данные

из экспериментов с тлеющим разрядом и УФ излучением показали существенное обогащение изотопом ^{18}O по отношению к данным из экспериментов с искровым и барьерным разрядом (рисунок 4.9). Этот эффект в данном случае мы связываем с процессами распада H_2O_2 в реакционной зоне под влиянием УФ излучения или электронов. При разложении H_2O_2 , как было показано в работе (Savarino, Thiemens, 1999a), остаток H_2O_2 обогащается изотопом ^{18}O . Поскольку процессы распада H_2O_2 происходят наиболее интенсивно в экспериментах с УФ излучением и тлеющим разрядом, то мы наблюдаем обогащение изотопом ^{18}O в остаточном H_2O_2 . Различие в скоростях распада H_2O_2 между экспериментами обусловлено тем, что в случае с тлеющим разрядом и УФ излучением реакции идут во всём объёме реакционной камеры, а в случае с искровым и барьерным разрядом – только в узких нитевидных каналах стримера. Поэтому вероятность разрыва связей в молекуле H_2O_2 при столкновении с электронами или под воздействием УФ излучения значительно больше в экспериментах с тлеющим разрядом и УФ излучением, чем в остальных экспериментах. Процессы разложения H_2O_2 в реакционной камере происходят по закону масс-зависимого фракционирования, так что метка изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ сохраняется в остаточном H_2O_2 .

4.2.3 Влияние отдельных газовых компонентов на изотопные эффекты в H_2O_2

В предыдущих параграфах было экспериментально показано, что H_2O_2 действительно может формироваться в газо-фазных реакциях диссоциации молекул воды, инициируемых электрическим разрядом или УФ излучением. При исследовании этого явления выявлены существенные особенности, а именно: H_2O_2 образуется в условиях отсутствия свободного молекулярного кислорода и ему свойственно аномально высокое содержание изотопа ^{17}O , характеризуемое величиной $\Delta^{17}\text{O} \approx 1.4\text{‰}$. Выяснилось, что магнитуа изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ не зависит от того, каким путём получен H_2O_2 – в реакциях, инициируемых электрическим разрядом или же УФ излучением. Возникает логичный вопрос, какие факторы способны влиять на поведение изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ при формировании H_2O_2 в результате диссоциации молекул H_2O . Одним из таких факторов может быть присутствие некоторых газовых компонентов в реакционной системе. Например, в экспериментальной работе (Feilberg et al., 2013) было установлено, что присутствие Ag или CO_2 в реакционной системе по фотосинтезу озона сказывается на величине изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в озоне, а присутствие SF_6 в значительной степени подавляет эффект масс-независимого фракционирования вплоть до его полного исчезновения.

Для прояснения вопроса о влиянии газовых компонентов на $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 мы выполнили эксперименты по диссоциации H_2O действием электрического разряда в присутствии таких газовых компонентов как O_2 , CO_2 или Ar в различных концентрациях. Содержание O_2 в газовой смеси варьировали от 0.005% до 25% при проведении $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ экспериментов; содержание CO_2 – от 0.6% до 100% в $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ экспериментах и содержание Ar – от 0.08% до 100% в $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ экспериментах. Результаты экспериментов суммированы в таблицах 4.4 – 4.6 и проиллюстрированы на рисунке 4.10.

Таблица 4.4. Количество и изотопный состав H_2O_2 из $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ экспериментов. Содержание O_2 в газовой смеси варьировали от 0.005% до 25% (Velivetskaya et al., 2018).

№	O_2 содержание в He (%)	H_2O_2 концентрация в образце (ммоль/л)	$\delta^{17}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	N
1	0.005	7.4 ± 0.7	-2.34 ± 0.05	-7.10 ± 0.09	1.41 ± 0.07	4
2	0.013	7.7 ± 0.8	-1.45 ± 0.79	-5.49 ± 1.33	1.45 ± 0.19	6
3	0.02	8.6 ± 0.5	-0.55 ± 0.24	-4.16 ± 0.40	1.65 ± 0.04	4
4	0.04	7.6 ± 0.8	0.44 ± 0.24	-2.40 ± 0.43	1.71 ± 0.14	5
5	0.06	8.7 ± 0.3	2.20 ± 0.05	0.64 ± 0.17	1.86 ± 0.12	3
6	0.08	8.6 ± 0.8	3.19 ± 0.64	2.30 ± 0.90	1.97 ± 0.21	4
7	0.10	7.8 ± 1.1	4.10 ± 0.71	3.90 ± 1.27	2.04 ± 0.15	7
8	0.13	9.3 ± 1.8	4.89 ± 0.59	5.20 ± 1.35	2.14 ± 0.32	7
9	0.2	10.0 ± 1.8	8.34 ± 0.72	11.16 ± 1.20	2.45 ± 0.14	4
10	0.6	9.4 ± 2.0	9.31 ± 0.71	13.00 ± 1.26	2.45 ± 0.10	5
11	1.5	8.0 ± 0.3	10.64 ± 0.74	15.56 ± 1.41	2.43 ± 0.07	3
12	4.7	7.5 ± 1.4	9.67 ± 0.30	13.94 ± 0.65	2.32 ± 0.08	5
13	6.0	6.8 ± 1.6	9.42 ± 0.35	13.84 ± 0.79	2.12 ± 0.13	5
14	10	4.9 ± 1.0	8.85 ± 0.41	13.30 ± 0.54	1.84 ± 0.04	4
15	17	4.7 ± 0.9	7.00 ± 0.60	10.02 ± 1.10	1.72 ± 0.22	7
16	25	3.0 ± 0.7	5.19 ± 0.48	7.40 ± 0.96	1.28 ± 0.09	6

N – количество повторных экспериментов

Таблица 4.5. Количество и изотопный состав H_2O_2 из $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ экспериментов. Содержание CO_2 в газовой смеси варьировали от 0.6% до 100% (Velivetskaya et al., 2018).

№	CO_2 содержание в He (%)	H_2O_2 концентрация в образце (ммоль/л)	$\delta^{17}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	N
1	0.6	9.2 ± 1.7	-1.23 ± 0.21	-4.98 ± 0.55	1.41 ± 0.08	3
2	1.2	9.6 ± 0.6	-1.69 ± 0.51	-5.96 ± 0.68	1.47 ± 0.31	5
3	3.2	8.7 ± 0.3	-1.50 ± 0.32	-5.40 ± 0.64	1.35 ± 0.08	4
4	5.9	9.0 ± 0.7	-0.41 ± 0.39	-3.82 ± 0.70	1.61 ± 0.07	4
5	7.7	9.1 ± 0.6	0.04 ± 0.47	-3.09 ± 0.71	1.68 ± 0.10	3
6	12	8.5 ± 1.5	0.04 ± 0.57	-3.01 ± 0.84	1.63 ± 0.04	3
7	25	8.0 ± 1.2	2.47 ± 0.38	1.20 ± 0.71	1.83 ± 0.04	3
8	45	6.5 ± 0.8	2.92 ± 0.39	2.12 ± 0.68	1.80 ± 0.04	3
9	65	4.9 ± 1.5	2.79 ± 0.30	2.89 ± 0.79	1.27 ± 0.11	3
10	100	5.7	5.74	8.34	1.34	1

N – количество повторных экспериментов

Таблица 4.6. Количество и изотопный состав H_2O_2 из $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ экспериментов. Содержание Ar в газовой смеси варьировали от 0.008% до 100% (Velivetskaya et al., 2018).

№	Ar содержание в He (%)	H_2O_2 концентрация в образце (ммоль/л)	$\delta^{17}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	N
1	0.008	9.1 ± 1.8	-1.57 ± 0.49	-5.45 ± 0.88	1.32 ± 0.13	9
2	0.02	8.6 ± 1.7	-1.18 ± 0.54	-4.71 ± 1.10	1.31 ± 0.09	8
3	0.03	10.4 ± 0.5	-1.76 ± 0.55	-5.55 ± 1.10	1.18 ± 0.06	6
4	0.05	11.0 ± 1.7	-1.28 ± 0.25	-4.86 ± 0.40	1.29 ± 0.12	8
5	0.2	11.4 ± 0.7	-1.96 ± 0.31	-6.40 ± 0.54	1.44 ± 0.17	4
6	1.1	10.4 ± 0.9	-1.12 ± 0.18	-4.81 ± 0.37	1.42 ± 0.06	4
7	3.6	9.7 ± 0.4	-1.95 ± 0.27	-6.08 ± 0.54	1.27 ± 0.07	4
8	6.1	9.9 ± 0.0	-1.89 ± 0.31	-6.10 ± 0.32	1.34 ± 0.14	3
9	12	6.0 ± 1.1	-1.01 ± 0.23	-4.30 ± 0.24	1.27 ± 0.14	4
10	25	6.8 ± 0.3	-2.42 ± 0.45	-6.66 ± 0.68	1.10 ± 0.17	4
11	45	6.4 ± 0.5	-3.54 ± 0.42	-9.11 ± 0.63	1.28 ± 0.15	4
12	65	6.8 ± 0.3	-4.59 ± 0.47	-10.97 ± 0.82	1.22 ± 0.11	4
13	90	6.6 ± 0.9	-6.12 ± 0.61	-14.12 ± 1.14	1.38 ± 0.13	4
14	100	6.6 ± 0.8	-6.79 ± 0.20	-15.43 ± 0.43	1.39 ± 0.08	3

N – количество повторных экспериментов

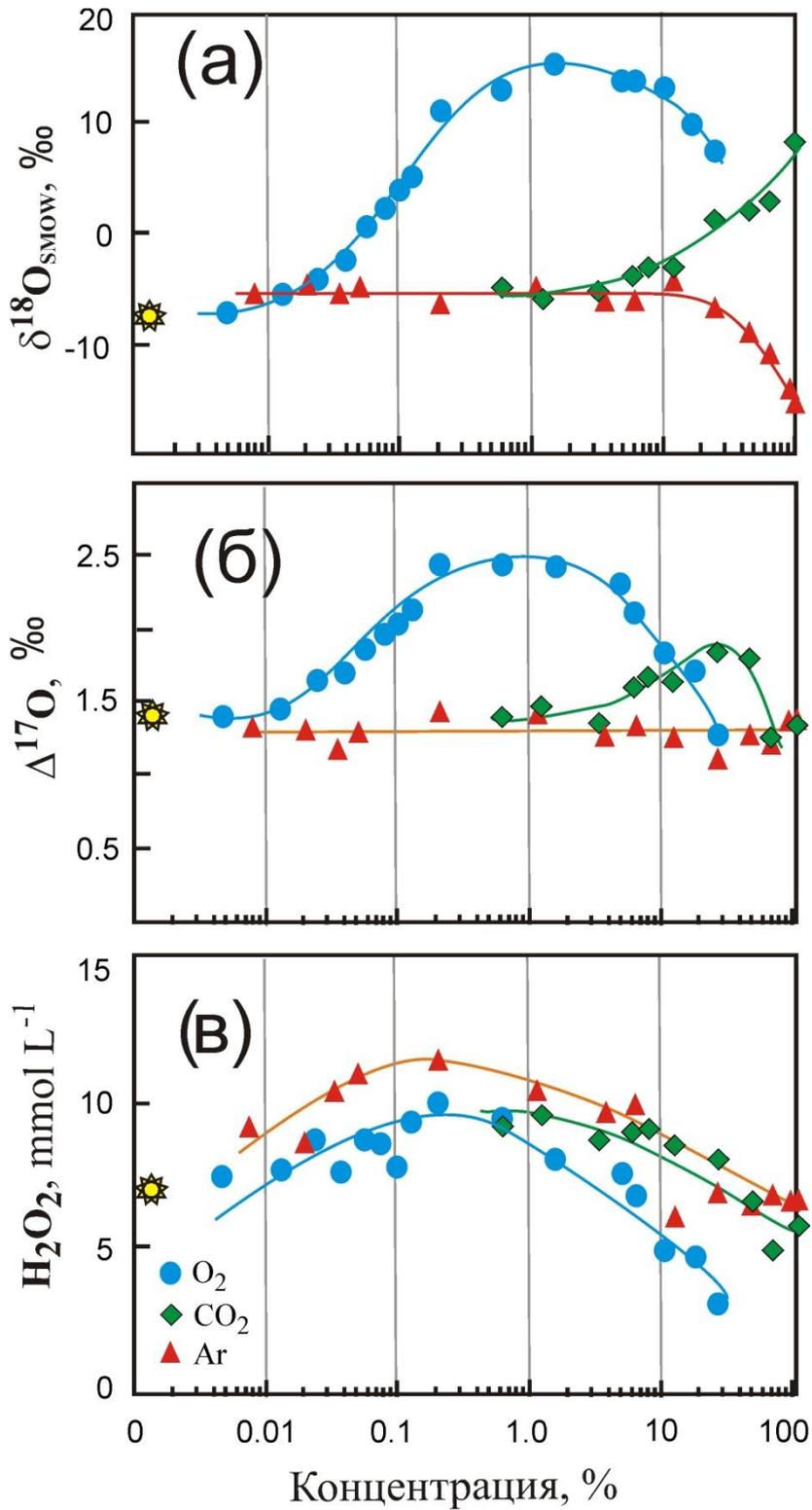


Рисунок 4.10 – Графики, демонстрирующие изменение изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$), магнитуды изотопной аномалии ($\Delta^{17}\text{O}$) и содержания перекиси водорода (H_2O_2) в образцах из экспериментов по диссоциации H_2O , в зависимости от присутствия O_2 , CO_2 и Ar в различных концентрациях. Шкала для концентрации газовых компонентов представлена в логарифмическом масштабе. Для сравнения также приведены данные из предыдущих экспериментов без каких-либо дополнительных газовых компонентов (показанные в виде желтой звезды). Рисунок из работы (Velivetskaya et al., 2018).

Результаты наших экспериментов показали отсутствие какого-либо ингибирующего действия дополнительных газовых компонентов на величину масс-независимого эффекта $\Delta^{17}\text{O}$. При добавлении газов этот эффект оставался либо без изменений по отношению к исходному значению $\Delta^{17}\text{O} \approx 1.4\%$, либо превышал это значение (рисунок 4.10б). В любом случае масс-независимый эффект сохранялся и не пропал.

Выявлены общие закономерности и особенности динамики изменения $\Delta^{17}\text{O}$ для H_2O_2 в зависимости от типа и концентрации вводимых газов. Из рисунка 4.10б видно, что присутствие окислительных газов O_2 , CO_2 оказывает заметное влияние на величину $\Delta^{17}\text{O}$. Проявляется общая тенденция для величин $\Delta^{17}\text{O}$, которая выражается в изменении характера тренда с возрастающего на убывающий при постепенном повышении концентрации O_2 или CO_2 . Наличие перегиба в трендах $\Delta^{17}\text{O}$ позволило выявить предельно возможное значение обогащения изотопом кислорода-17 при формировании H_2O_2 в окислительной атмосфере. Обнаруженный эффект ограничения $\Delta^{17}\text{O}$ по максимальной амплитуде согласуется с теоретическими модельными расчетами чувствительности изотопного сдвига $\Delta^{17}\text{O}$ в атмосферной H_2O_2 в зависимости от концентрации озона (Dominguez et al., 2009). На этом основании можно допустить, что наблюдаемый характер изменения $\Delta^{17}\text{O}$ -тренда в наших $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ экспериментах связан с формированием озона, который, по модельным представлениям Лайонса (Lyons, 2001), передаёт свою масс-независимую метку $\Delta^{17}\text{O}$ к H_2O_2 через серию обменных радикальных реакций.

Для проверки сценария о возрастании магнитуды изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 за счёт образования озона в наших $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ экспериментах, мы сделали количественные оценки, построив кинетическую модель с одиннадцатью компонентами (H_2O , OH , H , O , $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$, H_2 , O_2 , HO_2 , O_3 и H_2O_2) и 37 реакциями в программе Kintecus, Windows Version 6.0, 2017 (Ianni, 2003). Все реакции, инициируемые радикалами OH , H и O сгруппированы в таблице 4.7. Реакции R1–R23 включены в нашу модель для симуляции формирования H_2O_2 в процессе диссоциации воды в бескислородной атмосфере. Реакции R1–R37 включены в кинетическую модель для описания процессов в экспериментах с добавлением свободного молекулярного кислорода в систему. Расчеты выполнены для условий, соответствующих реальной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$, где концентрация O_2 в газовой смеси составляла 0.6%. При этих условиях в экспериментах наблюдались наибольшие значения как изотопного эффекта $\Delta^{17}\text{O} = 2.45\%$, так и количественного выхода H_2O_2 (см. таблицу 4.4).

Таблица 4.7. Список реакций и констант их скоростей, применяемых в кинетической модели Kintecus. Используемые коэффициенты реакций имеют размерность $\text{см}^3 \text{молекул}^{-1} \text{с}^{-1}$ для бимолекулярных реакций и $\text{см}^6 \text{молекул}^{-2} \text{с}^{-1}$ для термомолекулярных реакций. Таблица из работы (Velivetskaya et al., 2018).

№	Реакции	Константа скорости реакции*
<i>Реакции OH и H радикалов</i>		
R1	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.9×10^{-12}
R2	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	6.9×10^{-31}
R3	$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	3.3×10^{-17}
R4	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	7.6×10^{-15}
R5	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	3.3×10^{-11}
R6	$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$	2.1×10^{-25}
R7	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	4.4×10^{-32}
<i>H₂O₂ декомпозиция</i>		
R8	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	5.2×10^{-15}
R9	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	5.2×10^{-15}
R10	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	1.7×10^{-15}
R11	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.1×10^{-12}
<i>Реакции HO₂ радикалов</i>		
R12	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.4×10^{-12}
R13	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	3.0×10^{-26}
R14	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	5.6×10^{-11}
R15	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	9.0×10^{-12}
R16	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	9.9×10^{-12}
R17	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	5.7×10^{-11}
R18	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1.1×10^{-10}
<i>O₃ формирование</i>		
R19	$\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	6.1×10^{-34}

<i>O₃ декомпозиция</i>		
R20	$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$	8.0×10^{-15}
R21	$O_3 + H \rightarrow OH + O_2$	2.9×10^{-11}
R22	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + O_2 + O_2$	1.8×10^{-15}
R23	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	5.6×10^{-14}
<i>Реакции O(³P) и O(¹D)</i>		
R24	$O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2 + O_2$	2.3×10^{-12}
R25	$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$	2.2×10^{-10}
R26	$O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2O + O$	1.2×10^{-11}
R27	$O(^1D) + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	5.2×10^{-10}
R28	$O(^1D) + H_2 \rightarrow H + OH$	1.1×10^{-10}
<i>O₃ декомпозиция в реакции с O(¹D)</i>		
R29	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O + O + O_2$	1.2×10^{-10}
R30	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	1.2×10^{-10}
<i>O(¹D) снятие возбужденного состояния</i>		
R31	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(^1\Delta_g)$	3.4×10^{-11}
R32	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	6.3×10^{-12}
<i>O₂(¹Δg) снятие возбужденного состояния</i>		
R33	$O_2(^1\Delta_g) + M \rightarrow O_2 + M$	5.0×10^{-19}
R34	$O_2(^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$	3.8×10^{-15}
R35	$O_2(^1\Delta_g) + H \rightarrow OH + O$	1.0×10^{-15}
R36	$O_2(^1\Delta_g) + HO_2 \rightarrow O_2 + HO_2$	1.7×10^{-12}
R37	$O_2(^1\Delta_g) + HO_2 \rightarrow OH + O + O_2$	1.7×10^{-10}

* Значения коэффициентов реакций взяты из работ (Mätzing, 1991; Sander et al., 2011).

По модельным расчётам концентрация образовавшегося в газовой фазе H₂O₂ должна составлять 1.2×10^{15} молекул см⁻³ при протекании реакций диссоциации H₂O в бескислородной атмосфере, но 1.6×10^{15} молекул см⁻³ при протекании реакций в

атмосфере, содержащей 0.6% O_2 . То есть эффективность образования H_2O_2 должна возрасти с увеличением содержания O_2 , что в действительности наблюдалось в наших экспериментах (рисунок 4.10в). Наблюдаемый прирост H_2O_2 происходит за счёт процессов образования и диссоциации озона (реакции R19–R23 и R29–R30 в таблице 4.7), приводящих к появлению новых радикалов OH и HO_2 , рекомбинация которых даёт H_2O_2 . Если образующийся таким путём H_2O_2 наследует изотопную аномалию озона, то это должно отразиться на величине изотопного эффекта $\Delta^{17}O$ в общем суммарном продукте H_2O_2 . Изотопный эффект должен быть тем больше, чем больше концентрация озона в системе. Согласно модельным расчётам концентрация образующегося в нашей системе озона должна составлять 3×10^{13} молекул $см^{-3}$. В таком случае следует ожидать, что величина изотопного эффекта $\Delta^{17}O$ в общем суммарном продукте H_2O_2 должна быть близка к значению $\Delta^{17}O = 3\text{‰}$ (Velivetskaya et al., 2018). Данная модельная оценка $\Delta^{17}O$ находится в хорошем согласии с экспериментально полученным значением $\Delta^{17}O = 2.45\text{‰}$. Это указывает на то, что наблюдаемый в наших экспериментах эффект увеличения магнитуды $\Delta^{17}O$ в H_2O_2 с 1.4‰ до 2.5‰ связан именно с озоном, который генерируется в системе действием разряда на молекулы кислорода.

В связи с рассмотренными результатами моделирования, достаточно хорошо объясняющими причину непрерывного возрастания значений $\Delta^{17}O$ в H_2O_2 , возникает вопрос о причинах, вызывающих смену в направлении изотопного тренда $\Delta^{17}O$ с возрастающего на убывающий при повышении уровня O_2 в реакционной системе (рисунок 4.10б). Казалось бы экспериментальные данные противоречат представлению о передаче изотопной аномалии от озона к H_2O_2 , поскольку при повышении уровня O_2 должно формироваться больше озона, тем самым увеличивая его вклад в изотопную аномалию $\Delta^{17}O$ суммарного продукта H_2O_2 . Однако здесь не всё так прямолинейно. На самом деле с увеличением O_2 в нашей системе эффективность декомпозиции O_3 должна снижаться, что приводит к нивелированию вклада изотопной аномалии от O_3 к $\Delta^{17}O$ в H_2O_2 . Это связано с тем, что молекулярный кислород, как и азот, обладают свойствами, позволяющими им выступать в роли гасителей возбуждённого состояния атомарного кислорода $O(^1D)$. Поэтому наиболее эффективные каналы декомпозиции O_3 по механизму $O(^1D)+O_3$ (реакции R29–R30 в таблице 4.7) перестают работать с увеличением концентрации O_2 . Эффект уменьшения магнитуды $\Delta^{17}O$, связанный с устранением канала декомпозиции озона по вышеуказанному механизму, впервые был показан в работе (Chakraborty, Bhattacharya, 2003) при исследовании изотопных эффектов в процессах фотодиссоциации озона. Необходимо отметить, что замедление скорости декомпозиции O_3 при увеличении O_2 в нашей системе предполагает получение H_2O_2 с меньшим

выходом. Это подтверждается экспериментальными данными: выход продукта H_2O_2 заметно снижается, если концентрация $\text{O}_2 > 1\%$ (рисунок 4.10в).

Обобщая результаты моделирования процессов формирования H_2O_2 в присутствии молекулярного кислорода можно прийти к следующим утверждениям. Молекулярный кислород оказывает опосредованное влияние на величину изотопного эффекта $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 через образование озона, который передаёт свою метку изотопной аномалии кислорода к H_2O_2 . Процессы формирования озона и деактивирования атомарного кислорода $\text{O}(^1\text{D})$ молекулярным кислородом обуславливают нелинейный характер проявления изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 в ответ на повышение концентрации O_2 в реакционной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$.

Этот вывод не имеет общего характера, он является справедливым только по отношению к реакционной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$, но не к $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ системе, хотя закономерности поведения масс-независимых изотопных эффектов $\Delta^{17}\text{O}$, обнаруженные в этих обеих системах, весьма схожи между собой (рисунок 4.10б). В экспериментальной $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ системе, в отличие от $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ системы, принципиальный источник, ответственный за изменение магнитуды $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 , может быть связан с процессами диссоциации $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$. Образующиеся продукты диссоциации характеризуются наличием изотопной аномалии кислорода (Bhattacharya et al., 2000; Mahata, Bhattacharya, 2009), которую наследует H_2O_2 в ходе радикальных реакций с участием атомов кислорода. Судьба активного атома кислорода может решиться двумя путями. Он может обратно рекомбинировать с образованием CO_2 по реакции $\text{CO} + \text{O} + \text{M}$, или быть перехваченным продуктами диссоциации H_2O (реакции R10, R17 в таблице 4.7). Первый путь маловероятен, поскольку реакция $\text{CO} + \text{O} + \text{M}$ запрещена законом сохранения спина (спин-запрещённая реакция). Поэтому атомы O быстро расходуются по второму пути, образуя радикалы OH и HO_2 , рекомбинация которых $\text{OH}+\text{OH}+\text{M}$ (реакция R2) и HO_2+HO_2 (реакция R12) даёт H_2O_2 . В ходе этих реакций происходит перенос изотопной аномалии, возникающей в процессах диссоциации $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$, к перекиси водорода H_2O_2 .

В отличие от окислительных газов O_2 и CO_2 , присутствие Ar в реакционной системе никак не отразилось на характере проявления изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 . Из рисунка 4.10б и таблицы 4.6 видно, что с повышением концентрации Ar от 0.08% до 100% величина $\Delta^{17}\text{O}$ остаётся практически на одном и том же уровне $\Delta^{17}\text{O} \approx 1.4\%$. То есть замещение гелия аргоном не дало ожидаемого эффекта – увеличения магнитуды $\Delta^{17}\text{O}$. Такой эффект мог проявить себя, если бы механизм, приводящий к масс-независимому фракционированию ^{17}O в H_2O_2 , был связан с процессами стабилизации промежуточного возбуждённого комплекса HOON при передаче энергии в столкновениях с молекулами,

играющими роль третьего тела. Величина $\Delta^{17}\text{O}$ в этом случае показала бы зависимость от партнёра по столкновению аналогично тому, как это наблюдалось для озона в работе (Feilberg et al., 2013) по исследованию $\Delta^{17}\text{O}$ при стабилизации возбуждённых комплексов O_3^* в коллизии с Ar и другими газами. Тот факт, что эффект коллизионной стабилизации никак не проявил себя в наших H_2O –Ar экспериментах, указывает на отсутствие взаимосвязи между механизмом, приводящим к масс-независимому фракционированию ^{17}O в H_2O_2 , и процессом стабилизации H_2O_2 . Объяснение механизма $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 будет дано в следующем параграфе данной главы.

Наряду с рассмотренными закономерностями масс-независимого фракционирования изотопов, присутствие газовых компонентов – O_2 , CO_2 или Ar – в реакционной системе обуславливает также проявление изотопных эффектов в H_2O_2 , отвечающих обычному масс-зависимому закону фракционирования изотопов. На рисунке 4.11 показаны особенности соотношений, связывающие характер проявления масс-независимых $\Delta^{17}\text{O}$ и масс-зависимых $\delta^{18}\text{O}$ изотопных эффектов в H_2O_2 , полученном в экспериментах по диссоциации H_2O в присутствии O_2 , CO_2 или Ar в различных концентрациях. Из рисунка видно, что присутствие окислительных газов определяет сложный нелинейный характер соотношений между величинами $\Delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$. В зависимости от концентрации окислительных газов положительная динамика изотопного тренда $\Delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$ меняется на отрицательную. Наиболее интересное поведение изотопного тренда $\Delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$ наблюдалось для H_2O_2 из экспериментов в присутствии O_2 . В диапазоне концентраций O_2 от 0.2% до 1.5% изотопный тренд выходит на плато: значения $\Delta^{17}\text{O}$ имеют практически одну и ту же величину $\approx 2.45\text{‰}$, а значения $\delta^{18}\text{O}$, напротив, охватывают относительно широкий диапазон вариаций от 11.16‰ до 15.56‰ (рисунок 4.11а, таблица 4.4). Такое поведение контролируется процессами масс-зависимого изотопного фракционирования.

Чётко выраженная нелинейность изотопных трендов $\Delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$, обнаруженная в экспериментах с добавлением окислительных газов, говорит о том, что характер соответствующих корреляционных связей между величинами $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O_2 должен изменяться в ответ на изменение окислительных условий в процессе образования H_2O_2 . Действительно, такая зависимость очень наглядно обнаруживается при формировании H_2O_2 в присутствии молекулярного кислорода. На рисунке 4.12 представлены линии трендов, отражающие корреляционные связи между $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O_2 , полученном в экспериментах при следующих условиях: (I) – концентрация $\text{O}_2 < 0.2\%$, (II) – $0.2\% \leq \text{O}_2 \leq 1.5\%$ и (III) – концентрация $\text{O}_2 > 1.5\%$. Эти диапазоны O_2 определены соответственно динамике изменения изотопного тренда $\Delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$ (см. рисунок 4.10).

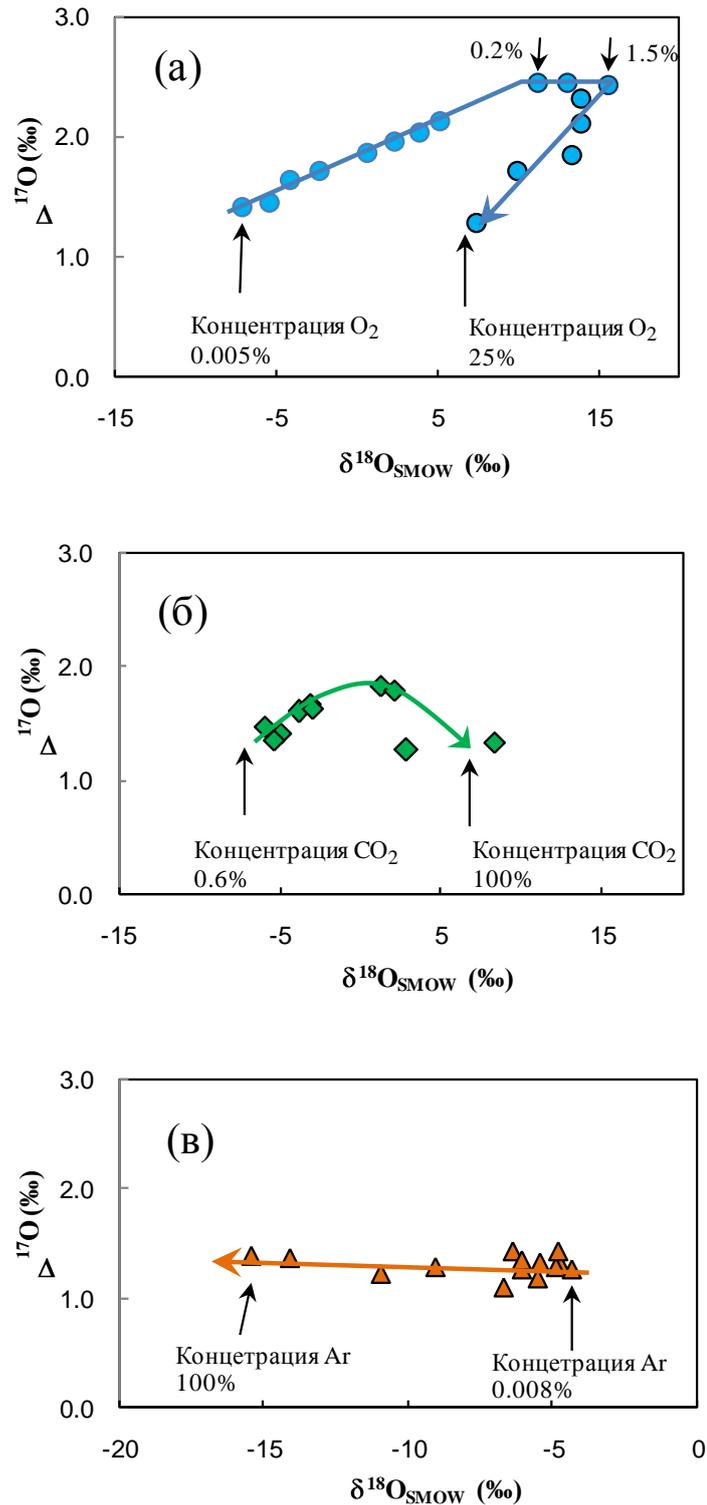


Рисунок 4.11 – Графики, демонстрирующие отношение между $\Delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O_2 , полученном в экспериментах по диссоциации H_2O в присутствии: (а) – O_2 , (б) – CO_2 и (с) – Ar. Сплошная линия, оканчивающаяся стрелкой, представляет собой изотопный тренд $\Delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$, отвечающий повышению концентрации газовых компонентов в соответствующих экспериментах. Рисунок модифицирован из работы (Velivetskaya et al., 2018).

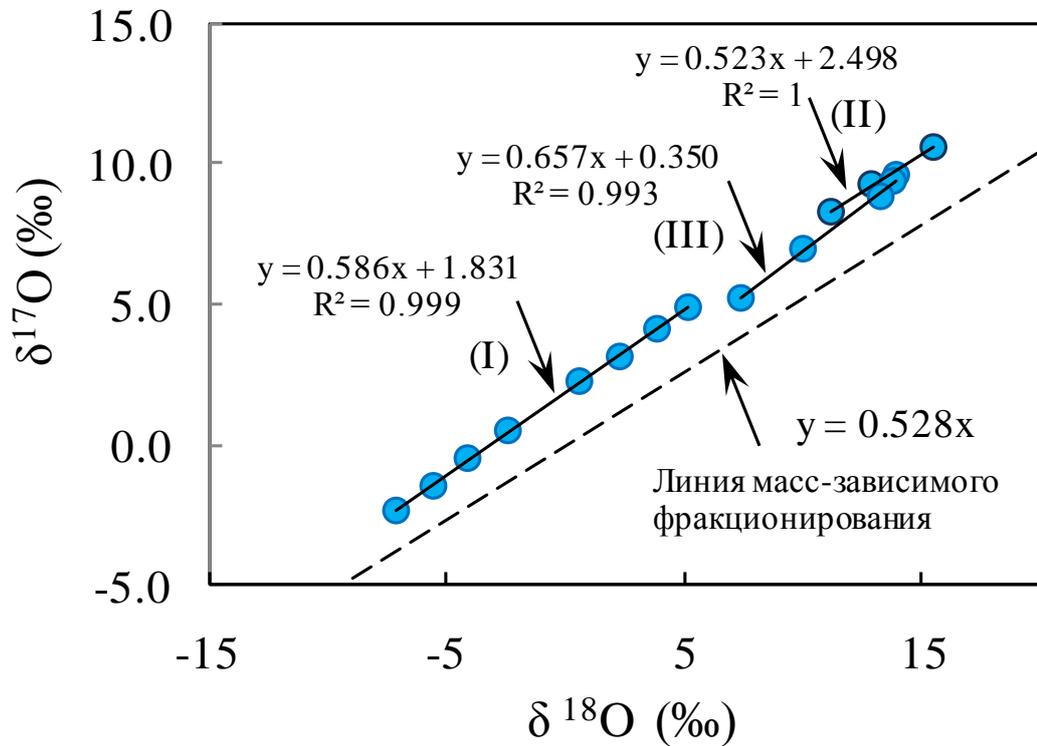


Рисунок 4.12 – Изотопный состав кислорода $\delta^{17}\text{O}$ относительно $\delta^{18}\text{O}$ в образцах H_2O_2 из $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ экспериментов. Сплошными линиями показаны линии регрессии, построенные по изотопным данным, полученных при следующих экспериментальных условиях: (I) – концентрация $\text{O}_2 < 0.2\%$, (II) – $0.2\% \leq \text{O}_2 \leq 1.5\%$ и (III) – концентрация $\text{O}_2 > 1.5\%$. Для сравнения приведена линия масс-зависимого фракционирования изотопов кислорода с наклоном 0.528.

Из рисунка 4.12 видно, что отношение между величинами $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ меняется в зависимости от концентрации O_2 и отвечает трем разным линиям, коэффициенты наклона которых имеют значения 0.586, 0.523 и 0.657. В первом (I) и последнем (III) случаях наклоны линий отражают масс-независимое фракционирование изотопов кислорода при формировании H_2O_2 . Во втором (II) случае фракционирование изотопов происходит по обычному закону масс-зависимого фракционирования, поскольку выявленный коэффициент наклона 0.523 хорошо согласуется со значением 0.528, являющимся характеристикой процессов масс-зависимого фракционирования изотопов кислорода (Landais et al., 2008; Luz, Barkan, 2010). Тут нужно понимать, что пероксид водорода формируется с масс-независимым соотношением изотопов, а последующие вариации в его изотопном составе, которые наблюдаются при увеличении концентрации O_2 от $\sim 0.2\%$ до 1.5% , обусловлены в основном процессами, вызывающими масс-зависимое

фракционирование. На присутствие масс-независимого компонента в H_2O_2 указывает коэффициент равный 2.498 в соответствующем линейном уравнении регрессии $y=0.523+2.498$ (рисунок 4.12). Это значение отвечает наблюдаемой в экспериментах magnitude изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}=2.5\%$ в H_2O_2 , объяснение которой было дано выше в данном параграфе. Важно отметить, что в случае, если регрессионные зависимости строить не по выборкам, а по всему массиву данных, то мы получим линейную зависимость вида $y = 0.561+1.731$, которая не отражает специфику процессов изотопного фракционирования в H_2O_2 при повышении уровня O_2 в системе. Потеря информации может привести к неверной интерпретации результатов.

Для построения регрессионной зависимости между величинами $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O_2 , полученном в наших экспериментах с CO_2 и Ar , нет необходимости в таком дифференцированном подходе. Это обусловлено тем, что изотопный тренд $\Delta^{17}\text{O}-\delta^{18}\text{O}$, найденный в $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ экспериментах, хотя и имеет нелинейность, но она довольно слабая, и её совсем нет в изотопном тренде $\Delta^{17}\text{O}-\delta^{18}\text{O}$, полученном в $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ экспериментах (рисунок 4.11 б,в). В таком случае вполне оправдано использовать весь массив данных для выявления корреляционной зависимости между величинами $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$. На рисунке 4.13 продемонстрированы данные из $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ экспериментов и соответствующие линии корреляционной зависимости между величинами $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Данные из $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ экспериментов выдают линию с наклоном 0.581, что больше, чем наклон у линии масс-зависимого фракционирования 0.528. Это является признаком возникновения реакционных каналов с масс-независимым характером фракционирования изотопов кислорода при диссоциации $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$, которые вносят определённый вклад в изменение соотношений изотопов в H_2O_2 в зависимости от концентрации CO_2 .

Из того же рисунка 4.13 видно, что данные из $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ экспериментов выдают линию с наклоном 0.522. Это значение согласуется как с наклоном линии масс-зависимого фракционирования 0.528, так и с наклоном линии фракционирования изотопов 0.526, полученной нами в экспериментах по диссоциации H_2O без добавления каких-либо газов (см. рисунок 4.7). Это означает, что присутствие аргона не вызывает появления новых каналов масс-независимого фракционирования изотопов, но и не подавляет масс-независимый изотопный эффект $\Delta^{17}\text{O}$, возникающий при формировании H_2O_2 в результате процессов диссоциации воды, так как в обоих случаях (диссоциация воды в присутствии и отсутствии Ar) экспериментальные линии отстоят от линии масс-зависимого фракционирования приблизительно на одном уровне: 1.26‰ и 1.39‰ для $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ и H_2O экспериментов, соответственно. Присутствие аргона приводит только лишь к эффектам

масс-зависимого фракционирования изотопов, что обуславливает вариации $\delta^{18}\text{O}$ в широком диапазоне от -5.45‰ до -15.43‰ (рисунок 4.13, таблица 4.6).

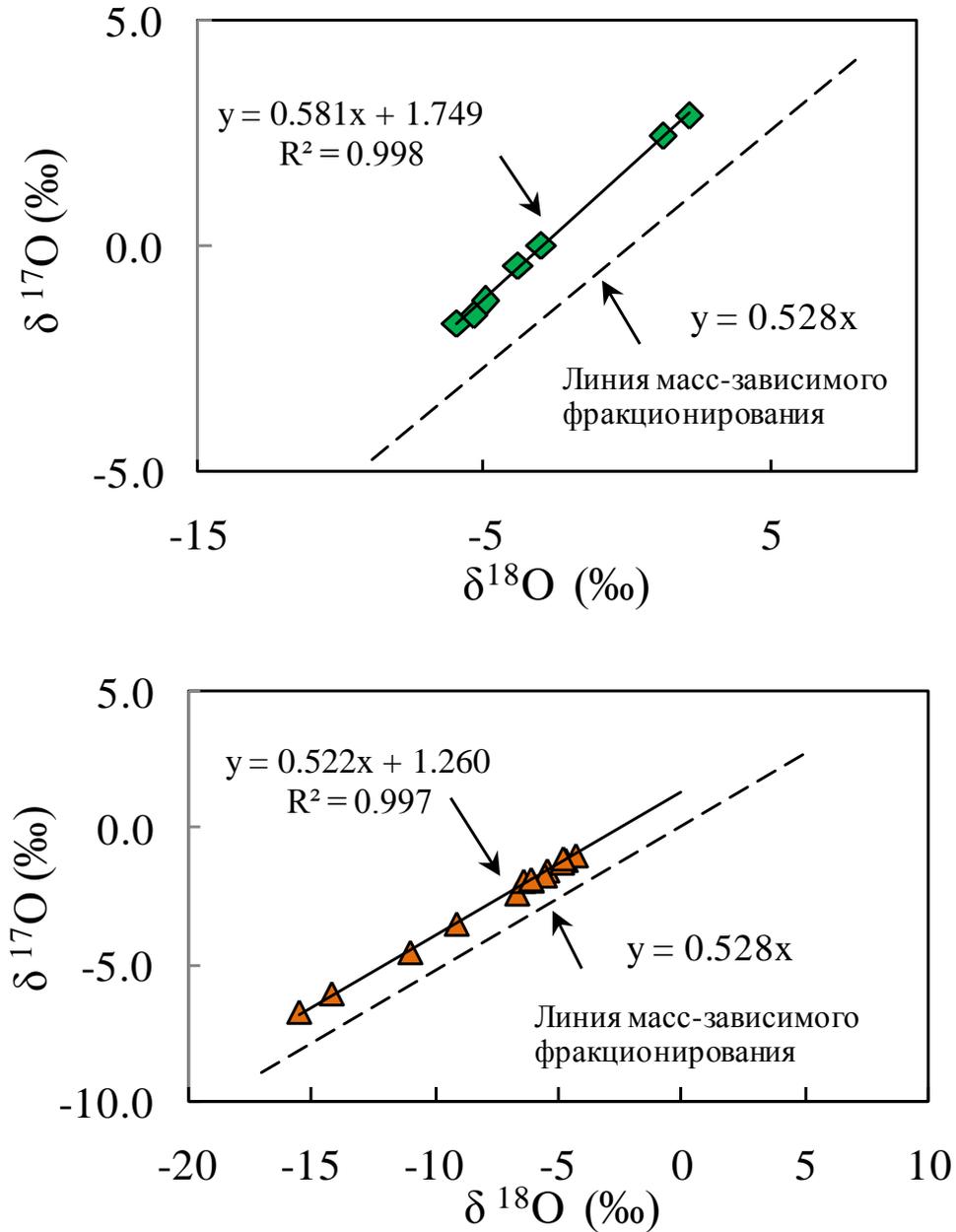


Рисунок 4.13 – Изотопный состав кислорода $\delta^{17}\text{O}$ относительно $\delta^{18}\text{O}$ в образцах H_2O_2 из $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ экспериментов (верхний график) и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ экспериментов (нижний график). Сплошными линиями показаны линии регрессии, построенные по экспериментальным данным. Для сравнения приведена линия масс-зависимого фракционирования изотопов кислорода с наклоном 0.528.

Подытожим результаты вышеприведённых исследований по фракционированию изотопов кислорода при формировании H_2O_2 в результате процессов диссоциации воды в присутствии отдельных газовых компонентов. Наиболее значимым, с точки зрения самой возможности генерирования H_2O_2 с изотопной аномалией в условиях ранней атмосферы Земли при отсутствии озонового слоя, является следующее. Во-первых, эффективность продуцирования H_2O_2 не становится ниже, если в атмосфере присутствуют окислительные газы – молекулярный кислород на уровне от 0.005% до 25% или диоксид углерода вплоть до 100%. Во-вторых, наличие окислительных газов не только не подавляет магнитуду изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 , но, напротив, благоприятствует её возрастанию при увеличении концентрации O_2 до 0.2% и CO_2 до 45%. На основе экспериментальных данных и количественных оценок, сделанных путем построения кинетической модели рассматриваемых процессов с использованием программы KINTECUS, показано, что для реакционной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ именно озон является дополнительным источником изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 . Процессы формирования озона и деактивирования атомарного кислорода $\text{O}(^1\text{D})$ молекулярным кислородом обуславливают нелинейный характер проявления изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 в ответ на повышение концентрации O_2 . В реакционной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, напротив, принципиальный источник, ответственный за изменение магнитуды $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 , связан с процессами диссоциации $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$. Также выяснено, что Ag, имеющий способность влиять на магнитуду изотопного эффекта $\Delta^{17}\text{O}$ при формировании озона, не вызывает изменений в магнитуде $\Delta^{17}\text{O}$ при формировании H_2O_2 . Присутствие Ag сопряжено лишь с эффектами масс-зависимого фракционирования изотопов кислорода в H_2O_2 . Вместе с тем, результаты $\text{H}_2\text{O}-\text{Ag}$ экспериментов убедительно показывают, что решение вопроса о механизме, приводящем к масс-независимому фракционированию ^{17}O в H_2O_2 , должно лежать вне рамок хорошо разработанного представления о коллизионной стабилизации возбуждённых комплексов промежуточных продуктов реакции.

4. 3. Механизм масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в H_2O_2

В п. 4.2.1 приведены результаты экспериментальных исследований, дающие убедительные доказательства того, что пероксид водорода H_2O_2 действительно продуцируется в результате процессов диссоциации воды действием электрического разряда или УФ излучения в бескислородных условиях. Диссоциация молекул воды

приводит к появлению гидроксильных радикалов OH, рекомбинация которых даёт H₂O₂ через образование неустойчивого промежуточного комплекса HOON:

$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HOON} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$, где M – третье тело, необходимое для стабилизации образовавшегося HOON (Velivetskaya et al., 2016). Этот процесс сопровождается масс-независимым фракционированием изотопов кислорода, что приводит к появлению масс-независимого изотопного эффекта $\Delta^{17}\text{O}$ в H₂O₂.

Прежде всего возникает вопрос об источнике изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H₂O₂ – связан ли он с механизмом радикальной реакции OH + OH + M или с механизмом коллизионной стабилизации промежуточного комплекса HOON + M? Последний вариант маловероятен, так как он противоречит фактам, установленным в наших H₂O–Ar экспериментах. Если бы стабилизация HOON имела результатом масс-независимое фракционирование изотопов, то изотопный эффект $\Delta^{17}\text{O}$ показал бы зависимость от партнёра по столкновению. Однако этого не наблюдалось в лабораторных экспериментах. Механизм возникновения изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H₂O₂, очевидно, существенно отличается от механизма коллизионной стабилизации.

Объяснение механизма масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в H₂O₂ дано нами на основе теории магнитного изотопного эффекта в радикальных реакциях (Turro, Kraeutler, 1980; McLauchlan, Steiner, 1991; Buchachenko, 2001; Brocklehurst, 2002). Основная концепция теории радикальных пар состоит в том, что взаимодействия между парой радикалов зависят от электронных состояний радикалов и ядерных спиновых состояний. Химическая связь возможна только в том случае, если спиновый угловой момент электронов ориентирован в противоположном направлении друг к другу. Следовательно, конкурирующие реакции протекают с разными скоростями в зависимости от спинового состояния радикальной пары, а также динамики переходов между спиновыми состояниями.

Рассмотрим реакцию OH + OH с точки зрения теории радикальных пар. Молекула OH имеет неспаренный электрон на атоме кислорода и, таким образом, может быть определена как свободный радикал. Подробности об электронной конфигурации и сверхтонкой структуре молекулы OH можно найти в работе (Maeda et al., 2015).

Образование химической связи между OH радикалами за счёт распределения их неспаренных электронов возможно только в том случае, если спиновый угловой момент электронов ориентирован в противоположном направлении друг к другу. Другими словами, протекание радикальной реакции OH + OH с образованием продукта реакции возможно, если сближающиеся друг с другом свободные радикалы OH имеют антипараллельные спины.

В наших экспериментах радикалы OH , образовавшиеся из разных молекул воды при диссоциации, имеют спины, ориентированные как в одинаковых, так и в противоположенных направлениях относительно друг друга. Поскольку движение радикалов OH в газовой фазе относительно свободное, то с равной вероятностью может произойти встреча двух радикалов с антипараллельно и параллельно ориентированными спинами. В первом случае электронное состояние радикальной пары отвечает синглетному состоянию S (S – спиновое квантовое число), так как суммарный спин равен нулю ($S=0$), и тогда протекание реакции $\text{OH} + \text{OH}$ с образованием H_2O_2 не запрещено. Во втором случае, при параллельной ориентации спинов у сталкивающихся радикалов OH , реакция рекомбинации запрещена, поскольку такая радикальная пара соответствует триплетному состоянию – T , при котором суммарный спин равен единице. Однако, когда переход между триплетным и синглетным состоянием $T \rightarrow S$ происходит благодаря действию механизмов спиновой эволюции, реакция $\text{OH} + \text{OH}$ становится возможной.

Изменение спиновой мультиплетности (синглет-триплет или триплет-синглет) подробно обсуждалось в нескольких работах (Turro, Kraeutler, 1980; Turro, 1983; Timmel et al., 1998; Vuchachenko, 2001; Timmel, Henbest, 2004). В этих работах показано, что механизмом трансформации спинового состояния является механизм сверхтонкого взаимодействия, то есть взаимодействия ядерного магнитного момента с магнитным полем, создаваемым электронами. Для наглядного объяснения сверхтонкого механизма обычно применяется векторная модель (Turro, Kraeutler, 1980; Brocklehurst, McLauchlan, 1996; Brocklehurst, 2002), показанная на рисунке 4.14. Согласно векторному представлению, в слабом магнитном поле (то есть в полях, более слабых, чем сверхтонкое поле), угловые моменты электронного и ядерного спина складываются в общий полный момент, который медленно прецессирует вокруг направления поля, в то время как электронный и ядерный моменты быстро прецессируют вокруг своего полного момента. Такие взаимодействия могут приводить к изменению ориентации спина одного электрона относительно другого в радикальной паре и, следовательно, к преобразованию синглетного состояния пары в триплетное, или наоборот.

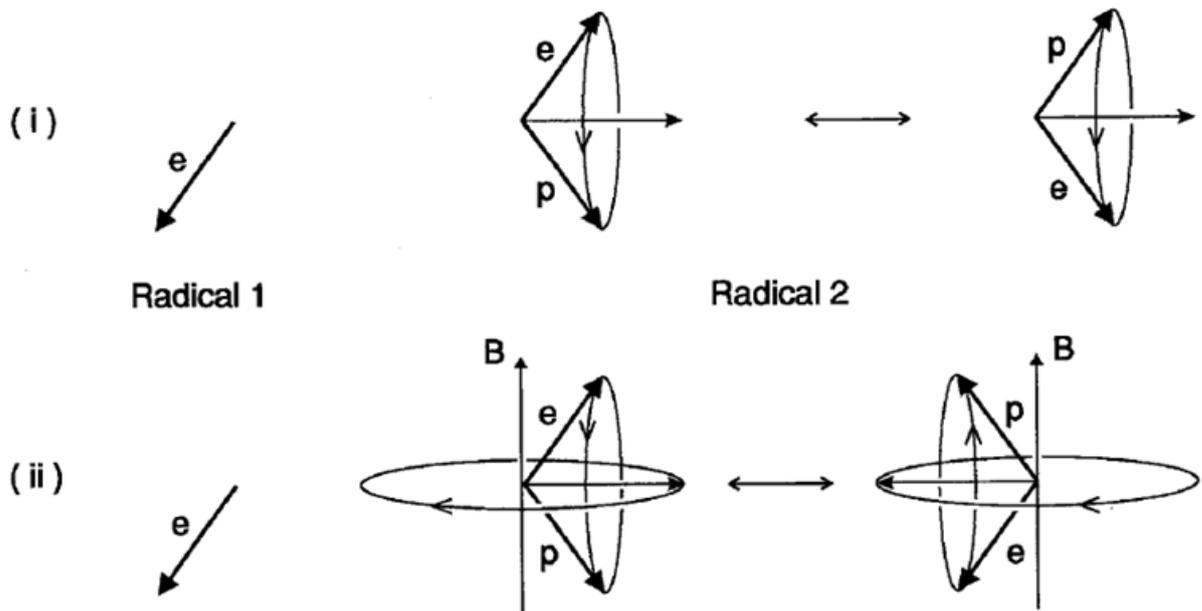


Рисунок 4.14 – Векторное представление механизма переориентации электронных спинов для двух отдельных радикалов. В данном случае рассмотрена эволюция спинового состояния одного радикала (обозначен на рисунке как Радикал 2) относительно другого (обозначен как Радикал 1), сохраняющего направление своего спина неизменным. Начальное состояние радикальной пары является синглетным состоянием. Верхняя часть рисунка (i) показывает векторное движение для радикала 2 в отсутствие магнитного поля. Магнитные моменты электрона (e) и протона (p) складываются в полный момент вокруг которого спины электрона и протона прецессируют по отдельности. Это не может переориентировать направление электронного спина радикала 2 так, чтобы он совпал с направлением спина радикала 1. Однако во внешнем слабом магнитном поле ситуация меняется, как это показано в нижней части рисунка (ii). В то время как электрон и протон продолжают прецессировать вокруг своей результирующей, она, в свою очередь, прецессирует относительно направления поля, и теперь спин электрона может стать инвертированным относительно направления приложенного поля. Радикальная пара перешла из синглетного состояния в триплетное. Таким образом, синглет-триплетные ($S \rightarrow T$) и триплет-синглетные ($T \rightarrow S$) переходы в радикальной паре при определенных условиях могут быть вызваны сверхтонкими электронно-ядерными взаимодействиями. Ядерные спины через сверхтонкие взаимодействия влияют на скорость изменения спиновой мультиплетности в радикальной паре и, как следствие, влияют на вероятность или эффективность рекомбинации радикалов, так как рекомбинация может иметь место только в синглетной паре. Рисунок взят из работы (Brocklehurst, McLauchlan, 1996).

Сверхтонкий механизм эффективен, если радикал имеет магнитное ядро. В нашем случае в состав радикала ОН может входить магнитный изотоп ^{17}O , имеющий ядерный спин = +5/2, или немагнитный изотоп ^{16}O или ^{18}O (ядерный спин = 0). Это означает, что радикал ^{17}OH имеет больше степеней свободы для изменения направления спина по сравнению с радикалами ^{16}OH или ^{18}OH . Следствием этого является более высокая

вероятность протекания реакций рекомбинации с участием радикалов ^{17}OH благодаря действию сверхтонкого механизма. Поскольку реакции, включающие радикал ^{17}OH , более эффективны, то образующийся H_2O_2 обладает избытком изотопа ^{17}O , то есть обладает изотопной аномалией кислорода $\Delta^{17}\text{O}$.

Для рассмотрения масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в процессах формирования H_2O_2 с точки зрения ядерно-спинового взаимодействия необходимо, чтобы образующиеся в наших экспериментах OH радикалы имели достаточное время жизни для трансформации электронных состояний. Количественная оценка времени жизни была сделана на основе экспериментальных данных, полученных в работах Оно и Ода (Ono, Oda, 2003, 2007, 2008) по исследованию динамики распределения плотности OH радикалов после разряда при атмосферном давлении. Этими авторами было выявлено, что плотность OH радикалов, образующихся в разрядных каналах, не изменялась в течении 30 микросекунд после разряда, а затем количество OH радикалов постепенно уменьшалось в течение 1 миллисекунды в результате реакций рекомбинации. Если учесть, что спиновая эволюция происходит на временном масштабе порядка нескольких наносекунд (Brocklehurst, McLauchlan, 1996), то временной интервал, исчисляемый в микросекундах для жизни свободных радикалов OH , вполне достаточен, чтобы успевали происходить процессы эволюции спина у радикалов, содержащих магнитный изотоп ^{17}OH .

Во избежание недоразумений, нужно обратить внимание на одно обстоятельство, касающееся условий проведения наших экспериментов по диссоциации воды в электрическом разряде. Электрический разряд индуцирует магнитное поле. Однако оно вряд ли оказывало существенное влияние на величину изотопной аномалии кислорода в H_2O_2 . Этот вывод подтверждается экспериментами, в которых установлено, что замена электронного пучка на УФ-излучение не отразилось существенным образом на величине изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 (см. рисунок 4.11). Откуда следует, что локальное магнитное поле, связанное с электрическим разрядом, не вносило существенных корректив в значение $\Delta^{17}\text{O}$.

Ядерно-спиновый изотопный эффект или, как его часто называют, магнитный изотопный эффект полностью объясняет масс-независимое фракционирование изотопов кислорода при формировании H_2O_2 в результате процессов диссоциации воды в бескислородных условиях (Velivetskaya et al., 2018).

Дополнительные основания в пользу того, что изотопная аномалия в H_2O_2 обязана наличию ненулевого спина у изотопа ^{17}O даёт наша кинетическая модель формирования H_2O_2 в бескислородных условиях, так как она позволила исключить из рассмотрения

наиболее простой, напрашивающийся в первую очередь механизм – это передача изотопной аномалии от озона к H_2O_2 .

Согласно нашей модели при диссоциации воды, в самом деле, имеет место формирование озона даже при условии, когда свободный молекулярный кислород изначально отсутствует в системе. Из таблицы 4.7 видно, что продукты диссоциации воды – радикалы Н и ОН – инициируют серию радикальных реакций, приводящих к появлению атомарного кислорода О (реакции R1, R3 и R15) и молекулярного кислорода (реакции R5, R12 и R16–18), которые, в свою очередь, формируют озон по реакции R19. Если количество образовавшегося озона достаточно велико, то его действительно можно было бы ассоциировать с источником изотопной аномалии в H_2O_2 . Однако, как предсказывает наша кинетическая модель, количество образующегося озона в реакционной системе ничтожно мало. На рисунке 4.15 представлены результаты моделирования для оценки количественного выхода стабильных продуктов в соответствующих последовательностях радикальных реакций.

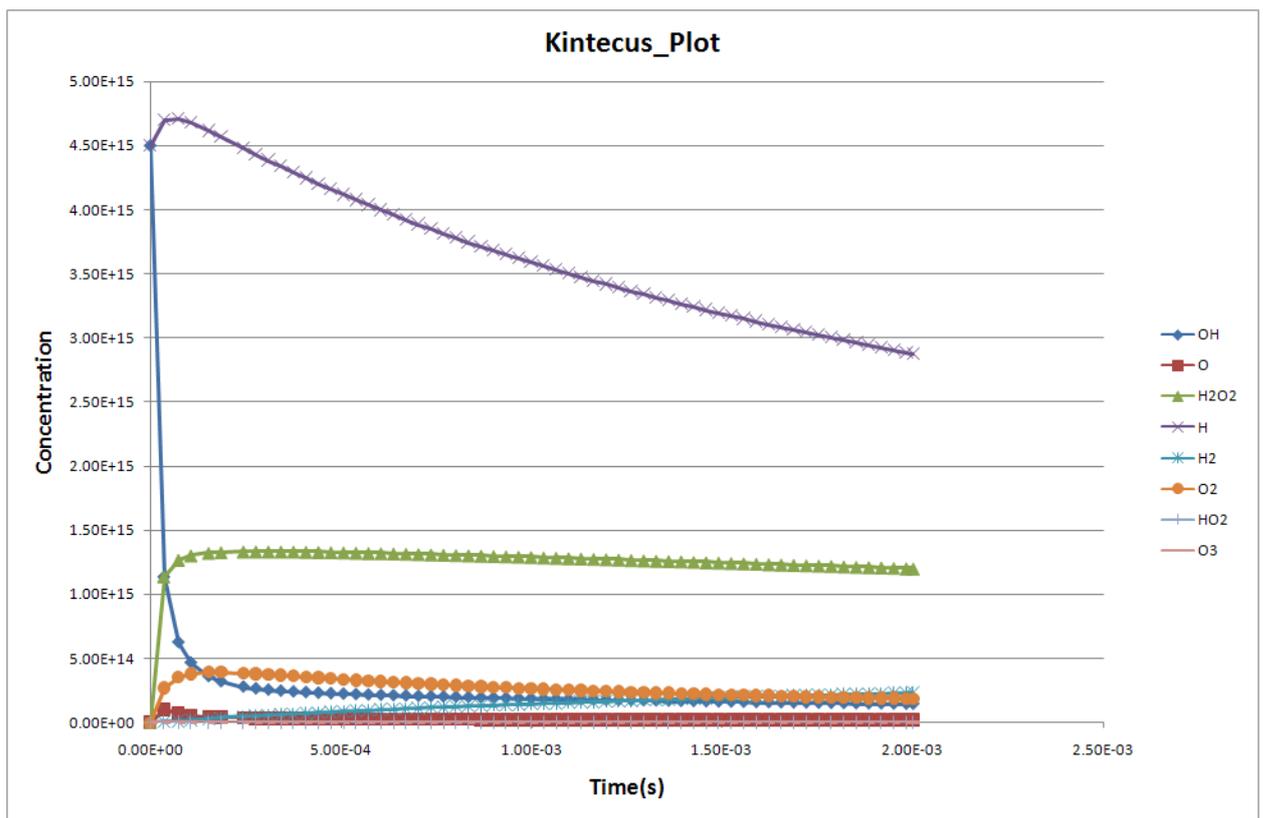


Рисунок 4.15 – Графическое представление кинетической модели, описывающей изменение концентрации продуктов химических реакций в процессе диссоциации молекул воды в условиях, соответствующих экспериментам без добавления молекулярного кислорода в реакционную систему. Быстрое уменьшение концентрации ОН радикалов сопровождается быстрым увеличением H_2O_2 концентрации. Количество образующегося озона на несколько порядков меньше, чем количество H_2O_2 .

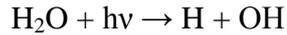
Результаты моделирования показали, что концентрация образующегося в нашей системе озона должна составлять 8.9×10^{10} молекул см^{-3} , а концентрация H_2O_2 – 1.2×10^{15} молекул см^{-3} . Если принять предположение, что передача масс-независимой метки $\Delta^{17}\text{O}$ от озона к H_2O_2 является единственным механизмом возникновения изотопной аномалии в H_2O_2 , то при указанных выше концентрациях O_3 и H_2O_2 ожидаемый масс-независимый эффект $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 будет иметь значение равное 0.0008‰ (Velivetskaya et al., 2018). Это расходится с результатами экспериментов, в которых обнаружен несравненно бóльший изотопный эффект $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 , равный $\sim 1.4\text{‰}$ (см. таблицу 4.3). Очевидно, что озон в данном случае не может быть ответственным за наблюдаемую изотопную аномалию $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 .

Итак, суммирую вышеизложенное, можно утверждать следующее. Объяснение механизма, ответственного за проявление масс-независимого изотопного эффекта в H_2O_2 , образовавшегося при диссоциации воды в бескислородных условиях, лежит вне рамок теории коллизионной стабилизации промежуточных неустойчивых комплексов, а также не связано с передачей изотопной аномалии от озона к H_2O_2 . Объяснение ненулевого значения $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 дано на основе теории магнитного изотопного эффекта в радикальных реакциях. Термомолекулярная реакция рекомбинации радикалов $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$ приводит к масс-независимому фракционированию изотопов кислорода в H_2O_2 , где селективное обогащение изотопом ^{17}O в H_2O_2 обязано наличию ненулевого спина у изотопа ^{17}O и обусловлено ядерно-спиновым изотопным эффектом.

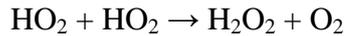
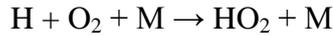
4. 4. Фотохимический H_2O_2 как источник молекулярного кислорода в ранней атмосфере Земли

При рассмотрении предположений о важной роли H_2O_2 , как окислителя растворённого двухвалентного железа в древнем океане (Kasting et al., 1984, 1985; Haqq-Misra et al., 2011) и источника появления свободного молекулярного кислорода в атмосфере Земли на рубеже архея и протерозоя (Liang et al., 2006; Kirschvink, Kopp, 2008), особое значение имеют те процессы, протекание которых способно генерировать достаточное количество H_2O_2 в первичной атмосфере при содержании кислорода $< 10^{-5}$ от современного уровня.

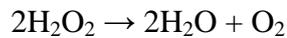
Гипотетически, формирование H_2O_2 в первичной атмосфере могло происходить двумя различными путями. Первый путь не требует участия O_2 и отвечает следующей последовательности реакций, которая начинается с фотолиза H_2O и заканчивается рекомбинаций радикалов OH :



Второй путь сходен с уже рассмотренным в главе 1 механизмом образования H_2O_2 в современной атмосфере, где высокое содержание свободного молекулярного кислорода O_2 благоприятствует эффективному образованию пероксильных радикалов HO_2 , которые рекомбинируют в H_2O_2 :



Диспропорционирование образующегося H_2O_2 даёт молекулярный кислород O_2 по реакции:



Авторы работ (Kasting et al., 1984; Pecoits et al., 2015) априори отвергают первый путь и считают основным второй путь в своих модельных расчётах для оценки количества H_2O_2 , которое могло бы продуцироваться в ранней атмосфере Земли. Поскольку в архейской атмосфере молекулярный кислород содержался в следовых количествах, менее 10^{-5} от современного уровня (Pavlov, Kasting, 2002; Zahnle et al., 2006), то продуцирование H_2O_2 по второму механизму серьёзно ограничивается таким фактором, как доступность O_2 в реакциях формирования пероксильных радикалов HO_2 . Согласно модельным расчётам (Pecoits et al., 2015), поток H_2O_2 гипотетически поступавший из архейской атмосферы на земную поверхность оценивается менее, чем 10^6 молекул $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Это на несколько порядков меньше чем значение $\approx 10^{11}$ молекул $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ – расчётная скорость продуцирования H_2O_2 , необходимая для обеспечения полного окисления железа, растворённого в древних океанах, и повышения уровня свободного молекулярного кислорода в атмосфере до 0.1 бар (Liang et al., 2006; Pecoits et al., 2015). На этом основании авторы работы (Pecoits et al., 2015) приходят к заключению, что эффективность формирования H_2O_2 в архейской атмосфере была недостаточной, чтобы с полной определённой считать H_2O_2 ответственным за вышеуказанные процессы.

Данный вывод противоречит результатам работ (McKay, Hartman, 1991; Liang et al., 2006; Naqq-Misra et al., 2011), в которых авторы определили достаточно высокую скорость продуцирования H_2O_2 в архейской атмосфере, в среднем порядка 10^{10} молекул $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Эти авторы учитывали в своих фотохимических моделях процессы рекомбинации OH радикалов и считали этот путь более продуктивным для H_2O_2 по сравнению с рекомбинацией HO_2 радикалов в первичной атмосфере Земли.

Возможность образования H_2O_2 в реакциях, в которых не задействован свободный молекулярный кислород, должна быть установлена лишь на основе опытов. Без

экспериментальных исследований невозможен однозначный выбор между двумя различными подходами к решению вопроса о механизмах появления H_2O_2 в первичной атмосфере Земли, а значит и понимания роли H_2O_2 как контролирующего фактора эволюции газового состава атмосферы на ранних этапах развития Земли.

Результаты наших экспериментов по диссоциации воды в газовой фазе, явившиеся проверкой возможности продуцирования H_2O_2 в бескислородной среде, с полной определённой разрешают возникшие разногласия во взглядах на H_2O_2 как окислителя двухвалентного железа, растворённого в древних океанах, и источника свободного молекулярного кислорода в архейской атмосфере. Специальные эксперименты, в которых моделировали бескислородную атмосферу (концентрация O_2 ниже 10^{-5} от современного уровня O_2 в атмосфере), показали, что процесс прямой диссоциации молекул воды, вызванный действием электрического разряда или УФ излучением, имеет результатом образование конечного стабильного продукта – H_2O_2 , подтвердив, таким образом, саму возможность продуцирования H_2O_2 в бескислородной среде. В этих условиях механизм рекомбинации гидроксил радикалов OH , образующихся при диссоциации H_2O , является наиболее эффективным каналом образования H_2O_2 (Velivetskaya et al., 2016, 2018). Причём эффективность образования H_2O_2 , как подробно обсуждалось в п.4.2.3, не ингибируется в присутствии отдельных газовых компонентов. Экспериментально полученные факты являются, по существу, достаточным основанием для признания ошибочным представление о рекомбинации HO_2 радикалов, как основного канала формирования H_2O_2 в восстановительных условиях архейской атмосферы (Pecoits et al., 2015). Напротив, фотохимические модели (McKay, Hartman, 1991; Liang et al., 2006; Haqq-Misra et al., 2011), учитывающие реакцию рекомбинации радикалов в расчётах по оценке скорости продуцирования H_2O_2 в архейской атмосфере, получили экспериментальное обоснование.

Помимо того, что процессы формирования H_2O_2 по механизму радикальных реакций $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$ подтверждены экспериментально, надо понимать, что их протекание в архейской атмосфере может быть обеспечено только при определённых условиях. Условием, благоприятствующим образованию OH радикалов в атмосфере, является доступность УФ излучения для диссоциации молекул воды $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{OH}$. Наиболее эффективно процессы диссоциации воды протекают под воздействием УФ излучения с длинами волн < 200 нм. Есть ряд оснований считать, что коротковолновое излучение $\lambda < 200$ нм было доступным для фотохимии H_2O в архейской атмосфере.

Как уже подробно обсуждалось в главе 3, наши экспериментальные факты, установленные при исследовании масс-независимых эффектов в процессах фотолиза SO_2 , принуждают принять, что в архейской атмосфере зависимость фотохимических эффектов

от воздействия коротковолнового излучения была гораздо сильнее, чем в настоящее время. Реакциям SO_2 с излучением в области длин волн < 200 нм отводится ключевая роль в объяснении закономерностей изотопных отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} \approx +0.9$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -1.0$, наблюдаемых в сульфидах из архейских пород. Обоснованием тому является различие в спектральных характеристиках излучения молодого и современного Солнца. Всё это убеждает в том, что в архейской атмосфере цепь фотохимических превращений должна во многом инициироваться коротковолновым излучением $\lambda < 200$ нм, воздействие которого на молекулы H_2O в конечном итоге приводит к образованию H_2O_2 по механизму радикальных реакций $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$. Эффективности протекания процессов диссоциации H_2O должен благоприятствовать сильный поток солнечного излучения в УФ области, интенсивность которого была более чем в 3 раза больше в архее по сравнению с современным Солнцем. Если учесть, что при современном солнечном спектре скорость фотолиза H_2O может составлять порядка 10^{12} молекул $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ (Liang et al., 2006), то вполне очевидно, что в архейскую эру эффективность фотолиза H_2O должна быть выше. Условие доступности коротковолнового УФ излучения справедливо не только для протекания процессов фотолиза SO_2 , конечным результатом которого является образование элементарной серы S_8 и SO_3 с характерным масс-независимым изотопным эффектом, но и для протекания процессов фотолиза H_2O , имеющих результатом образование H_2O_2 , как оказалось также с масс-независимым изотопным эффектом. По всей видимости, именно особенности спектрального состава солнечного излучения в архейскую эру являются причиной, которая обуславливала протекание обоих процессов.

Таким образом, сочетание экспериментальных фактов, установленных при моделировании процессов фотолиза H_2O и SO_2 , дают доказательства в поддержку гипотезы о фотохимическом источнике оксигенизации первичной атмосферы Земли, ассоциирующимся с процессами диссоциации молекул воды (McKay, Hartman, 1991; Liang et al., 2006; Haqq-Misra et al., 2011).

Мы не находим принципиальных запретов на то, чтобы рассматривать переход от восстановительного к окислительному состоянию атмосферы (свидетельством чему является исчезновение изотопной аномалии серы в породах), как следствие процессов декомпозиции H_2O_2 , накопленного в ледниках во время глобального оледенения Земли (Liang et al., 2006). Как уже не раз упоминалось (главы 1 и 3), согласно гипотезе Ляна с соавторами (Liang et al., 2006) общепланетарное похолодание, случившееся 2.3–2.2 миллиарда лет назад (Evans et al., 1997; Kirschvink et al., 2000), послужило триггером увеличения уровня O_2 в атмосфере, так как таяние ледяного покрова сопровождалось

высвобождением H_2O_2 и поступлением большого количества O_2 в атмосферу по реакции диспропорционирования H_2O_2 :

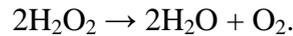


Рисунок 4.16 схематически иллюстрирует образование H_2O_2 в фотохимических атмосферных процессах.

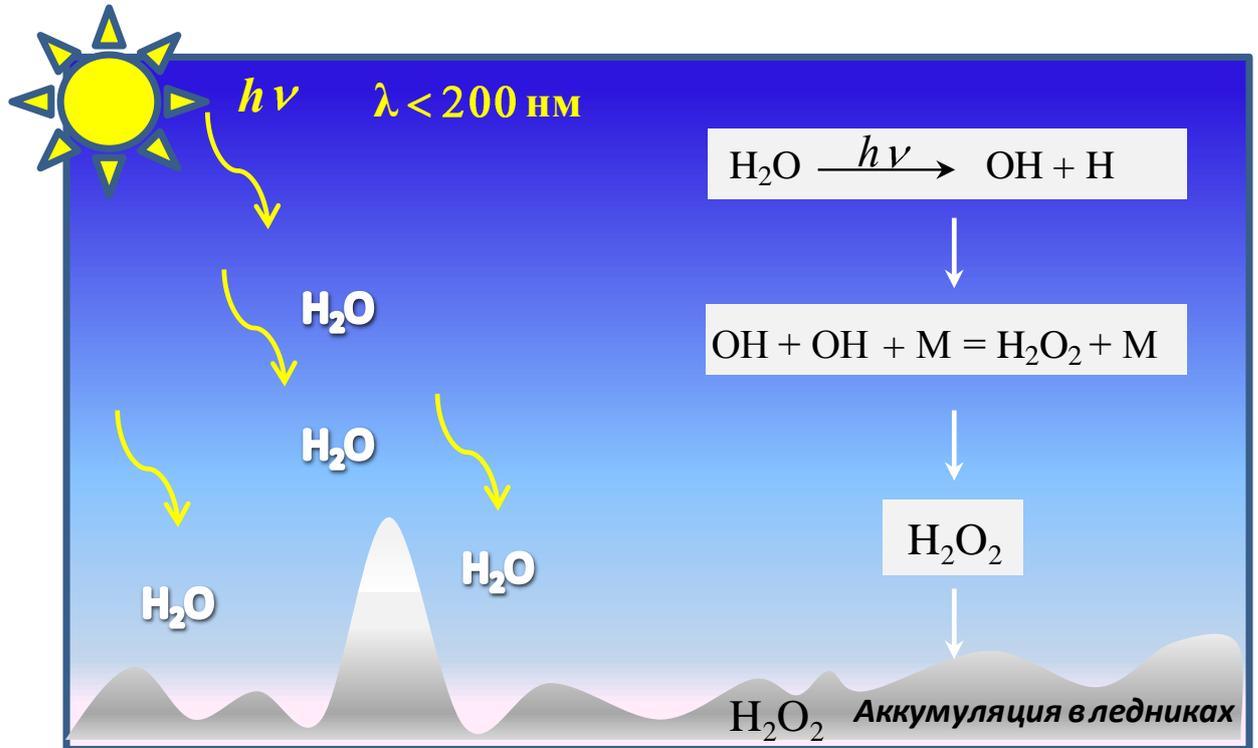


Рисунок 4.16 – Схематичное представление процессов формирования H_2O_2 и его захоронения в ледниках. Процесс начинается с фотодиссоциации молекул H_2O , который инициируется солнечным излучением в диапазоне длин волн $\lambda < 200$ нм.

Палеоротерозойские ледниковые отложения встречаются довольно редко и в основном в Южной Африке в Макганьенской формации (Makganyene Formation). Они свидетельствуют о том, что вся поверхность Земли была мёрзлая и покрыта ледником, как «снежный ком» (Evans et al., 1997), поскольку палеомагнитные данные указывают, что они были отложены близко к экватору. Что касается возраста Макганьене, то здесь до сих пор остаётся некоторая неопределённость: макганьенские диамиктиты несогласно перекрыты базальтами формации Онгелук (Ongeluk), возраст которых оценивался 2222 ± 13 млн. лет (Cornell et al., 1996), а по последним данным – 2425.5 ± 2.6 млн. лет (Gumsley et al., 2017). Серии ледниковых отложений, обнаруженные в Канаде (Гуронская супергруппа), в Фенноскандинавии, в западной Австралии и в Бразилии, предположительно могут представлять более древние оледенения, но были ли эти события общепланетарного масштаба – пока под вопросом. Исчерпывающие сведения по

оледенениям представлены в не так давно опубликованной статье (Tang, Chen, 2013), в которой собраны литостратиграфические и геохронологические данные, полученные для палеопротерозойского ледникового периода. Эти авторы пришли к заключению, что оледенение, отвечающее предположительно общепланетарному масштабу, имело место в период 2.32–2.22 млрд. лет.

Свидетельством глобального палеопротерозойского оледенения являются также экстремально низкие значения изотопного состава кислорода ($\delta^{18}\text{O} < -26\text{‰}$) и водорода ($\delta\text{D} < -215\text{‰}$), обнаруженные в минералах корундоносных пород (1.9–1.8 млрд лет) Беломорского подвижного пояса (Высоцкий и др., 2011, 2014, 2014a; Vysotskiy et al., 2015). Интерпретация этих данных привела к следующему выводу: ультранизкие значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD отражают процессы гидротермального изменения вулканогенно-осадочного протолита ледниковыми тальми водами в период, предшествующий метаморфизму. Формирование корундоносных пород происходило позже по метасоматизированным палеопротерозойским породам в результате высокоградного метаморфизма (Высоцкий и др., 2014a). Аналогичный вывод был сделан и в работе (Bindeman et al., 2014), где авторы дополнительно рассмотрели процессы, способные в принципе продуцировать большое ($>20\text{‰}$) обеднение изотопом кислорода ^{18}O . Они обосновали, что ни один из следующих альтернативных процессов: (1) кинетическое фракционирование изотопов при быстром термическом разложении водных фаз (например, брусита и серпентина) и испарении со значительной потерей массы; (2) термодиффузия в водовмещающих породах и (3) крайняя перегонка Рэля, – не могли быть ответственным за наблюдаемые ультранизкие величины $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Таким образом, изотопные характеристики глиноземистых корундоносных гнейсов северной Карелии сохранили свидетельства палеопротерозойского оледенения пик которого приходится на 2.3 млрд лет.

Гипотезы, объясняющие причины оледенений в истории Земли, рассмотрены в обзорной статье (Hoffman, Schrag, 2002).

Протерозойское глобальное оледенение и увеличение содержания свободного молекулярного кислорода в атмосфере – события, которые ассоциируются во времени (рисунок 4.17). Поэтому причинно-следственные связи между этими двумя событиями были предположены многими исследователями (Kirschvink et al., 2000; Kasting et al., 2001; Kasting, 2005; Kopp et al., 2005; Liang et al., 2006; Claire et al., 2006; Lyons et al., 2014; Harada et al., 2015).

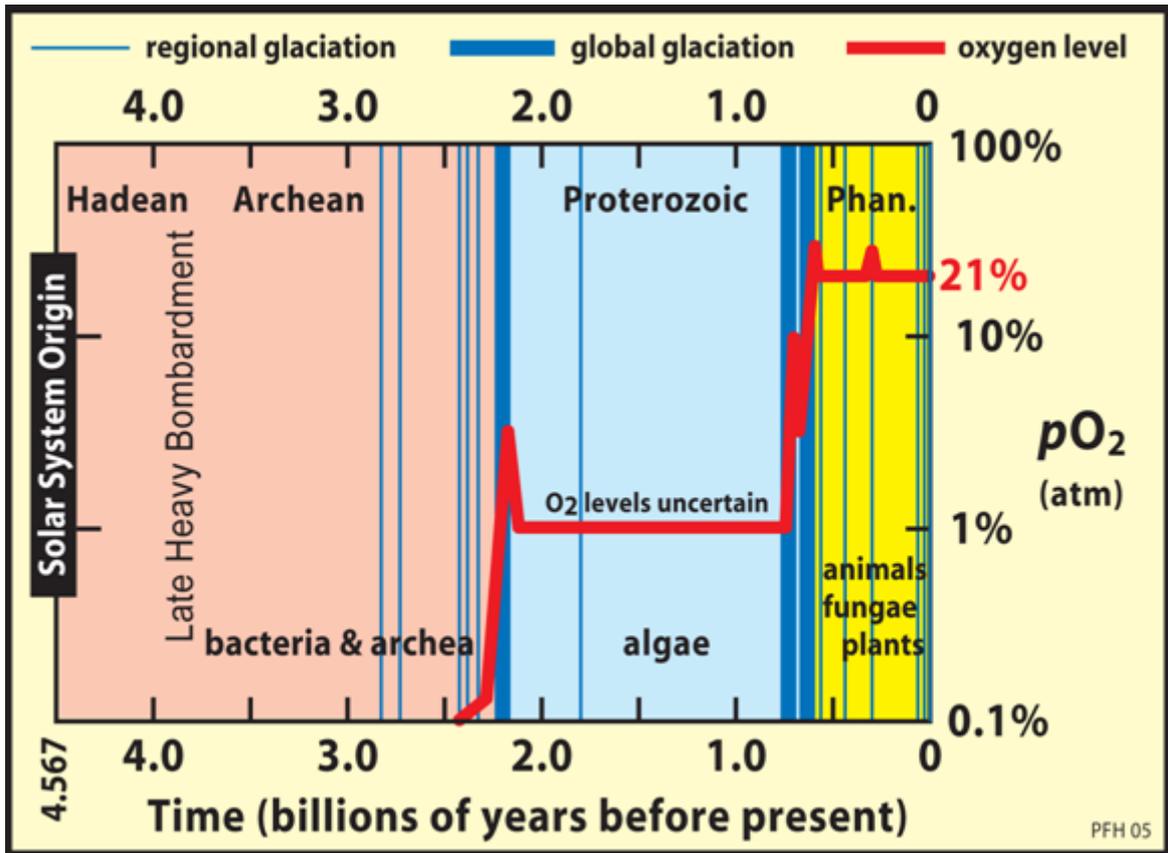


Рисунок 4.17 – Повышение уровня кислорода в атмосфере с течением геологического времени и его связь с ледниковыми периодами (синие полосы). Рисунок взят из работы (Vázquez et al., 2010).

Высказываются разные точки зрения по вопросу взаимосвязи между глобальным оледенением и появлением свободного молекулярного кислорода в атмосфере.

Согласно предположениям, высказанным в работах (Pavlov et al., 2000; Kasting et al., 2001; Kasting, 2005; Kopp et al., 2005), глобальному оледенению предшествовало окисление атмосферы. Возрастание уровня O_2 имело результатом удаление из атмосферы парникового газа CH_4 примерно 2.3–2.2 млрд. лет назад в фотохимических реакциях между O_2 и CH_4 , что вызвало первое общепланетарное похолодание. Источник возникновения атмосферного O_2 в данном случае ассоциируют с биогенным источником. Считается, что цианобактерии – древнейшие кислородные фотосинтетики – были ответственны за повышение O_2 в атмосфере, однако сам факт существования кислородного фотосинтеза не является достаточным условием формирования богатой кислородом атмосферы (Goldblatt et al., 2006).

Альтернативой вышеуказанному сценарию является предположение, согласно которому окисление атмосферы, напротив, произошло сразу же после глобального оледенения (Kirschvink et al., 2000; Liang et al., 2006; Harada et al., 2015). Об этом

свидетельствуют крупномасштабные осадочные месторождения железо-марганцевых руд, образовавшихся непосредственно над ледниковыми диамиктитами в Трансваальской супергруппе, Южная Африка (Kirschvink et al., 2000). Поскольку Mn имеет высокий окислительный потенциал, то массивное образование оксидов марганца явственно представляет необратимый переход атмосферы из восстановительного в окислительное состояние, случившееся сразу после оледенения (Kirschvink et al., 2000; Kopp et al., 2005). Об этом же свидетельствует и образование сульфатных минералов поверх железо-марганцевых отложений в Трансваальской супергруппе (Schröder et al., 2008). Железо и марганец (Fe^{2+} и Mn^{2+}) могли быть окислены кислородом, главным источником которого, согласно предположению группы ученых из Калифорнийского института, Кембриджа и Национальной Академии Тайваня (Liang et al., 2006), были процессы диспропорционирования H_2O_2 . Численное моделирование показало, что количество H_2O_2 , накопившееся и сохранившееся в ледниках во время глобального оледенения (относительное объёмное содержание H_2O_2 порядка 10^{-3} во льду толщиной 1 км), эквивалентно повышению O_2 в атмосфере до 0.1 бара (Liang et al., 2006). Выделившийся в атмосферу кислород экранировал живые организмы от УФ-радиации, но он также явился новым фактором экологического стресса, который потребовал новой физиологической адаптации организмов, учитывая, что кислород был и остается токсичным веществом для жизни. Авторы работы (Kirschvink, Kopp, 2008) утверждают, что гипотеза Ляна (Liang et al., 2006) прекрасно объясняет причины возникновения и эволюционирования антиоксидантной системы защиты у организмов.

В данной работе мы не пытаемся разрешить споры о первоисточнике – биогенном или абиогенном происхождении O_2 в первичной атмосфере Земли. Однако мы приводим убедительные экспериментальные доказательства в пользу гипотезы абиогенного происхождения O_2 в результате радикальных реакций в первичной атмосфере Земли (Liang et al., 2006). Наши эксперименты продемонстрировали возможность образования H_2O_2 в результате газо-фазных реакций рекомбинации OH радикалов, инициируемых процессами диссоциации воды в бескислородной атмосфере, подтвердив, таким образом, саму основу фотохимической модели (Liang et al., 2006).

Весьма ценным фактом, с точки зрения идентификации происхождения O_2 , явилось открытие масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в реакциях рекомбинации OH радикалов, механизм которого мы объяснили на основе теории магнитного изотопного эффекта в радикальных реакциях. Этот факт даёт нам основание полагать, что фотохимически генерируемый H_2O_2 в бескислородной атмосфере архея должен иметь изотопную метку - избыточное содержание ^{17}O , которая могла передаваться

и сохраняться в других кислород-содержащих соединениях в результате окислительных процессов с участием H_2O_2 . Если предположение (Liang et al., 2006) о том, что H_2O_2 был основным источником кислорода для окисления железа и марганца в рудах крупнейшего месторождения Калахари (Kalahari Manganese Field) справедливо, то оксиды могли наследовать и сохранять при определённых условиях изотопную метку $\Delta^{17}\text{O}$ от H_2O_2 . Под определёнными условиями следует понимать отсутствие или слабую степень вовлечённости окисленных форм железа и марганца в последующие процессы изотопного обмена с водой, в результате которых изотопно-аномальная метка $\Delta^{17}\text{O}$ может оказаться полностью стёртой. Это следует из работы (Bao, Koch, 1999), посвящённой экспериментальному изучению изотопного обмена кислорода между водой и гематитом или гётитом, в которой авторы указывают на возможность утраты первоначального изотопного состава кислорода в оксидах железа при условии непрерывного изотопного обмена с окружающей средой в течение нескольких тысяч лет. Мы полагаем, что в случае относительно высокой скорости осадконакопления и плотности осадка, последующие искажения изотопного состава кислорода в результате обмена со средой могут быть минимизированы и, следовательно, сохранены признаки положительной изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$, происхождение которой связано с пероксидом водорода H_2O_2 , образующимся в атмосферных фотохимических процессах.

В литературе, насколько нам известно, пока ещё не сообщалось о находках изотопной аномалии с положительными величинами $\Delta^{17}\text{O}$ в железомарганцевых рудах рудного поля Калахари. Из этого, однако, не следует, что её, в принципе, нет в рассматриваемых типах руд. Дело в том, что на протяжении десятилетий исследователи концентрировались лишь на измерении величин $\delta^{18}\text{O}$ при изучении подобных объектов (и не только), справедливо полагая маловероятным получение дополнительной информации из результатов измерения величин $\delta^{17}\text{O}$. Кроме того, определение $\delta^{17}\text{O}$ в силикатах и оксидах сопряжено с определёнными методическими сложностями при анализе малораспространённого изотопа ^{17}O , что крайне ограничивает внедрение такого рода анализов в широкую практику для исследований земных образцов. Только в последние годы число публикаций, содержащих сведения о величинах $\Delta^{17}\text{O}$ в докембрийских морских осадках, стало увеличиваться (Rumble et al., 2013; Levin et al., 2014; Sengupta, Pack, 2018; Zakharov, Bindeman, 2019; Sutherland et al., 2020; Peters et al., 2020; Liljestränd et al., 2020; Planavsky et al., 2020), что стимулировано возможностью идентифицировать равновесные и кинетические процессы рудоформирования и получать информацию об изотопном составе древней океанской воды. Дальнейшее систематическое исследование вариаций $\delta^{18}\text{O}$ в комплексе с $\delta^{17}\text{O}$, без сомнения, приведёт к открытию новых, связанных с

масс-независимым фракционированием изотопов, закономерностей. В этом случае, масс-независимое фракционирование изотопов $\Delta^{17}\text{O}$, свойственное пероксиду водорода H_2O_2 – конечный продукт фотолиза H_2O в бескислородной атмосфере, открывает, по существу, новую потенциальную возможность идентифицировать источник кислорода в процессах окисления растворённых в морской воде металлов и, соответственно, первоисточник поступления O_2 в атмосферу на ранних этапах развития Земли. Согласно нашим экспериментальным исследованиям, кислород, происхождение которого связано с фотохимическими атмосферными процессами, должен иметь уникальные изотопные характеристики, а именно – аномальное обогащение изотопом кислорода ^{17}O (Velivetskaya et al., 2016).

Выводы к главе 4

1. Экспериментально установлен факт образования H_2O_2 в процессах фотолиза H_2O при отсутствии молекулярного кислорода ($p\text{O}_2 < 10^{-5}$ современного уровня концентрации O_2 в атмосфере). Это доказывает возможность генерирования H_2O_2 в архейской бескислородной атмосфере.

2. В рамках кинетической модели показано, что в отсутствие молекулярного кислорода образование H_2O_2 происходит преимущественно по механизму рекомбинации гидроксил радикалов: $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$. Полученные результаты дают основание считать, что основным путём образования пероксида водорода в восстановительных условиях архейской атмосферы является реакция рекомбинации радикалов OH , но не радикалов HO_2 , как полагалось в ряде работ. Тем самым внесена ясность в решение вопроса о путях формирования H_2O_2 в первичной атмосфере Земли, что в первую очередь обуславливает достоверность оценок эффективности продуцирования H_2O_2 в архейской атмосфере на основе фотохимических моделей.

3. Экспериментальные факты, установленные при изучении процессов диссоциации H_2O , дают убедительные доказательства в пользу фотохимической модели (Liang et al., 2006), связывающей глобальные окислительные процессы с генерированием H_2O_2 в процессах фотолиза H_2O . Кроме того показано, что условия генерации H_2O_2 в архейской атмосфере, то есть доступность коротковолнового излучения в области длин волн $\lambda < 200$ нм, вполне аналогичны условиям, ответственным за возникновение масс-независимых изотопных эффектов серы $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в процессах фотолиза SO_2 . Протекания обоих процессов объединено общей первопричиной – УФ излучение Солнца

в архее, превосходящее современный уровень, что позволяет с единой позиции фотохимических взаимодействий в атмосфере подойти к рассмотрению проблем источника кислорода в первичной атмосфере Земли и источника изотопной аномалии серы в архейских породах.

4. Обнаружен эффект масс-независимого фракционирования изотопов кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) при формировании H_2O_2 в бескислородных условиях. В рамках нашей фотохимической модели показано, что к масс-независимому фракционированию изотопов кислорода приводит реакция рекомбинации OH радикалов. Предложен механизм аномального обогащения ^{17}O в H_2O_2 на основе теории магнитного изотопного эффекта в радикальных реакциях. Наши экспериментальные результаты свидетельствуют о проявлении спин-селективной рекомбинации радикалов в газовой фазе, хотя ранее его наблюдали исключительно в процессах, происходивших в жидкой фазе.

5. Установлены общие закономерности и особенности проявления изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ при формировании H_2O_2 в присутствии отдельных газовых компонентов (Ar , CO_2 , O_2). Самым важным явился тот факт, что присутствие газовых компонентов не оказывает ингибирующего действия как на величину масс-независимого эффекта, так и на эффективность формирования H_2O_2 . Более того, магнитуа изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ возрастает в присутствии окислительных газов CO_2 или O_2 , хотя соответствующие механизмы, обуславливающие этот эффект, имеют совершенно разные физические основания. Таким образом, результаты наших фотохимических экспериментов предполагают, что H_2O_2 , генерируемый в первичной атмосфере Земли, являлся носителем изотопной аномалии и, следовательно, кислород, происхождение которого можно связывать с фотохимическими атмосферными процессами, имеет уникальные изотопные характеристики – аномальное обогащение изотопом-17, что даёт новую возможность идентифицировать источник оксигенизации первичной атмосферы Земли путём исследования соотношения изотопов ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O в оксидах железорудных палеопротерозойских формирований.

ГЛАВА 5. ИЗОТОПНЫЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА ПРОИСХОЖДЕНИЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ В АРХЕЙСКИХ ТОЛЩАХ ФЕННОСКАНДИНАВСКОГО ЩИТА И СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Геологические и геохимические исследования древнейших пород дают базовую информацию для развития представлений о наиболее значимых событиях и условиях, имевших место в период ранней истории Земли. Древнейшие устойчивые структурные элементы литосферы – кратоны – были установлены на всех континентах Земли, их современное расположение показано на рисунке 5.1.

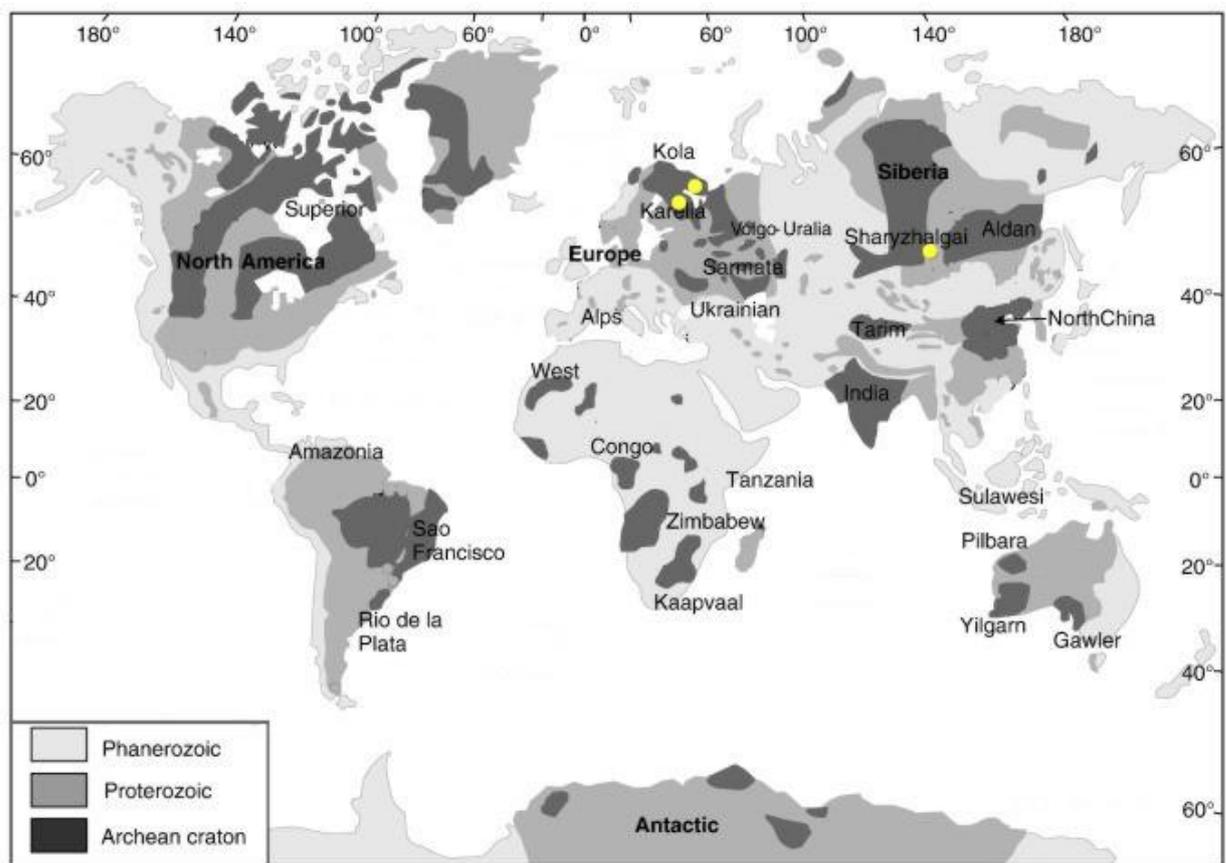


Рисунок 5.1 – Текущее положение обнаруженных архейских кратонов. Желтыми точками указаны районы исследования, относящиеся к данной работе. Рисунок модифицирован из публикации (Tang et al., 2013).

В ряде кратонов Африки, Австралии, Южной Америки и севера Канады обнаружены осадочные сульфидные и сульфатные минералы, сохранившие метку масс-независимого фракционирования изотопов серы (обзорная работа Оно, 2017). Присутствие этой аномалии в архейских осадочных породах предоставило уникальную

возможность для идентификации источников серы и реконструкции геохимического цикла серы 4–2.5 млрд. лет назад.

Важным результатом исследований, как уже было изложено в главе 1 пункт 1.3, явилось понимание того факта, что фотохимические атмосферные процессы с участием SO_2 оказывали существенное влияние на геохимический цикл серы в архейские времена в отличие от более поздних эпох, когда атмосфера стала окислительной. Ключевыми аспектами для дальнейшего познания общих закономерностей трансформации серы в архее и объяснения источников и особенностей процессов рудообразования на основе масс-независимых изотопных эффектов являются пространственно-временные характеристики, которые в целом должны отражать степень глобальности или, напротив, зональности явлений масс-независимого фракционирования изотопов серы в архейских породах. Исследования изотопных отношений серы $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ в самых древних метаосадках (более 3.8 млрд лет), сохранившихся в зеленокаменном поясе Нуввуагиттук (восточне побережье Гудзонова залива, кратон Сьюпириор, Канада), продемонстрировали наличие изотопной аномалии серы $+0.18\text{‰} \leq \Delta^{33}\text{S} \leq +2.27\text{‰}$ (Thomassot et al., 2015). Это даёт представление о временных масштабах проявления событий, связанных с процессами масс-независимого фракционирования серы, и означает, что они уже имели место в земной атмосфере спустя не более чем 0.8 миллиарда лет после образования Земли. На их глобальность в пространственном контексте указывают находки изотопных аномалий серы в древних породах Западной Австралии, Африки, Северной и Южной Америки. Следует предполагать, что проявления изотопных аномалий серы не должно быть ограничено в пределах только этих территорий.

Чтобы проследить пространственное распространение данного явления были проведены исследования изотопных эффектов серы $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфидах из пород и руд Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы (рисунок 5.1).

В пределах Фенноскандинавского (Балтийского) щита был исследован изотопный состав серы рудопроявлений, локализованных в Карельской и Кольской провинциях. Необходимо сразу отметить специфику формирования колчеданного оруденения в рассматриваемых объектах обеих провинций. В первом случае проявление колчеданного оруденения имеет стратиформный характер, а во втором – оно связано с раннепалеопротерозойской расслоенной интрузией (Мончегорский плутон) базит-ультрабазитового состава.

В пределах Сибирской платформы был исследован изотопный состав серы сульфидов из высокометаморфизованных (гранулитовая фация) архейских пород Шарыжалгайского краевого выступа фундамента.

Как известно, в раннем докембрии образовались крупнейшие месторождения железа, золота, урана, меди, никеля и ряда других элементов (см. например, Смирнов, 1989). Поэтому восстановление источника поступления полезных компонентов и условий образования руд раннего докембрия является актуальной задачей, нацеленной на совершенствование методов прогноза и поиска минерального сырья. Одним из главных вопросов генезиса сульфидных месторождений является источник серы - элемента, который в силу своей химической агрессивности, экстрагирует и связывает многие металлы.

В данной главе особое внимание уделено вопросам, относящимся к источникам серы колчеданных рудопроявлений. Приводимые ниже новые факты в совокупности дают представление о круговороте серы в архее, включая роль сульфата морской воды и соответствующих микробиальных процессов в формировании архейских вулканогенно-осадочных сульфидных месторождений.

5.1. Колчеданные рудопроявления Фенноскандинавского щита

5.1.1 Мультиизотопные характеристики серы ($\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$) рудопроявлений Карельской гранит-зеленокаменной области

Геологическое положение. Карельский кратон, расположенный в юго-восточной части Фенноскандинавского щита, представляет собой один из древнейших хорошо сохранившихся комплексов пород, в которых были заархивированы условия окружающей среды, преобладавшие в архейскую эру. К наиболее древним комплексам относятся породы Водлозёрского блока, представленные гранитоидами, гнейсами и гранито-гнейсами. Здесь были обнаружены тоналитовые гнейсы возрастом 3.5 млрд. лет (Сергеев и др., 1990). Здесь же известны наиболее древние 3.1-2.9 млрд. лет зеленокаменные комплексы – Сумозерско-Кенозерский, Ведлозерско-Сегозерский, Гимольско-Костомукшский и др. (Слабунов и др., 2006).

Сумозерско-Кенозерский зеленокаменный пояс (рисунок 5.2а) соответствует по своим размерам «суперпоясам»: простирается на ~400 км при ширине до 50 км (Кулешевич и др., 2005; Ранний..., 2006; Puchtel et al., 1999).

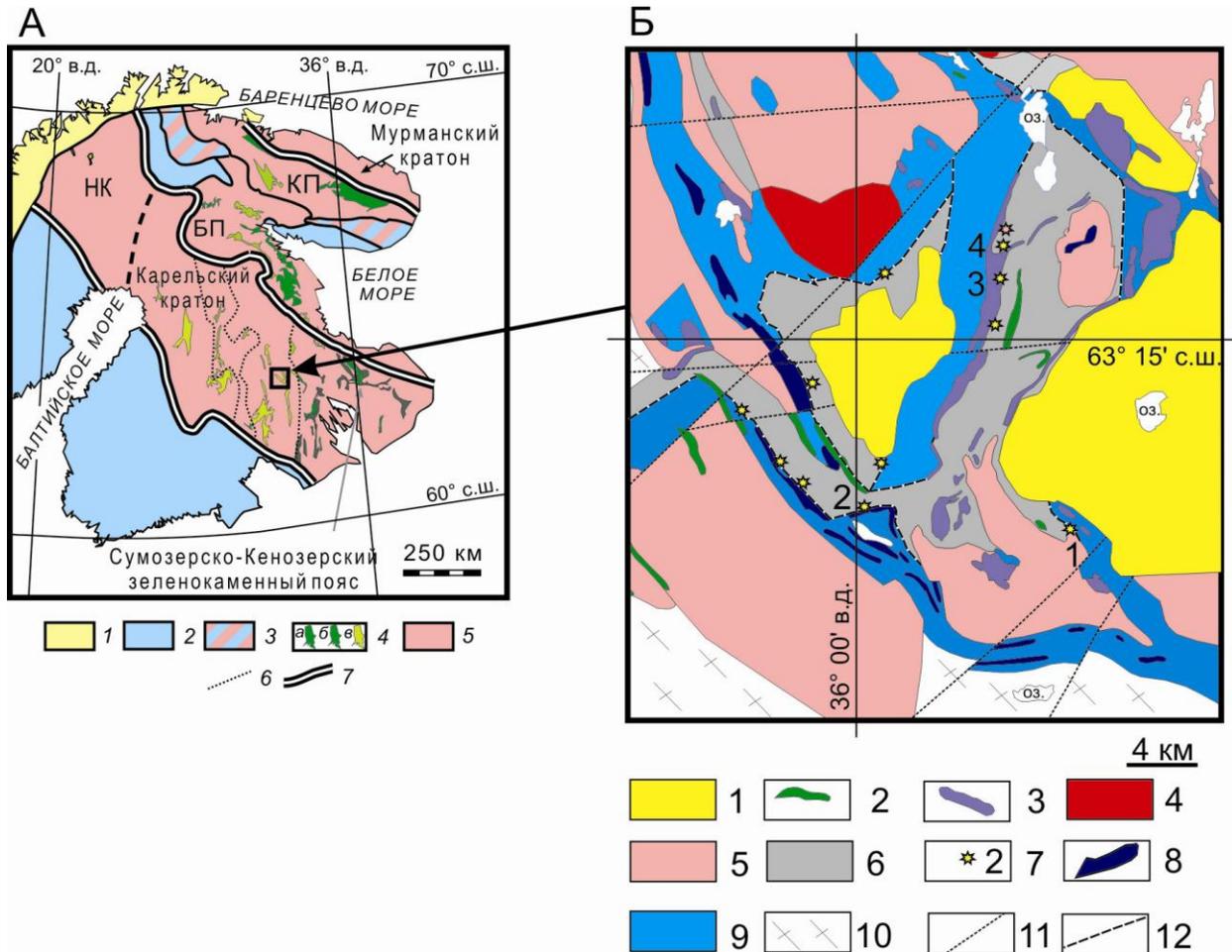


Рисунок 5.2 – Сумозерско-Кенозерский зеленокаменный пояс в структуре Карельского кратона Фенноскандинавского щита (А) и строение Каменноозерской структуры (Б) (составили Слабунов А.И. и Кулешевич Л.В. по данным (Кулешевич, 1992; Кулешевич и др., 2005; Куликов и др., 2017; Слабунов и др., 2006; Balagansky et al., 2015; Hölttä et al., 2014; Puchtel et al., 1999) с изменениями и дополнениями).

А Сумозерско-Кенозерский зеленокаменный пояс на схеме тектонического районирования Фенноскандинавского щита (НК - кратон Норрботтен; БП - Беломорская провинция; КП - Кольская провинция).

1 - байкалиды и каледониды; 2 - палеопротерозойская ювенильная кора; 3 - палеопротерозойская ювенильная и архейская кора; 4 - зеленокаменные и парагнейсовые комплексы, с возрастными: 3.1-2.9 (а), 2.9-2.8 (б) и 2.8-2.7 (в) млрд лет; 5 - архейская кора; 6 - границы террейнов Карельского кратона; 7 - границы палеопротерозойских орогенов.

Б. Схема геологического строения Каменноозерской зеленокаменной структуры и расположение изученных рудопроявлений.

1 - палеопротерозойские (сумийские) андезибазальты; 2 - габбро; 3 - ультрабазиты; 4 - неархейские микроклиновые граниты; 5 - архейские диориты, гранодиориты, тоналиты; 6 - мезоархейские осадочно-вулканогенные с прослоями колчеданов, вулканиты БАРД- и адакиевой серий; 7 - прослои колчеданов (цифрами 1-4 обозначены рассмотренные участки: 1 - Лекса, 2 - Золотые пороги, 3 - Центрально-Вожминский, 4 - Северо-Вожминский, 8 - мезорхейские каматииты; 9 - мезоархейские толеитовые базальты; 10 - палео-мезоархейские гранито-гнейсы; 11 - разломы; 12 - тектонические границы.

В пределах Сумозерско-Кенозерского пояса выделяют отдельные структуры. Каменноозерская структура (рисунок 5.2б), в которой находятся рассматриваемые в данной работе месторождения, состоит из двух тектонически совмещенных толщ (Puchtel et al., 1999).

Нижняя (базальт-коматиитовая) толща представлена метаморфизованными преимущественно толеитовыми базальтами. В ней встречаются прослой углеродсодержащих сланцев, хемогенных кварцитов, карбонат-кварц-серицитовых сланцев. Предполагается, что она образовалась в океанических условиях и трактуется как фрагмент океанического плато с возрастом ~2.9 млрд лет: Sm-Nd изохронный оценивается в 2916 ± 117 млн лет, а $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для метабазальтов – 2892 ± 130 млн лет (Puchtel et al., 1999).

Верхняя (базальт-андезит-риолит-дацитовая - БАРД) толща сложена метаморфизованными туфогенно-осадочным породами, лавами риолитов, дацитов, андезитов, андезито-базальтов, прослоями углеродсодержащих сланцев. Формирование толщи связывается с субдукционными процессами в островодужной обстановке. Возраст кислых вулканитов БАРД и субвулканических риолитов оценивается (по данным U-Pb датирования цирконов) равным 2875 ± 2 млн лет и 2876 ± 5 млн лет, соответственно (Puchtel et al., 1999).

Характерной составляющей верхней толщи являются горизонты колчеданных руд, послужившие объектом исследования (рисунок 5.2б). Колчеданные руды, также как и углеродсодержащие осадки (сланцы), тесно связаны со средне-кислыми островодужными вулканитами, откуда следует, что их отложение происходило в подводных условиях задуговых бассейнов островодужной системы. Таким образом, особенностью оруденения колчеданного типа является его стратиформный характер. В минеральном составе руд преобладают пирит и пирротин с небольшой примесью сульфидов цветных металлов (Рыбаков, 1987, Кулешевич, 1992).

Характеристика рудопроявлений и образцов для изотопных исследований. Образцы для исследования взяты из керна скважин следующих рудопроявлений – Лекса, Золотые Пороги, Центрально-Вожминское и Северо-Вожминское (рисунок 5.2б). Рудопроявления Северо и Центрально Вожминское находятся в районе палеоспрединового хребта, непосредственно в зоне гидротермальной деятельности, фиксируя подводный канал. Золотые Пороги – на фланге гидротермального поля, а Лекса – в прибрежной зоне, вероятно, на склоне вулкана (Кулешевич 1992, 2005).

Рудопроявление Лекса расположено в толще кварц-альбит-серицитовых и углеродсодержащих сланцев. Мафические лавы при бурении не обнаружены. Толща слабо

дислоцирована и метаморфизована в условиях зеленосланцевой фации. Колчеданные руды образуют две линзовидные залежи мощностью до 50 м, с содержанием сульфидов 30-70 %. Сульфиды представлены пиритом, реже встречаются пирротин, халькопирит, сфалерит, галенит. Руды слабо дислоцированы, в них сохраняются первичные текстуры (Кулешевич, 1992).

В изученных образцах обнаружены две основные ассоциации дометаморфического осадочного сульфида: сингенетическая и диагенетическая.

Сингенетическая ассоциация представляет собой глобулярные агрегаты и оолитовые стяжения – конкреции округлой формы с ясно выраженной концентрической зональностью. Зональность конкреций образована чередованием слоев массивного пирита и тонкопластинчатого марказита, часто образующего звездчатые скопления.

Диагенетическая ассоциация представлена пиритом фрамбоидальным, микросферическим и идиоморфными микрокристаллами. Фрамбоидальный пирит слагает относительно компактные, плотно упакованные агрегаты (50–200 мкм), состоящие из небольших (2–3 мкм) микрокристаллов. Идиоморфный пирит образует россыпь единичных мелких изометричных кристаллов, небольшие сростки и прослойки во вмещающих породах, а так же каймы вокруг конкреций. Микросферический пирит обнаружен во вмещающих углеродистых сланцах и образует скопления глобул (размером 10–45 мкм), в которых только тонкая оболочка образована пиритом, а внутренняя часть выполнена кварцем, хлоритом или серицитом. В литературе к таким структурам применяется термин «минерализованные бактерии» – пиритизированные бактериальные колонии или остатки примитивных форм жизни (Schidlowski, 1965).

Рудопроявление Золотые Пороги. В строении различают три толщи: нижняя – базальт-коматиитовая, перекрытая карбонатными сланцами; средняя – рудовмещающая представлена вулканогенно-осадочными породами кислого-среднего состава, углеродсодержащими сланцами и кварцитами; верхняя – андезито-базальты, базальты, туфы и сланцы по ним. Руды образуют пластовые залежи, мощностью от 5 м до 50 м. Содержание сульфидов в них составляет 30-80%. Минеральный состав руд представлен преимущественно пиритом. Для руд характерны полосчатые вкрапленно-полосчатые, массивные и вкрапленно-прожилковые текстуры.

Центрально-Вожминское рудопроявление локализовано в линзе вмещающих пород (углеродсодержащие и альбит-кварц-серицит-хлоритовые сланцы), которые зажаты между западной и восточной частью Вожминского ультрабазитового массива. Колчеданы представлены вкрапленными и тонко-вкрапленными массивными и полосчатыми рудами. Мощность отдельных прослоев колеблется от нескольких метров до

100 м. В рудах наблюдается хорошая сохранность слоистых текстур. Минеральный состав руд преимущественно пиритовый, пирротин-пиритовый.

Северо-Вожминское рудопроявление приурочено к СВ разлому, секущему вмещающие толщи хлорит-серицитовых сланцев. Рудная залежь прослежена по простиранию на расстояние 800 м, по падению на 400 м (угол 65°), ее мощность колеблется от 5 до 30 м. Рудное тело зональное: в верхней части залежи руды имеют массивный и брекчиевидный облик, в нижних и удаленных горизонтах – прожилково-вкрапленное и вкрапленно-полосчатое оруденение, субсогласное со слоистостью вмещающей толщи. Кубические кристаллы пирита часто раздроблены и цементируются халькопиритом и сфалеритом. Руды в центральной части залежи имеют сфалерит-халькопирит-пиритовый минеральный состав, содержат галенит, примесь арсенопирита, кобальтина, минералов висмута, науманнит, Se-галенита и акцессорных минералов, в том числе, касситерит, монацит, ксенотим, подчеркивающих связь с кислым магматизмом.

Отбор образцов для изотопных исследований проводился из кернов скважин. Большинство анализируемых образцов представлены пиритом различной генерации, реже марказитом, пирротинном, сфалеритом и арсенопиритом. Для изотопного анализа использовали мономинеральные кристаллы сульфидов, иногда пирита в сростании с марказитом. Изотопный анализ серы сульфидов выполнен с применением локального метода, описанного в главе 2. Список анализируемых образцов и полученные изотопные данные приведены в таблице 5.1.

В результате проведённых изотопных исследований было обнаружено, что сульфидная минерализация характеризуется масс-независимым фракционированием изотопов серы. Значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфидных рудопроявлениях Центрально-Вожминское, Северо-Вожминское, Золотые пороги и Лекса показывают, в целом, диапазон вариаций от -1.45‰ до $+2.64\text{‰}$ (рисунок 5.3), что однозначно указывает на присутствие серы, вовлечённой в фотохимические процессы, происходившие в бескислородной архейской атмосфере. Полученные данные являются убедительным свидетельством наличия изотопной аномалии серы в породах Карельской гранит-зеленокаменной области, о чём было впервые сообщено ранее нами в работе (Игнатъев и др., 2016).

Таблица 5.1 Изотопный состав серы в сульфидах рудопоявлений Лекса, Золотые порги, Северо-Вожминское и Центрально-Вожминское (Карельский кратон) (по Высоцкий и др., 2019а с добавлениями)

Скважина	Глубина (м)	№ образца	Характеристика сульфидной минерализации	Анализируемый минерал	$\delta^{33}\text{S}$ (‰, VCDT)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰, VCDT)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)
<i>Рудопоявление Лекса</i>							
С1	50.7		Полумассивные (густовкрапленные) сульфиды	Py	-0.6	-1.3	0.03
				идиоморфный кристалл	-0.1	-0.1	-0.04
					-0.5	-0.9	-0.02
					-0.6	-1.2	0.03
				2.8	5.4	0.04	
С1	54.6		Параллельно-слоистая массивная и полумассивная колчеданная руда	Py	6.9	13.4	0.02
					7.5	13.9	0.34
			Тонкая жила массивного Py в полумассивном Py	Py	-1.6	-3.2	0.00
					-1.5	-2.9	-0.05
С1	63	С1-63	Массивная колчеданная руда	Py	-0.5	-1.0	0.00
С-1	75	С1-75	Конкреция слоистая пирит-марказитовая.	Py	0.3	0.5	0.00
				Py	-0.9	-1.8	0.00
				Py	1.5	3.0	-0.01
				Py	8.3	16.2	-0.01
				Mrc	14.5	27.5	0.44
				Mrc	12.9	24.5	0.33
				Mrc	7.9	15.4	-0.01
				Py	-3.4	-6.7	0.05
			Конкреция однородная	Py	-4.8	-9.5	0.13
				Py	-4.8	-9.8	0.22
				Py	-5.1	-10.2	0.11
			Конкреция однородная пирит-марказитовая, мелкая	Py - Mrc	3.7	7.0	0.08
				Py - Mrc	0.5	1.6	-0.30
				Py	-3.7	-6.6	-0.27
			Фрамбоид	Py	-1.6	-4.8	0.84
			Идиоморфный кристалл	Py	5.1	6.1	1.95
					5.5	6.3	2.2
					4.2	5.2	1.55

					3.9	4.6	1.55
					4.6	5.3	1.93
					4.6	5.2	1.96
					4.5	5.1	1.85
					6.2	7.0	2.64
					5.0	5.7	2.06
					5.1	5.9	2.02
Le3	56	1A	Ксеноморфная линза	Pu	8.6	13.8	1.48
		1B		Pu	7.7	12.6	1.28
		2	Ксеноморфные кристаллы	Pu	4.1	7.6	0.25
		4	Ксеноморфные кристаллы	Pu	6.3	11.5	0.4
		5	Рассеянные микрокристаллы	Pu	7.2	13.8	0.12
		6	Ксеноморфные кристаллы	Pu	6.3	11.6	0.28
		7	Агрегаты небольших кристаллов	Pu	6.5	12.1	0.32
		8	Ксеноморфные кристаллы	Pu	5.5	10.2	0.28
		9	Агрегаты небольших кристаллов	Pu	6.5	12.0	0.35
Le3	56	10	Изометрическое зональное срастание кристаллов, образующих сферические формы	Pu	3.1	5.7	0.17
		11			4.6	8.5	0.23
		12			5.9	10.6	0.48
		13			5.7	10.1	0.49
		14			6.6	11.9	0.45
Центрально-Вожминское рудопроявление							
С-38	56	3	Мелкозернистые вкрапленные пиритовые руды. Зерна пирита мелкие и шаровидные, зерна пирротина мелкие.	Pu	1.1	3.5	-0.64
				идиоморфный кристалл	0.6	2.5	-0.70
				Ро	-1.0	-0.5	-0.71
				идиоморфный кристалл	-1.1	-0.7	-0.75
С-39	155	15	Прослоенная колчеданная руда в черных сланцах. Зерна пирита конкреционные, мелкие.	Pu	0.7	1.7	-0.23
				идиоморфный кристалл	0.8	2.0	-0.29
				Ро	-0.9	-1.1	-0.34
				идиоморфный кристалл	0.1	0.8	-0.28

С-39	300	44	Мелкозернистая колчеданная руда в черных сланцах. Пирит находится в ассоциации с пирротином.	Py идiomорфный кристалл	1.7	4.2	-0.53
				Po идiomорфный кристалл	0.0	0.9	-0.48
				Sph идiomорфный кристалл	0.0	0.9	-0.49
Северо-Вожминское рудопоявление							
С-41	153	153	Сфалерит-пиритовая руда с примесью халькопирита и единичных зерен арсенопирита.	Py	-0.8	-0.6	-0.46
					-0.7	-0.6	-0.46
					-1.6	-2.3	-0.42
					-0.7	-0.5	-0.46
					-1.0	-1.0	-0.51
				-0.9	-0.8	-0.50	
Apy идiomорфный кристалл в сфалерите	-1.7	-2.4	-0.42				
	-1.6	-2.2	-0.47				
	-1.5	-2.0	-0.48				
Sph идiomорфный кристалл	-2.6	-4.0	-0.50				
	-2.6	-4.1	-0.48				
	-2.3	-3.6	-0.44				
С-70	240	25	Массивная крупнозернистая колчеданная руда с тонкослоистыми зонами	Py идiomорфный кристалл	-1.2	-1.4	-0.54
С-70	245	30	Массивная колчеданная руда слоистая. Слои местами деформированы. Зерна пирита мелкие и средние	Py идiomорфный кристалл	-0.5	0.0	-0.46
Рудопоявление Золотые пороги							
		7241	Массивная колчеданная руда.	Py идiomорфный кристалл	1.8 1.8	3.8 4.1	-0.17 -0.26
С-604	82.8	3Z	Зонированная конкреция	Py, ядро	-2.0	-1.9	-1.01
		3A		-2.1	-1.9	-1.15	
		2Z		Mrc (?), слой 1	-0.5	1.5	-1.24
		4Z		-0.3	1.6	-1.08	

		1 Z				-0.3	1.7	-1.17
		5 Z			Ру, слой 2	0.1	2.0	-0.99
		6 Z				-0.1	1.7	-0.93
		1				-1.8	-1.8	-0.85
		2				-2.2	-2.5	-0.95
		3				-2.7	-3.0	-1.13
		4A				-2.7	-3.4	-0.97
		4			Ру, слой 3	-2.6	-3.3	-0.87
		5				-1.9	-2.1	-0.84
		6				-1.5	-1.7	-0.63
		6A				-1.9	-2.2	-0.73
		6B				-1.7	-1.6	-0.84
		6C				-0.4	0.6	-0.74
		7				-0.4	0.9	-0.79
		7 Z			Мгс, слой 4	0.4	3.1	-1.19
		8				0.4	2.8	-1.05
		9				-0.2	1.7	-1.11
		10			Ру, слой 5	0.3	2.4	-0.98
		8 Z				-0.8	1.3	-1.45
		11A			Ру, слой 6	0.0	1.4	-0.71
		12			Ру, слой 7	-0.6	1.2	-1.25
		13B			Ру, слой 8	-0.4	1.2	-0.96
		14				0.1	1.7	-0.76
		9 Z			Ру, слой 9	0.6	2.5	-0.67
		10 Z				-0.1	1.4	-0.81
		15A			Ру, слой 10	0.1	1.7	-0.72
		11 Z				0.4	1.3	-0.31
		16			Ру, слой 11	0.4	1.4	-0.28
		12 Z				0.1	1.2	-0.57
		13 Z				-0.2	1.4	-0.95
		14Z			Ру, слой 12	-0.2	1.3	-0.84
		82.8	Идиоморфный кристалл		Ру	0.7	1.6	-0.09
						1.0	2.7	-0.37
						0.9	1.9	-0.11
						0.9	2.3	-0.27
						1.0	2.5	-0.29
						0.9	2.0	-0.16
C1008	160.9	5	Конкреция слабозональная	1	Ру, ядро	-1.6	-2.2	-0.45
		10			Ру, слой 1	-5.4	-9.9	-0.35
		9			Ру, слой 1-2	-8.8	-16.2	-0.43

	2			-3.8	-6.3	-0.52
	3		Ру, слой 2	-4.5	-7.4	-0.64
	13			-4.9	-8.7	-0.42
	7		Ру, слой 2-3	-5.3	-9.8	-0.27
	8		Ру, слой 3	-5.5	-9.8	-0.47
	1			-6.4	-12.1	-0.20
	11			-2.5	-4.4	-0.26
	12		Ру, ободок	-4.7	-8.8	-0.22
	16			1.7	3.8	-0.22
	18			-7.2	-13.3	-0.41
	19			0.2	1.1	-0.36
	4	Идиоморфный кристалл		-2.2	-3.5	-0.41
	6			-2.2	-3.5	-0.37
	14		Ру	-2.1	-3.3	-0.41
	15			-2.1	-3.3	-0.38
	17			-0.9	-1.4	-0.23
	8	Конкреция слабозональная	2 Ру, ядро	-4.6	-7.9	-0.57
	7		Ру, слой 1	0.5	1.6	-0.36
	9			-0.8	-0.6	-0.52
	6		Ру, слой 2	-5.7	-10.7	-0.21
	5			-4.5	-8.2	-0.32
	10		Ру, слой 3	-8.1	-14.3	-0.77
	12			-5.5	-10.0	-0.39
	4			-3.3	-5.5	-0.43
	11		Ру, слой 4	-2.3	-3.5	-0.49
	2			-3.1	-5.4	-0.30
	1	Идиоморфный кристалл		-1.6	-2.4	-0.42
	3		Ру	-2.9	-4.9	-0.40

Полученные результаты являются ключевыми для установления пространственно-временных закономерностей масс-независимого фракционирования изотопов серы. Помимо того, что изотопная аномалия серы, обнаруженная в породах старше ~2.4 млрд. лет (Johnston, 2011) (см. рисунок 1.7 глава 1), определяет долговременное функционирование в атмосфере механизма масс-независимого фракционирования изотопов, её наличие в породах большинства древних блоков, в том числе и в породах Фенноскандинавского щита, предполагает глобальный в пространственном аспекте масштаб действия механизма, вызвавшего аномалии.

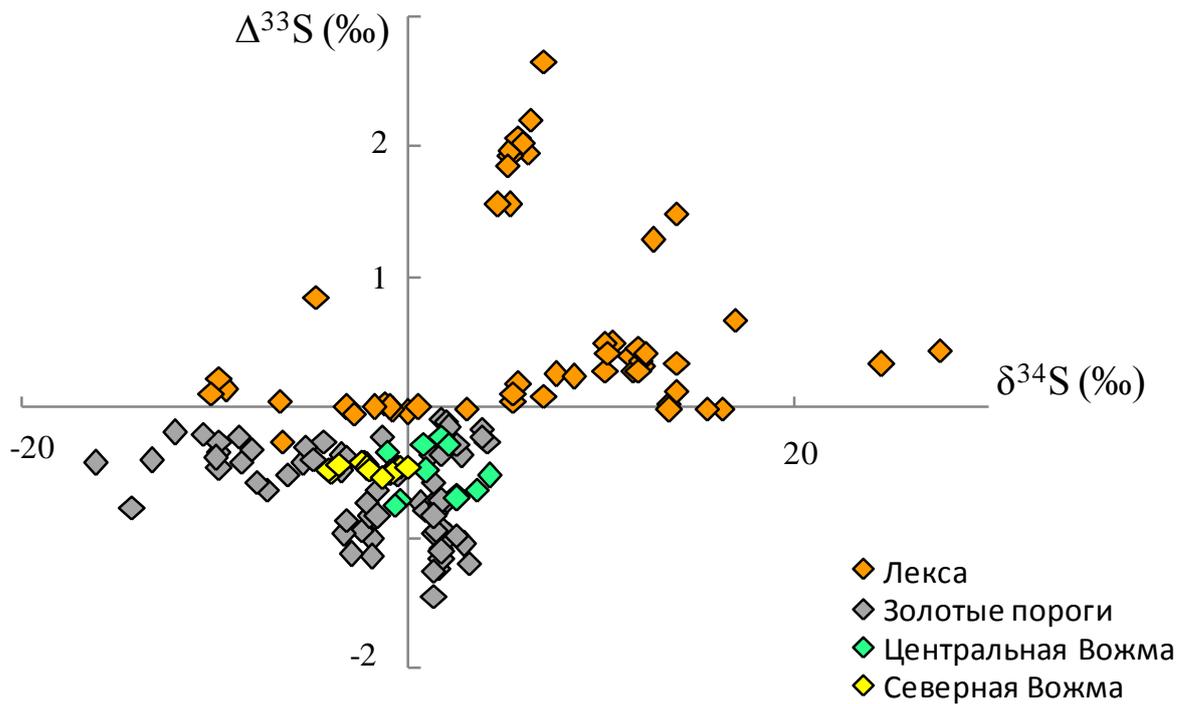


Рисунок 5.3 – Изотопные эффекты серы (магнитуа изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ относительно изотопного состава серы $\delta^{34}\text{S}$) в сульфидах из месторождений Центральная Вожма, Северная Вожма, Золотые пороги и Лекса. Включены все данные из таблицы 5.1.

Другим важным результатом исследования изотопных характеристик сульфидной минерализации рудопроявлений Центрально-Вожминское, Северо-Вожминское, Золотые пороги и Лекса является обнаружение закономерностей проявления изотопных эффектов $\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ для рассматриваемых объектов. Как видно из рисунка 5.3, диапазоны вариаций величин $\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$, относящиеся к разным рудопроявлениям, существенно различаются между собой. Во-первых обращает на себя внимание тот факт, что для рудопроявлений Золотые пороги, Центрально- и Северо-Вожминского характерны отрицательные значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, а для рудопроявления Лекса, напротив, – преимущественно положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$. Есть различие и в магнитуде величин $\Delta^{33}\text{S}$: наибольшие значения $\Delta^{33}\text{S}$ отмечены для Лекса от -0.27‰ до $+2.64\text{‰}$, промежуточные на рудопроявлении Золотые пороги от -0.11‰ до -1.45‰ , и минимальные на Центрально- и Северо-Вожминском рудопроявлениях от -0.28‰ до -0.75‰ . Во-вторых, на рисунке 5.3 можно также наблюдать систематическую разницу между значениями $\delta^{34}\text{S}$ для исследуемых объектов. Значения $\delta^{34}\text{S}$ показывают узкий диапазон вариаций на Центрально-Вожминском (от -1.1‰ до $+4.2\text{‰}$) и Северо-Вожминском (от -4.1‰ до $+0.0\text{‰}$) рудопроявлениях. Широкий диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$

характерен для рудопроявлений Золотые пороги (от -16.2‰ до $+4.1\text{‰}$) и Лекса (от -10.2‰ до $+27.5\text{‰}$).

Если основываться исключительно на данных по изотопному составу серы $\delta^{34}\text{S}$, то можно было бы прийти к выводу, что сера, имеющая мантийное происхождение, была вовлечена в процессы рудообразования на Северо- и Центрально-Вожминском рудопроявлениях, поскольку узкий диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ около нуля отвечает характеристикам мантийного источника серы, область значений $\delta^{34}\text{S}$ которого лежит в основном в пределах от -6‰ до $+6\text{‰}$ (Ohmoto, 1972; Sakai et al., 1984; Ishihara, Sasaki, 1989; Labidi et al., 2012; Donoghue et al., 2014; Labidi et al., 2015). Сделанный вывод согласуется с высказанным в работе (Huston et al., 2010) предположением о том, что при формировании вулканогенных месторождений в неоархее (2.8 – 2.5 млрд лет) и мезоархее (3.2 – 2.8 млрд лет), вклад серы из сульфата морской воды в образование массивных сульфидных руд был мизерным или же его не было совсем. Аргументами в поддержку такого предположения авторы (Huston et al., 2010) считают низкое содержание сульфата в архейском океане, скудное проявление баритов и других сульфатных минералов в большинстве месторождений массивных сульфидных руд архейского возраста, а также сравнительно небольшие вариации $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидных рудах. Фактически, палеоархейские месторождения барита (3.5–3.3 млрд лет) в Южной Африке, Западной Австралии и Индии представляют собой единственные массивные сульфатные залежи архейского возраста. Их эвапоритовое происхождение могло быть связано с локальными оазисами кислорода, что не означает в целом повсеместное высокое содержание сульфата в архейском океане (Huston, Logan, 2004). Скудность сульфатных отложений на протяжении первой половины истории Земли породила представление об архейском океане с низким содержанием сульфатов, концентрация которых по разным оценкам могла варьировать от <200 до <2.5 микромоль (Canfield, 2000; Habicht, 2002; Crowe et al., 2014; Bradley et al., 2016; Eickmann et al., 2018), что значительно меньше по сравнению с концентрацией сульфата в современном океане ~ 28 миллимоль (Böttcher et al., 2000). Поэтому авторы (Huston et al., 2010) в своей работе полагают, что процессы и источники серы, ответственные за формирование вулканогенных массивных сульфидных отложений в архее, отличались от тех процессов, которые контролировали формирование сульфидных отложений в более позднее фанерозойское время. Для фанерозойских отложений, в отличие от архейских, сульфат морской воды ассоциируется с источником серы (Huston et al., 2010), что находит отражение в увеличении диапазона вариаций $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах из фанерозойских отложений, а также в увеличении содержания барита и других сульфатных минералов в месторождениях фанерозоя.

Если принять, что магматогенная сера была действительно единственным источником серы в Северо- и Центрально-Вожминском рудопоявлениях, то соотношения изотопов серы в сульфидах должны отвечать закону обычного масс-зависимого фракционирования, так как архейская сера мантийного происхождения предполагает отсутствие изотопных аномалий серы, то есть $\Delta^{33}\text{S}=0\%$ (Farquhar et al., 2002; Ono et al., 2003; Mojzsis et al., 2003; Cabral et al., 2013; Labidi et al., 2015). Однако, в рассматриваемых рудопоявлениях отчётливо выявлено наличие изотопной аномалии серы: значения $\Delta^{33}\text{S}$ варьируют от -0.28% до -0.75% . Это свидетельствует о том, что сера, вовлечённая в процессы формирования сульфидных отложений, должна ассоциироваться не только с источником мантийного происхождения. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$, обнаруженные в сульфидах, отражают вовлечение серы морского сульфата, имеющего изотопную аномалию $\Delta^{33}\text{S}$.

Сульфату морской воды принадлежит важная роль в формировании современных вулканогенных отложений массивных сульфидов (Franklin et al., 2005) и, следовательно, не исключено, что сульфат, присутствующий в архейской гидросфере, мог играть аналогичную роль в процессах, приводящих к формированию сульфидных архейских отложений. Однако происхождение архейского океанического сульфата связано с иными процессами, чем в современных океанах. На круговорот серы в архее сильное влияние оказывали атмосферные фотохимические процессы. Сера поступала в океан из атмосферы в виде окисленной (SO_4^{2-}) и восстановленной (S^0) форм, получаемых путём фотолиза SO_2 в бескислородной архейской атмосфере (Ono, 2017). Как показано в работах (Whitehill, Ono, 2012; Ono et al., 2013), конечный продукт фотолиза SO_2 в виде окисленной формы серы обладает отрицательными значениями изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$. В согласии с этим, сульфатная сера, присутствовавшая в архейской гидросфере, должна быть аномально обеднена изотопом серы ^{33}S , если её происхождение было связано с фотохимией SO_2 в архейской атмосфере. В поддержку этого свидетельствуют данные исследований изотопного состава серы баритов, формировавшихся в палеоархее. Для них характерны отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S} \approx -1 \pm 0.5\%$ (Farquhar et al., 2000a; Bao et al., 2007; Shen et al., 2009; Roerdink et al., 2012; Montinaro et al., 2015). Поэтому отрицательные значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, фиксируемые в сульфидах рудопоявлений Северо- и Центрально-Вожминское, свидетельствуют о включении в процесс рудоформирования серы, прошедшей цикл атмосферных фотохимических превращений, в частности фотолитической сульфатной серы, несущей отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$.

Таким образом, исследование изотопных отношений $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в комплексе с изотопными отношениями $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах дают более полную информацию для

идентификации источников серы в рудоформирующих системах конкретных типов месторождений. Традиционный подход, основанный исключительно на использовании изотопных данных $\delta^{34}\text{S}$ для выяснения происхождения серы, вовлечённой в процессы рудообразования, является вполне достаточным во многих случаях, но не в случае с рудопроявлениями Северо- и Центрально-Вожминское, для которых данные по $\delta^{34}\text{S}$ не дают однозначной идентификации резервуаров серы. Значения $\delta^{34}\text{S}$, показывающие небольшие вариации вблизи нуля на этих объектах, оставляют неопределённость в решении вопроса о роли сульфата морской воды при формировании сульфидных отложений. Затруднения устранены путём исследования изотопных отношений серы $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$, обнаруженные в сульфидах Вожминских рудопроявлений, достоверно устанавливают генетическую связь серы сульфидов с фотолитической сульфатной серой, что однозначно доказывает участие сульфата морской воды в процессах рудоформирования и решает вопрос об источнике серы для этих объектов.

Обратимся теперь к выяснению особенностей процессов рудоотложения на следующем, исследуемом в данной работе рудопроявлении – Золотые пороги. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$, обнаруженные в сульфидах этого рудопроявления (см. рисунок 5.3), свидетельствуют о вовлечении сульфатной серы фотолитического происхождения в процессы рудоотложения, равно как и на Северо- и Центрально-Вожминском рудопроявлениях. Изотопные аномалии серы были обнаружены в сульфидных конкрециях и в идиоморфных кристаллах (см. таблицу 5.1). Помимо наличия изотопной аномалии серы выявлен ещё один факт, имеющий важное значение, а именно: в пределах отдельных конкреций рудопроявления Золотые пороги наблюдаются значительные вариации величин $\delta^{34}\text{S}$, при этом значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ сохраняются практически неизменными. Данный факт проиллюстрирован на рисунке 5.4.

Интерпретация вариаций изотопного состава серы в соответствии с их реальной природой во многом определяется пониманием механизмов, вызывающих фракционирование изотопов серы.

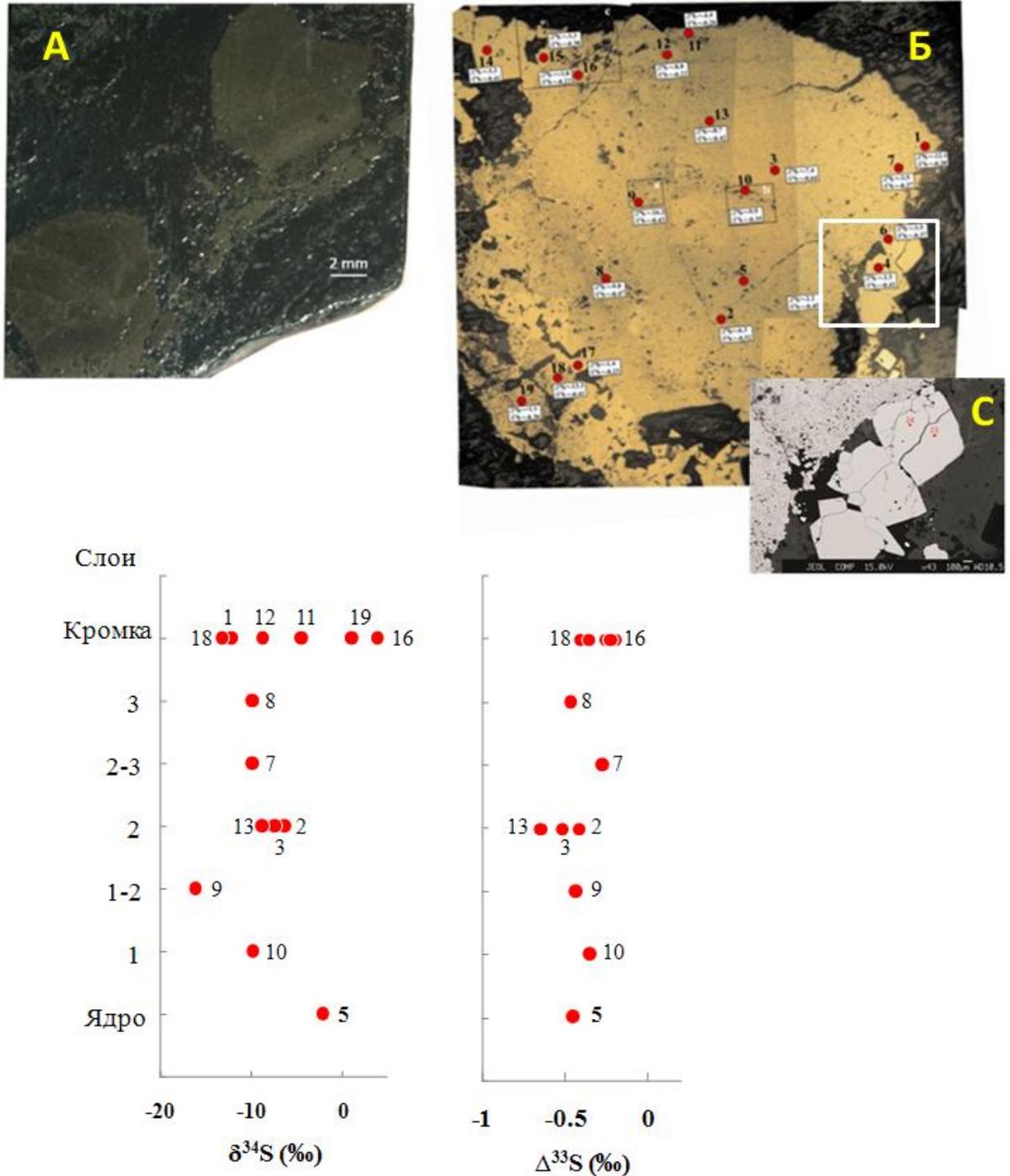


Рисунок 5.4 – (А) Фото образца S1008-160.9. Показаны конкреции 1 и 2. (Б) Фото конкреции 1 с неярко выраженной слоистостью (полированный аншлиф, отраженный свет). Красными точками обозначены места лазерной абляции для определения изотопного состава серы. Нумерация точек, как в таблице 5.1. Квадратом выделены идиоморфные кристаллы, фото которых представлено на вкладке (С). На графиках продемонстрированы вариации $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в конкреции 1 послойно, в соответствии с таблицей 5.1. Нумерация точек на графиках согласуется с их нумерацией на фото конкреции 1. Диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ составляет 20‰ (от -16.2‰ до $+3.8\text{‰}$), в то время как значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ варьируют от -0.64‰ до -0.20‰ .

В настоящее время полагают, что значительные вариации величин $\delta^{34}\text{S}$, демонстрирующие чаще всего отрицательные значения в осадочных сульфидах, связаны с вовлечением сульфатной серы в сферу биологического круговорота и, в частности, в процессы бактериального восстановления сульфата (Canfield, 2001; Johnston, 2011). Бактериальная сульфатредукция происходит главным образом в бескислородных донных отложениях, где захоронена большая часть органического углерода. В этих процессах бактерии трансформируют сульфат морской воды в H_2S , используя органическое вещество, как донор электронов: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{S}$ (Froelich et al., 1979; Jørgensen, 1982; Reeburgh, 1983; Bradley et al., 2011). Восстановление растворённых сульфатов до сероводорода H_2S при бактериальной сульфат редукции сопровождается фракционированием изотопов, поскольку бактерии предпочтительно используют лёгкий изотоп серы в своих метаболических процессах (Harrison, Thode, 1958; Kemp, Thode, 1968). Соответственно сульфиды, образующиеся вследствие бактериального восстановления сульфатов, обогащены изотопом серы ^{32}S , что находит отражение в понижении значений $\delta^{34}\text{S}$ относительно исходного сульфата (Sim et al., 2011; Leavitt et al., 2013; Wing, Halevy, 2014). В экспериментах с лабораторными бактериальными культурами было доказано, что магнитуа изотопного фракционирования серы в реакциях с участием сульфат редуцирующих бактерий может достигать 60–70‰ (Sim et al., 2011; Leavitt et al., 2013). Значительные вариации изотопного состава серы $\delta^{34}\text{S}$, обнаруженные в сульфидах современных и древних (неопротерозой–фанерозой) морских осадков, рассматриваются как признак бактериальной деятельности (Strauss, 1997; Habicht, Canfield, 1997; Canfield et al., 2010; Jia et al., 2015; Meister et al., 2019; Lang et al., 2020). В породах старше ~ 2 млрд лет значительные вариации $\delta^{34}\text{S}$ практически отсутствуют (Canfield, 1998), что дало основание поставить под сомнение бактериальную деятельность в качестве существенного фактора для биологического круговорота серы в архее (Strauss, 2003). Так в своей работе Штраусс (Strauss, 2003) приходит к следующему заключению: «No unequivocal evidence can be presented for clearly biogenic early Archaean pyrite from their sulphur isotopic composition. This conclusion is valid for both mass-dependent and -independent isotope fractionations. Instead, magmatic/hydrothermal processes accompanying rapid recycling of mantle and crustal material on the young Earth are viewed as largely responsible for the precipitation of sulphides in sedimentary environments of early Archaean age. The only possible exception might be the dataset presented by Shen et al. (2001) for sediments from the Warrawoona Group, Australia (Никаких однозначных свидетельств не может быть представлено о явно биогенном происхождении раннеархейского пирита, исходя из его изотопного состава серы. Этот вывод справедлив как для масс-зависимого, так и масс-

независимого фракционирования изотопов. Напротив, магматические / гидротермальные процессы, сопровождающие быструю переработку мантийного и корового материала на молодой Земле, рассматриваются в качестве наиболее ответственных за осаждение сульфидов в обстановках осадконакопления архейского времени. Единственно возможным исключением могут быть данные, представленные Шеном с соавторами (2001) для отложений из формации Варравуна, Австралия». Здесь надо пояснить, что в упомянутой статье Шена с соавторами (Shen et al., 2001) речь шла о находке в баритах возрастом ~3.47 млрд. лет включений микроскопических пиритов, изотопный состав которых показал широкий диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ от -16.8% до $+5.1\%$. Эти данные были интерпретированы как прямое свидетельство микробиальной сульфат редукции, имевшей место уже ~3.47 млрд. лет назад (Shen et al., 2001).

Данные, свидетельствующие о микробиальной сульфат редукции в архее, имеют фундаментальное значение для проблемы возникновения и эволюции жизни на Земле. В этом плане данные по изотопному составу серы, полученные для пирита из конкреции 1 рудопроявления Золотые пороги (см. рисунок 5.4), представляют особый интерес, поскольку их характеристики указывают на деятельность сульфат редуцирующих бактерий в архее. Так обнаруженные отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ (от -0.64% до -0.20%) и большие вариации $\delta^{34}\text{S}$ (от -16.2% до $+3.8\%$) в пиритовой конкреции 1 согласуются с представлением о вовлечении серы морского сульфата в процессы рудоотложения при участии сульфат редуцирующих бактерий в этих процессах (Ono et al., 2003). Если исходить из оценок изотопного состава серы для сульфата морской воды в архее, отвечающие значениям $\delta^{34}\text{S}$ от $+6\%$ до $+16\%$ (Ono et al., 2003) и $\delta^{34}\text{S} \approx +5\%$ (Ueno et al., 2008), то из наших результатов следует, что максимальная магнитуа изотопного фракционирования между пиритом конкреции 1 и морским сульфатом достигала 21–32%. Такое фракционирование, как обсуждалось выше, имеет место при вовлечении серы в биогенные процессы, протекающие по механизму бактериальной сульфат редукции.

Альтернативным абиогенным механизмом сульфат редукции является термохимическое восстановление сульфата, которое происходит на поверхности кристаллов барита в присутствии органических веществ (Machel, 2001). В ряде работ было предположено, что процессы термохимического восстановления сульфата морской воды могли приводить к формированию изотопно-обеднённого пирита в ассоциации с баритом в архейских месторождениях (Runnegar et al., 2002; Bao et al., 2007).

При обсуждении такого механизма применительно к вопросам рудоформирования Золотые пороги надо принять во внимание, что величина фракционирования изотопов серы между сульфидом и сульфатом в процессе термохимической сульфат редукции

составляет $< 20\text{‰}$ (Ohmoto, Lasaga, 1982; Machel et al., 1995; Ohmoto, Rye 1979; Ohmoto, Goldhaber, 1997). Поскольку в процессе формирования пиритной серы в конкреции 1 фракционирование изотопов серы $\delta^{34}\text{S}$ составило $> 20\text{‰}$ по отношению к исходному океаническому сульфату, то этот процесс затруднительно согласовать с механизмом термохимической сульфат редукции, как единственно возможным, но он в полной мере отвечает механизму бактериальной сульфат редукции.

С механизмом бактериальной сульфат редукции так же хорошо соотносятся наблюдаемые в пределах конкреции 1 резкие колебания значений $\delta^{34}\text{S}$ на фоне незначительных вариаций $\Delta^{33}\text{S}$ (см. рисунок 5.4). На сегодняшний день принято считать, что процессы биологической сульфатредукции не приводят к масс-независимому фракционированию изотопов серы $\Delta^{33}\text{S}$ (Farquhar, Wing, 2003). Поэтому бактериальное восстановление сульфата, находящегося в морской воде, не изменит величину изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ в остаточном резервуаре сульфатной серы. Это подразумевает, что пиритная сера должна наследовать одно и то же значение изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$, которое без существенных изменений должно прослеживаться в пирите по мере его формирования. Такой сценарий возможен лишь в том случае, если изотопная аномалия серы $\Delta^{33}\text{S}$ в исходном резервуаре не претерпевала разбавления за счёт привноса сульфата из каких-либо дополнительных источников серы с иным, т.е. существенно отличающимся от начального резервуара, значением $\Delta^{33}\text{S}$. В нашем случае, значение изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфидной конкреции 1 не обнаруживает каких-либо закономерных изменений по мере формирования пиритной серы. Поэтому можно утверждать, что источник поступления серы – сульфат фотохимического происхождения – оставался неизменным и основным на протяжении всего процесса рудоотложения с участием сульфат редуцирующих бактерий.

Что касается высокой изменчивости величин $\delta^{34}\text{S}$ в пиритной сере из конкреции 1, то она может ассоциироваться с изменениями состояния окружающей среды во время жизнедеятельности бактерий. Величина изотопного фракционирования $\delta^{34}\text{S}$ при бактериальной сульфат редукции обусловлена не только биохимическими процессами, протекающими в клетках бактерий (сульфатное дыхание), но в значительной степени зависит от факторов окружающей среды. Если количество сульфата, доступного для бактерий, становится ограниченным в водах мирового океана, или же локально в поровых и придонных водах за счёт высокой скорости бактериальной сульфатредукции, то это неизбежно скажется на изотопном составе $\delta^{34}\text{S}$ пиритной серы, которая покажет постепенное закономерное обогащение тяжёлым изотопом ^{34}S по мере истощения сульфат-иона в морской воде. Однако, явно выраженной подобной закономерности в

изменении величин $\delta^{34}\text{S}$ в пиритной сере из конкреции не наблюдается. Здесь, напротив, обнаружены нерегулярные колебания изотопного состава $\delta^{34}\text{S}$ по мере роста конкреции, что не согласуется с характером изменения изотопного состава сульфидной серы при восстановлении сульфата в условиях закрытой системы (Виноградов, 1980). Это даёт основание считать, что пиритная сера формировалась в открытой относительно сульфата системе, где микробальное фракционирование изотопов серы могло дополнительно контролироваться такими факторами окружающей среды, как доступность органического субстрата для бактерий, окислительно-восстановительное состояние и концентрация сульфата в морской среде (Canfield, 2001; Leavitt et al., 2013; Lang et al., 2020).

Необходимо подчеркнуть, что сам факт выявления в архейских породах Карельского кратона больших вариаций $\delta^{34}\text{S}$ в сочетании с изотопными аномалиями серы заслуживает особого внимания, так как обнаружение изотопных свидетельств, дошедших до наших дней, о вовлечении серы в биогенные процессы на ранних этапах развития Земли является само по себе редким событием. Действительно, после выхода упомянутой выше публикации Шена с соавторами в 2001 г. (Shen et al., 2001) о находке микроскопических пиритов, обеднённых ^{34}S изотопом серы, в литературе появились лишь единичные сообщения о сильно ^{34}S -обеднённых пиритах, обнаруженных в архейских породах Австралии (Philippot et al., 2007; Ueno et al., 2008; Shen et al., 2009; Wacey et al., 2011), Южной Африки (Roerdink et al., 2013; Nabhan et al., 2020), Индии (Muller et al., 2017), Северной Америки (Kring et al., 2020) и Бразилии (Zhelezinskaia et al., 2014), которым было приписано биогенное происхождение. В этой связи новые факты, свидетельствующие об участии сульфат редуцирующих бактерий в процессах образования пиритной серы в древних породах Карельского кратона, вносят вклад в развитие представлений о биогеохимических циклах серы в архее и о роли микробальных процессов в этих циклах. По мере выявления всё новых и новых изотопных данных, указывающих на бактериальное восстановление сульфата в архейском океане, становится ясно, что представление о бактериальной деятельности, как о несущественном факторе круговорота серы в архее (Strauss, 2003), лишается своего основного довода – отсутствие существенных вариаций $\delta^{34}\text{S}$ и значительного обеднения ^{34}S изотопом серы в сульфидах древних пород.

Итак, результаты исследования мультиизотопного состава серы, проведённого на локальном уровне в рудопроявлении Золотые пороги, предоставили свидетельства в пользу существования бактериальной сульфат редукции в архее. Активность сульфатредуцирующих бактерий установлена по характеру изменения изотопных отношений $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ в пиритной сере, которые демонстрируют большое

фракционирование $\delta^{34}\text{S} > 20\text{‰}$, а также отрицательные значения изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$. Может показаться, что вышеприведённое утверждение не стыкуется с результатами изучения изотопного состава серы в другой конкреции – зонированной конкреции 3 на том же месторождении (образец С-604 в таблице 5.1), так как эта конкреция, в противоположность конкрециям 1 и 2, демонстрирует относительно узкий диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ от -3.3‰ до $+3.1\text{‰}$ по мере формирования пиритной серы. На рисунке 5.5 проиллюстрированы изотопные профили величин $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в конкреции 3.

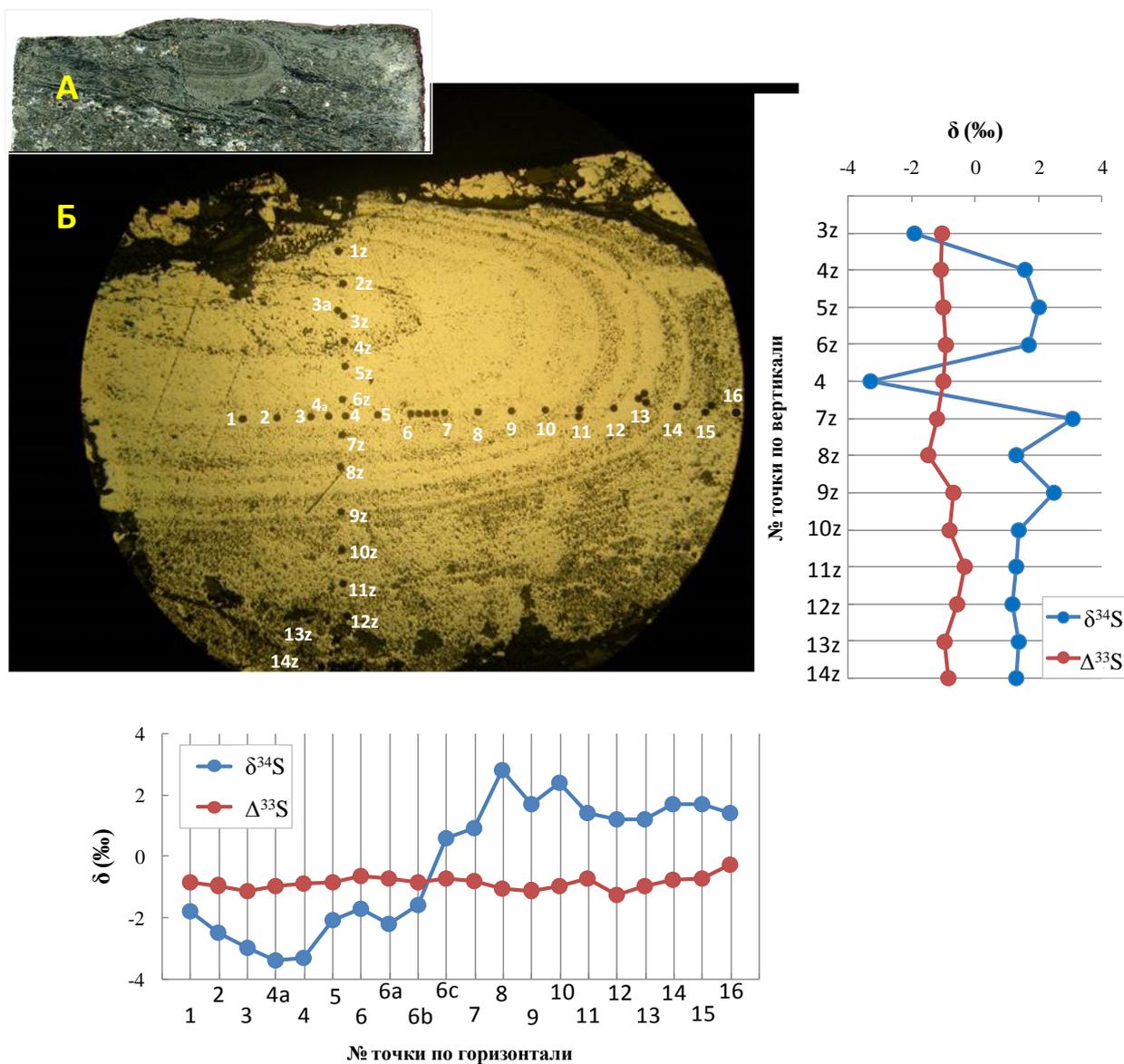


Рисунок 5.5 – (А) Фото конкреции 3 из рудопоявления Золотые пороги. (Б) Конкреция 3 (полированный аншлиф, отраженный свет), где чёрными точками обозначены места лазерной абляции для определения изотопного состава серы. Нумерация точек такая же, как в таблице 5.1. На графиках справа и снизу показаны изотопные профили величин $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, по оси абсцисс отложены точки, нумерация которых соответствует нумерации точек на фото конкреции.

Из рисунка 5.5 видно, что изотопный состав пиритной серы мало изменяется по мере роста конкреции, максимальная магнитуа фракционирования между сульфидной и сульфатной серой составляет порядка 8‰, но чаще всего разница в значениях $\delta^{34}\text{S}$ не превышает 3‰. Несомненно, что высокая степень фракционирования изотопов серы ($\delta^{34}\text{S} > 20\text{‰}$) между сульфидной серой и серой исходных сульфатов является однозначным признаком бактериальной сульфат редуции, однако ни откуда не следует, что относительно небольшие различия в значениях $\delta^{34}\text{S}$ сульфидной с сульфатной серы служит признаком отсутствия процессов, протекающие по механизму бактериальной сульфат редуции. Узкий диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$, наблюдаемый в конкреции 3 не обязательно являет собой свидетельство отсутствия микробного цикла, поскольку магнитуа изотопного фракционирования, как уже обсуждалось выше, опосредовано связана с концентрацией сульфата в морской воде. При бактериальном восстановлении сульфата до H_2S в условиях с низким содержанием сульфатной серы, изотопный состав пиритной серы $\delta^{34}\text{S}$ будет отражать изотопный состав сульфата морской воды (Habicht, 2002). Поэтому небольшие различия между сульфидной и сульфатной серой, наблюдаемые в конкреции 3, ещё не исключают происхождение пиритной серы из сульфатов посредством их восстановления бактериями, но и не доказывают обратное. В данной ситуации, в отличие от конкреции 1, довольно затруднительно различить бактериальное и термохимическое происхождение пиритной серы, основываясь только лишь на изотопных данных $\delta^{34}\text{S}$, поскольку наблюдаемый диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ в конкреции 3 отвечает как бактериальному, так и термохимическому механизму сульфат редуции. Однако, этот вопрос можно решить, если принять во внимание не только значение величин $\delta^{34}\text{S}$, но и величину масс-независимого фракционирования изотопов серы $\Delta^{33}\text{S}$. В экспериментальных и теоретических работах было показано, что термохимическая сульфат редуция при определённых условиях может иметь результатом масс-независимое фракционирование изотопов серы, характеризующиеся положительными значениями изотопной аномалии серы в среднем $\Delta^{33}\text{S} \approx +1\text{‰}$ (Lasaga et al., 2008; Watanabe et al., 2009; Oduro et al., 2011a). Учитывая тот факт, что конкреция 3 имеет отрицательные значения изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$, то восстановление сульфатов по термохимическому механизму можно исключить из рассмотрения и считать бактериальную сульфат редуцию основным процессом при формировании пиритной серы.

Таким образом, результаты исследования вариаций $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ на локальном уровне в образцах пиритной серы рудопроявления Золотые пороги дают новые доказательства существования микробных процессов в архейском океане. Сульфат

морской воды, имеющий преимущественно отрицательные значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, являлся основным источником серы в процессах образования сульфидных конкреций. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ морского сульфата указывают на его происхождение, связанное с фотохимическими процессами в бескислородной архейской атмосфере.

Обсудим теперь изотопные характеристики сульфидной минерализации из следующего рудопроявления Лекса. Образцы сульфидов, изученные нами, характеризуются, в целом, широким диапазоном вариаций $\delta^{34}\text{S}$ от -10.2‰ до $+27.5\text{‰}$ и наличием изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, значения которой изменяются от -0.30‰ до $+2.64\text{‰}$ (см. таблицу 5.1). Факт обнаружения изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ говорит о том, что сера сульфидов рудопроявления Лекса, так же как и сера рассмотренных выше рудопроявлений Карельского кратона, заархивировала метку атмосферных фотохимических процессов, имеющих результатом масс-независимое фракционирование изотопов серы. Однако, изотопные аномалии серы в рудопроявлении Лекса имеют, по большей части, положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ в отличие от рудопроявлений Золотые пороги, Северо- и Центрально-Вожминское, где обнаружены отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ (см. рисунок 5.3). Это различие объясняется тем, что на Лекса происходили активные процессы, вовлекающие элементарную серу фотохимического происхождения в процесс образования сульфидной серы, в то время как на других рассматриваемых объектах в эти процессы был вовлечён, в основном, сульфат фотохимического происхождения. Согласно предыдущим экспериментальным и теоретическим работам (Farquhar et al., 2000a, 2001; Ono et al., 2003; Johnston, 2011; Whitehill, Ono, 2012; Ono, 2017) элементарная сера S^0 , формирование которой связано с фотохимией SO_2 в бескислородной архейской атмосфере, является носителем изотопной аномалии серы с положительными значениями $\Delta^{33}\text{S}$. Транспортировка изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ от элементарной к сульфидной сере происходит, очевидно, путём биогенного или абиогенного восстановления элементарной серы в реакциях диспропорционирования S^0 в водной среде (Ono et al., 2003; Johnston, 2011). Пирит, сера которого происходит из фотолитического S_8 , должен отличаться высокими положительными величинами $\Delta^{33}\text{S}$, унаследованными от атмосферного фотолитического S_8 .

Изотопные аномалии $\Delta^{33}\text{S}$, выявленные в пиритной сере рудопроявления Лекса, обнаруживают ряд важных закономерностей. Магнитуда изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ ассоциирует с типоморфными особенностями сульфидов. Наибольшие положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ (до $+2.64\text{‰}$) характерны для идиоморфных кристаллов. В отличие от кристаллов, для конкреций характерны маленькие, но достоверно отличимые от нуля

положительные и отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$, которые изменяются от -0.30‰ до $+0.44\text{‰}$. Показательны в этом отношении сульфидные проявления в образце С1-75 (см. таблицу 5.1), представляющие собой зональную конкрецию, обрамлённую идиоморфными кристаллами. Фото образца и его изотопные характеристики, полученные на локальном уровне, продемонстрированы на рисунке 5.6.

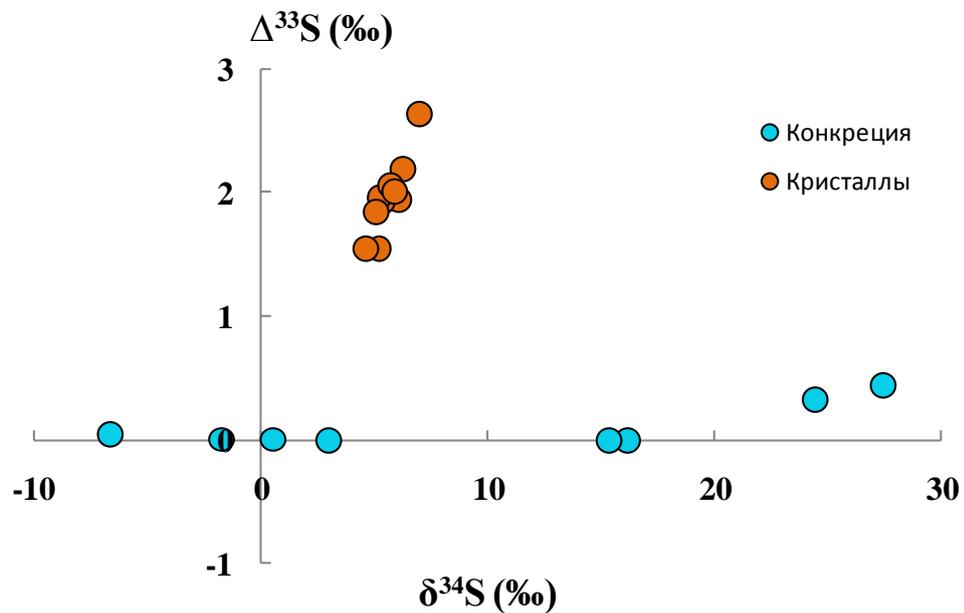
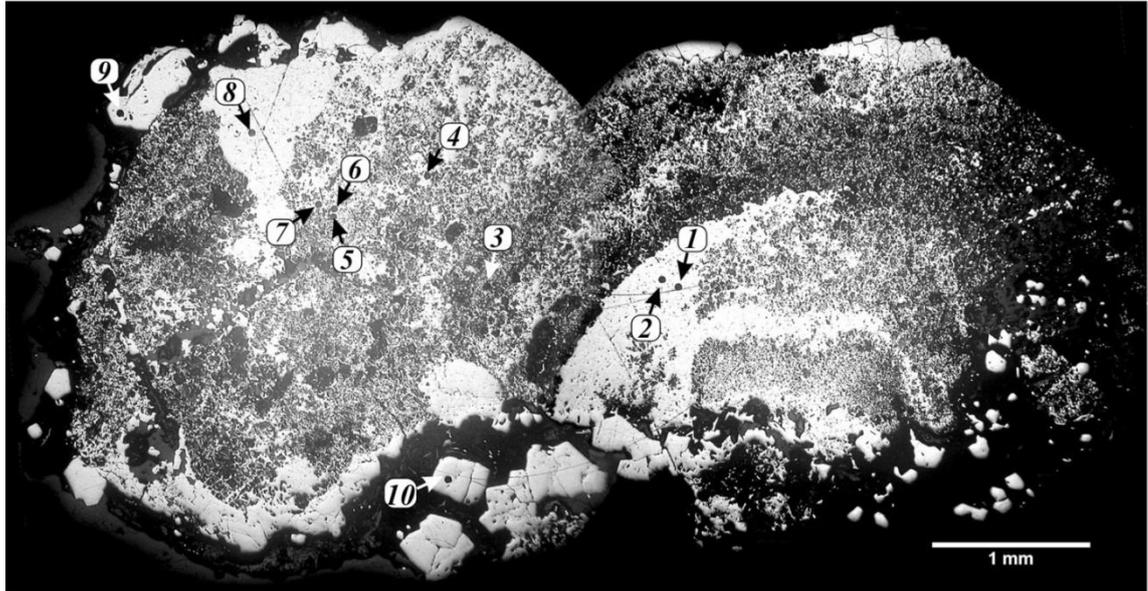


Рисунок 5.6 – Фото зональной сульфидной конкреции (полированный аншлиф, отраженный свет), образец С1-75 в таблице 5.1. Конкреция обрастает идиоморфными кристаллами пирита. Чёрными точками обозначены места для проведения локальных изотопных анализов серы. Нумерация точек соответствует нумерации изотопных анализов в таблице 5.1. На графике показаны значения изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ относительно изотопного состава серы $\delta^{34}\text{S}$, полученные в конкреции и идиоморфных кристаллах. Рисунок модифицирован из работы (Высоцкий и др., 2019а).

Как видно из графика на рисунке 5.6, сера конкреций и кристаллов обнаруживает резкое различие не только в величинах $\Delta^{33}\text{S}$, но и в значениях изотопного состава $\delta^{34}\text{S}$. Для кристаллов характерны положительные значения $\delta^{34}\text{S}$ в пределах от +4.6‰ до +7.0‰, а для конкреции характерны гораздо бóльшие изменения изотопного состава, включающие положительную и отрицательную области значений $\delta^{34}\text{S}$ (от -6.7‰ до +27.5‰).

Рассмотрим возможные причины наблюдаемых различий в изотопных характеристиках серы конкреций и кристаллов. Как уже обсуждалось выше, наличие масс-независимых изотопных эффектов серы ($\Delta^{33}\text{S} > 0\text{‰}$) в кристаллах даёт основание утверждать, что происхождение пиритной серы в этих образцах связано с вовлечением фотолитической элементарной серы в процессы рудоформирования. Сам механизм трансформации элементарной серы в сульфидную форму связан с реакцией диспропорционирования серы ($4\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}^+$) неорганическим путём или с участием бактерий (Thamdrup et al., 1993; Canfield, Raiswell, 1999). Какой именно механизм восстановления элементарной серы был реализован при формировании пиритной серы идиоморфных кристаллов? Известно, что оба процесса неорганического и бактериального диспропорционирования S^0 не вызывают масс-независимых изотопных эффектов, эти процессы сопровождаются обычным масс-зависимым фракционированием изотопов, но магнитуда фракционирования $\delta^{34}\text{S}$ у них разная (Johnston, 2005; Johnston et al., 2007; Shen et al., 2009). Незначительный изотопный эффект $\delta^{34}\text{S}$, не превышающий 2‰, может быть признаком неорганического восстановления элементарной серы S^0 (Smith, 2000; Surkov et al., 2012). Бактериальное восстановление S^0 ассоциирует с более широким диапазоном изотопного фракционирования ~ 4–7‰ (Canfield et al., 1998; Habicht et al., 1998; Böttcher et al., 2001; Johnston, 2005; Böttcher et al., 2005). На основании этой систематики становится ясно, что пиритная сера в образцах идиоморфных кристаллов имеет признаки микробиальных процессов, так как изотопные вариации $\delta^{34}\text{S}$, наблюдаемые в кристаллах – более 4‰, удовлетворяют диапазону фракционирования изотопов серы в реакциях восстановления S^0 по бактериальному механизму. Таким образом, два фактора – восстановление фотолитической элементарной серы S^0 и участие микроорганизмов в этих процессах – определяют, в основном, изотопную специфику серы ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$) в идиоморфных кристаллах.

Вывод об участии микроорганизмов справедлив не только по отношению к процессам образования пиритной серы в идиоморфных кристаллах, но и по отношению к пиритной сере из конкреций. Об этом свидетельствует значительное изотопное фракционирование серы в процессе формирования конкреций ($\delta^{34}\text{S}$ от -6.7‰ до +27.5‰), которое, как уже осуждалось выше, может быть следствием только микробиальных

процессов. Судя по наличию изотопных аномалий серы $\Delta^{33}\text{S}$, имеющих как отрицательные, так и положительные значения в конкрециях, микробные процессы ассоциируются с бактериями, восстанавливающие сульфат, а также с бактериями, восстанавливающие элементарную серу. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S} \approx -0.3\text{‰}$ (таблица 5.1, конкреция из образца C1-75) указывают на происхождение пиритной серы из фотолитического сульфата путём его восстановления бактериями, а положительные значения $+0.1 \leq \Delta^{33}\text{S} \leq +0.4\text{‰}$ (таблица 5.1, конкреции из того же образца C1-75) указывают на бактериальное восстановление фотолитической элементарной серы S^0 . Имеющиеся изотопные данные позволяют прийти к заключению, что в процессы образования сульфидных конкреций должна была вовлекаться сера, по крайней мере, из двух источников: из сульфата с изотопной аномалией $\Delta^{33}\text{S} < 0\text{‰}$ и из элементарной серы с $\Delta^{33}\text{S} > 0\text{‰}$. В таком случае можно объяснить и тот факт, что в конкрециях, кроме положительных и отрицательных величин $\Delta^{33}\text{S}$, наблюдаются нулевые значения $\Delta^{33}\text{S}$, то есть отсутствие изотопных аномалий. Объяснение тому самое простое и логичное – смешение в различных пропорциях сульфидной серы с противоположными знаками $\Delta^{33}\text{S}$ имеет результатом «стирание» изотопной аномалии серы в ходе образования конкреций. Можно предложить альтернативное объяснение нулевых значений $\Delta^{33}\text{S}$, например, за счёт разбавления изотопной метки $\Delta^{33}\text{S}$ при смешении сульфата фотохимического происхождения с сульфатом, не связанного с фотохимией SO_2 в архейской атмосфере, а значит имеющего $\Delta^{33}\text{S} = 0\text{‰}$. Такой сценарий возможен, но маловероятен, поскольку принято считать, что доминирующим источником сульфата в архейском океане являлся аэрозоль серной кислоты, поступающий из атмосферы в океан (Walker, Brimblecombe, 1985; Farquhar et al., 2000a, 2001; Ono et al., 2003).

Из всего вышесказанного в отношении процессов образования пиритной серы в конкрециях и кристаллах рудопроявления Лекса следует, что для этих процессов более характерен бактериальный механизм, чем неорганический хемогенный механизм трансформации серы в сульфидную форму. Биогенное происхождение является общей характеристикой для сульфидных конкреций и кристаллов. Причиной наблюдаемых различий в изотопных характеристиках серы ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$) для конкреций и кристаллов является поступление серы из разных источников. При формировании конкреций происходило вовлечение как сульфатной (SO_4^{2-}), так и элементарной (S^0) форм серы фотохимического происхождения в микробные процессы. При формировании кристаллов элементарная сера S^0 явилась доминантным источником серы, трансформация которой в сульфидную форму происходило так же при участии бактерий.

На активную бактериальную деятельность, кроме изотопных свидетельств, указывают находки фоссилизированных микроорганизмов, впервые обнаруженных в мезоархейских породах Карельского кратона. На рисунке 5.7 представлены сульфидные оболочки сферической формы, цепочки каналов и трубок, которые морфологически отличаются от признаков абиотических изменений и, поэтому, интерпретируются как следы окаменелых микроорганизмов (Schidlowski, 1965; Wacey et al., 2011). Критерии для оценки биогенности микроструктур обобщены в работах (Brasier et al., 2005; Lepot, 2020).

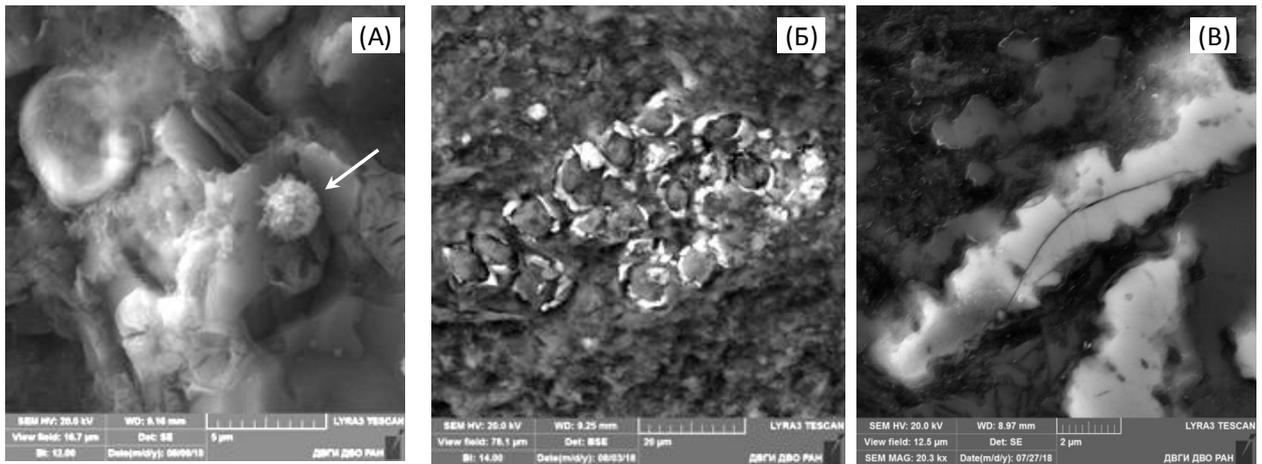


Рисунок 5.7 – Пиритовые микроструктуры. (А) – кокоид (указан стрелкой) с неровной шероховатой поверхностью и игольчатыми выступами. (Б) – скопление фрагментов пиритизированных сфероидов в хлорит-серицит-кварцевом цементе вмещающего углеродистого сланца. (С) – увеличенный фрагмент пиритизированной трубки. Рисунок из работы (Высоцкий и др., 2019а).

По данным микроанализа, кокоиды имеют преимущественно кремнистый состав и морфологически аналогичны кокоидам, описанным в работе (Астафьева и др., 2011). Сфероиды выполнены внутри силикатными минералами (кварцем, хлоритом, мусковитом или их смесью). Трубки, длиной до 20 мм, представляют собой замещенные пирит-марказитом нити (волокна). Подобные пиритовые микроструктуры были обнаружены в вулканогенных месторождениях массивных сульфидов возрастом ~3.2 млрд. лет и были интерпретированы как пиритизированные окаменелости микроорганизмов, которые могли обитать в придонной части морского бассейна (Rasmussen, Buick, 2000). В последующих исследованиях была выявлена схожесть этих пиритизированных окаменелостей с пиритизированными палеопротерозойскими микрофоссилиями *Gunflintia* (Wacey et al., 2014).

Подведём общий итог изотопных исследований серы ($\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$) на локальном уровне в сульфидах стратиформных рудопоявлениях Центрально-Вожминское, Северо-

Вожминское, Золотые Пороги и Лекса, расположенных в пределах Карельского кратона.

Во-первых, сульфидная минерализация, локализованная в пределах Карельской гранит-зеленокаменной области, характеризуется масс-независимым фракционированием изотопов серы. Это означает, что доминирующим источником серы для сульфидной минерализации была сера, отражающая процессы фотохимической диссоциации вулканогенного SO_2 под воздействием УФ-излучения в бескислородной атмосфере. Сульфатная сера фотохимического происхождения, поступавшая из атмосферы в океан, служила основным источником серы в процессах образования сульфидов в рудопроявлениях Центрально-Вожминское, Северо-Вожминское и Золотые Пороги. Свидетельством тому явились заархивированные в сульфидах изотопные аномалии серы, характеризующиеся отрицательными значениями $\Delta^{33}\text{S}$ ($-0.17\text{‰} \leq \Delta^{33}\text{S} \leq -1.24\text{‰}$). Характерной особенностью сульфидов рудопроявления Лекса является вовлечение как сульфатной, так и элементарной серы фотохимического происхождения в процессы образования сульфидной серы. О смешении серы, поступающей из двух разных источников, говорят наблюдаемые в сульфидах величины $\Delta^{33}\text{S}$, лежащие в области отрицательных и положительных значений ($-0.30\text{‰} \leq \Delta^{33}\text{S} \leq +2.64\text{‰}$).

Исходя из результатов исследования изотопных отношений серы $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ в комплексе с изотопными отношениям $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах Карельского кратона сделан следующий важный вывод. Процессы бактериального восстановления элементарной серы и сульфатной серы, содержащейся в морской воде, являлись основными процессами, определяющими рудообразование на исследуемых объектах. Это даёт новые аргументы в пользу развития представлений о существовании бактериальной активности в архейском океане и вовлечении серы в биогенный круговорот.

Изучение масс-независимых и масс-зависимых изотопных эффектов серы в комплексе позволяет идентифицировать атмосферные, гидросферные и биологические процессы в общем круговороте серы в архее.

5.1.2 Мультиизотопные характеристики серы ($\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$) рудопоявлений Кольской гранулит-гнейсовой области

Геологическое положение. В центральной части Кольского полуострова на границе Кольской и Беломорской провинций Фенноскандинавского щита расположены раннепротерозойские базит-гипербазитовые расслоенные интрузии - Мончегорская (Мончеплутон) и Мончетундровская (рисунок 5.8).

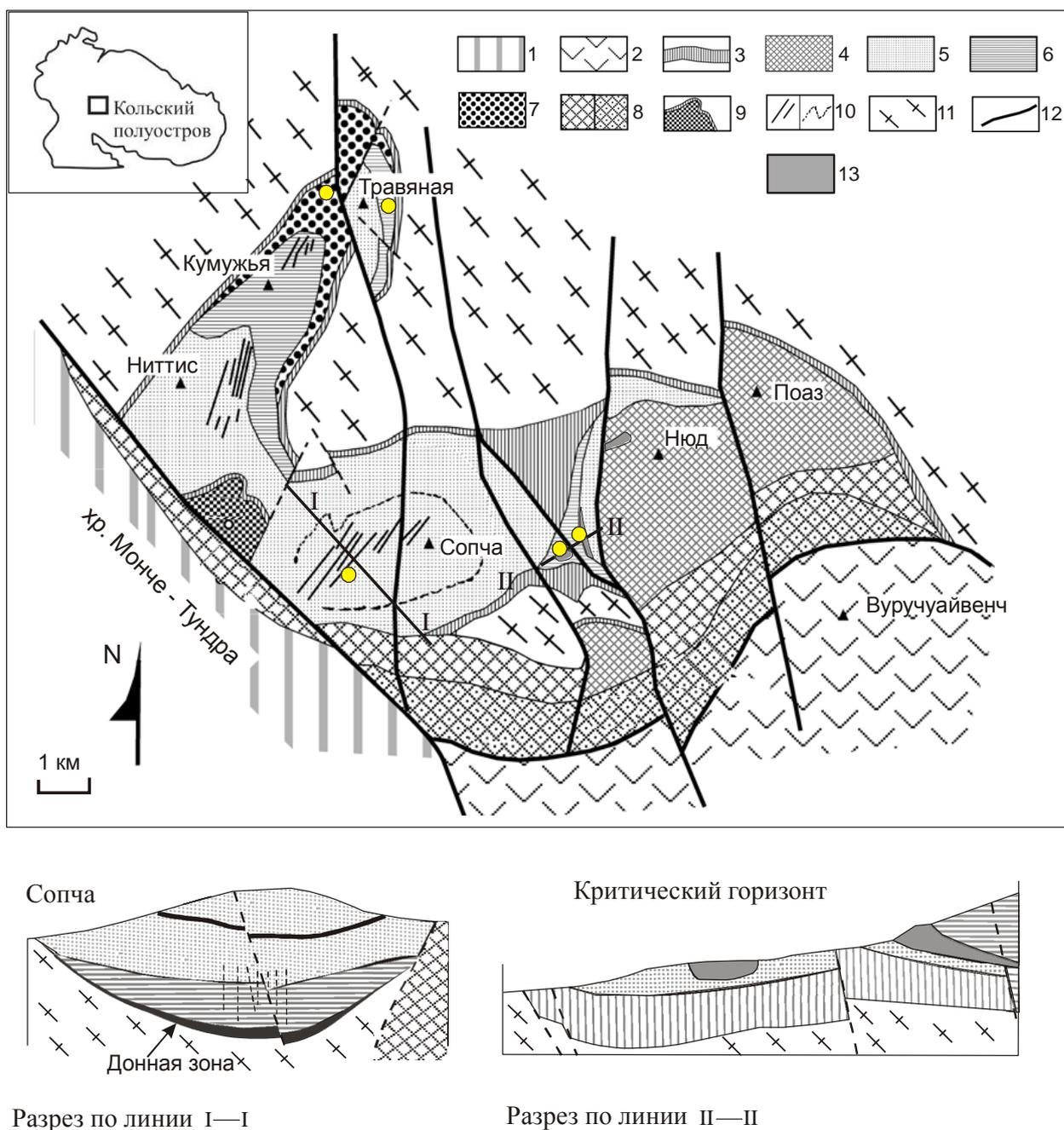


Рисунок 5.8 – Схематическая геологическая карта Мончегорского плутона.

1 – габбро-нориты и габбронорит-анортозиты Мончетундровского массива; 2 – вулканогенно-осадочные комплексы Имандра-Варзугской структуры; 3–9 – образования Мончегорского плутона: 3 – Краевая быстроохлажденная зона, 4 – Норитовая зона ((Pl + Орх ± Срх)-кумуляты), 5 – Пироксенитовая зона (Орх-кумуляты), 6 – Перидотитовая зона (переслаивание Орх-, (Орх + Ol ± Cht)- и (Ol + Chr)-кумулятов), 7 – нижняя часть этой зоны ((Ol + Chr)-кумуляты), 8 – метаморфизованные породы южного обрамления Мончегорского плутона; 9 – линза дунитов с габброидной оторочкой, 10 – сульфидное Cu-Ni-(ЭПГ)-оруденение; 11 – образования архейской рамы плутона (кристаллические сланцы кольской серии и эндербиты); 12 – тектонические нарушения; 13 – породы «Критического горизонта». Жёлтые точки маркируют места отбора проб. Рисунок модифицирован из работ (Шарков, Чистяков, 2014; Чашин и др., 2016).

Эти крупные самостоятельные интрузивные тела схожи по своей внутренней структуре и составу (Елисеев и др., 1973; Шарков, 2006; Шарков, Чистяков, 2014; Гроховская и др., 2003), но различаются по своим возрастным характеристикам. Геохронологические исследования Мончеплутона показывают, что возраст этого массива отвечает временному интервалу 2508–2493 млн лет (Рундквист и др., 2014; Расслоенные..., 2004; Баянова, 2004; Amelin et al., 1995; Balashov et al., 1993; Чашин и др., 2016). Геохронологические данные по Мончетундровскому массиву могут свидетельствовать о более длительном становлении этого массива в интервале 2501–2453 млн лет (Расслоенные..., 2004; Баянова, 2004; Митрофанов и др., 1993; Нерович и др., 2009; Баянова и др., 2010).

Обе интрузии Мончегорского комплекса являются рудоносными, уникальными по своим запасам объектами, в пределах которых установлены разнообразные типы оруденений: сульфидные Cu-Ni-Fe и ЭПГ оруденения, хромовые и титановые руды (Sharkov, Chistyakov, 2012). Наиболее перспективным является Мончегорский плутон, где сравнительно недавно были обнаружены месторождения со значительными ресурсами металлов платиновой группы (Гроховская и др., 2003; Припачкин, Рундквист, 2008; Рундквист, Припачкин, 2009; Пахалко, 2014).

Геологическое строение Мончегорского плутона представлено на рисунке 5.8. Мончеплутон, общая площадь выходов на поверхность которого составляет около 65 км², имеет в плане V-образную форму, образованную двумя протяжёнными ветвями. Его субмеридиональная ветвь имеет в длину около 7 км и приходится на три горные вершины – Ниттис, Кумужья и Травяная (НКТ). Другая ветвь – субширотная, длиной ~9 км отмечена горами Сопчуайвенч, Ньюдуайвенч и Поазуайвенч (СНП). На юго-востоке Мончеплутон контактирует с метаморфизованным вулканогенно-осадочным комплексом Имандра-Варзугской рифтогенной структуры. На юго-западе Мончеплутон прилегает к Мончетундровскому массиву, который представляет собой восточную часть массива Главного хребта (массивы Монче-, Чуна, и Волчьих тундр).

Обе ветви Мончеплутона имеют в разрезе мульдообразную форму. Согласно модельным представлениям (Расслоенные ..., 2004), формирование субмеридиальной ветви, сложенной массивами Ниттис – Кумужья – Травяная, связано с начальным этапом внедрения магматического расплава и его продвижения по каналу в северном направлении. Затем, по мере заполнения этого канала, движение магмы изменило своё направление и продолжилось на северо-восток, что имело результатом формирование массивов Сопча-Нюд-Поаз.

В вертикальном разрезе Мончеплутона снизу вверх (Козлов, 1973) проявлена типичная для расслоенных интрузий закономерная смена состава пород: от

ультраосновных к основным. Вдоль нижней части разреза Мончеплутона явных признаков, позволяющих выделить зону закалки, не наблюдается, однако, вдоль контакта с вмещающими породами проявлена зона, породы которой обогащены литофильными компонентами (придонная зона на рисунке 5.8) вследствие контаминации вещества подстилающих пород (Расслоенные ..., 2004). В пределах расслоенной серии пород, образующих массив Нюд, выделяются слои, представленные закономерным чередованием мезо- и меланократовых норитов, плагиоортопироксенитов, габброноритов, гарцбургитов, микроноритов, микрогабброноритов, смятых в сложные складки (рисунок 5.8). Эти образования получили название «Критический горизонт». Здесь содержатся ксенолиты пироксен-плагиоклазовых и высокоглиноземистых роговиков, имеющих следы плавления. Они рассматриваются как ксенолиты архейских кордиеритовых гнейсов из подошвы интрузива (Шарков, 2006). Горизонт обнажается на западном и юго-западном склонах горы Нюд, в пределах которого находятся месторождения сульфидных руд Терраса и Нюд-II (рисунок 5.8). О происхождении «критического горизонта» существуют разные предположения. По одному из них, он представляет собой сохранившиеся фрагменты кровли магматической камеры (Козлов, 1973). Согласно другому предположению – это дополнительное внедрение расплава норитового состава в интрузивную камеру (Шарков, 1982; 2006).

Мончеплутон после своего становления практически не претерпел существенных изменений за исключением его южной части (предгорья Вуручайвенч, участки Восточно-Мончетундровский и Южной Сопчи), где наложенный метаморфизм отвечает условиям зеленосланцевой фации.

Оруденение Мончегорского плутона к настоящему времени хорошо изучено. На основании геологических, петрологических, геохимических и изотопных исследований, доказано, что происхождение оруденения, представленное сульфидной Cu-Ni-ЭПГ-минерализацией в практически неизменённых частях Мончегорского массива, генетически связано с магматическими породами, распределение сульфидного оруденения соотносится со строением плутона, сера сульфидов имеет мантийный источник (Гриненко и др., 1967; Расслоенные ..., 2004; Гроховская и др., 2009; Sharkov, Chistyakov, 2012; Шарков, Чистяков, 2014).

Опираясь на выводы, полученные в вышеупомянутых исследованиях, логично ожидать, что сульфидные руды Мончеплутона должны характеризоваться отсутствием масс-независимого фракционирования изотопов серы, так как мантийная сера не ассоциируется с источником изотопных аномалий. Поэтому крупный палеопротерозойский расслоенный Мончегорский интрузив может представлять интерес

как потенциальный архив ювенильной изотопно нефракционированной (то есть величина изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} \approx 0 \text{ ‰}$) серы. Нами были проведены изотопные исследования на некоторых объектах Мончегорского интрузивного комплекса, чтобы на новом уровне изотопной идентификации источников серы, включающем определение соотношений малораспространённых изотопов, установить происхождение серы в сульфидных рудах и охарактеризовать соответствующие процессы геохимического цикла серы в архейское время (Высоцкий и др., 2017). Были изучены образцы, содержащие сульфидную Cu-Ni-минерализацию Мончеплутона из Донной зоны массивов НКТ и Сопча, из «Критического горизонта» массива Нюд, а так же образцы из Волчетундровского массива Главного хребта (рисунок 5.8).

Сульфидное Cu-Ni-оруденение, установленное в Донной (см. рисунок 5.8) зоне массива, представляет сингенетический тип минерализации, возникший при кристаллизационной дифференциации исходного расплава и, следовательно, является первично-магматическим (Шарков, Чистяков, 2014). Такое оруденение распространено по всей Донной зоне в виде прожилковой и гнездовой вкрапленности. Интерес к Донной зоне обусловлен её пограничным положением с архейскими породами, хотя, как уже указывалось выше, она отделена от архейских пород зоной кварцсодержащих норитов и габброноритов.

Сульфидное Cu-Ni-оруденение «Критического горизонта» является преимущественно вкрапленным, прожилково-вкрапленным и гнездовым. Образцы сульфидов были взяты из месторождений Террасы и Нюд-II, которые расположены среди меланократовых норитов. Интерес к сульфидным рудам из «Критического горизонта» вызван его чужеродностью в составе закономерно расслоенной серии пород Мончеплутона.

Для сравнительного анализа изотопных характеристик были изучены образцы Cu-Ni руд массива Волчетундровский, который слагает среднюю часть массива Главного хребта. По изотопно-геохронологическим данным возраст Волчетундровского массива 2407–2473 млн лет (Чашин и др., 2012; Митрофанов 1993). Имеющиеся образцы отобраны из рудопроявления «Никелевый ручей».

Изотопный анализ серы сульфидов выполнен с применением локального метода, описанного в главе 2. Список анализируемых образцов и полученные изотопные данные приведены в таблице 5.2 и проиллюстрированы на рисунке 5.9.

Таблица 5.2 Изотопный состав серы $\delta^{34}\text{S}$ и магнитуа изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ в пиритной сере из образцов Мончегорского массива (Высоцкий и др., 2017).

Образец	Порода	Ассоциация рудных минералов	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)
Мончегорский плутон. Донная залежь массива НКТ				
Скв. 835, гл. 251.9 м	Кр/з. оливинсодержащий меланократовый габбронорит с вкр. сульфидов.	Po-Pn-Csp-Py-Ilm	0.78	-0.19
Скв. 846, гл. 261.3 м	Кр/з. оливинсодержащий плагиоорто-пироксенит с вкр. сульфидов	Po-Pn-Csp-Py-Ilm	-0.04	-0.17
Скв. 1057, гл. 504.8 м	М/з. габбронорит с Otz и Vt с вкр. сульфидов	Po-Pn-Csp-Py-Ilm-Mt	-0.87	-0.20
Скв. 1057, гл. 506.8 м	Ср/з. габбронорит с Vt и густой вкр. сульфидов, амфиболизир.	Po-Pn-Csp-Spl	-0.24	-0.10
Скв. 910, гл. 96.6 м	Ср/з. мезократ. габбронорит с ед. вкр. сульфидов интенсивно амфиболизир.	Po-Pn-Csp-Py-Sf	-0.72	-0.14
Скв. 910, гл. 97.9 м	М/з. окварцованная полевошпатовая порода с ед. вкр. сульфидов.	Po-Pn-Csp-Py-Mo	0.89	-0.26
Мончегорский плутон. Донная залежь массива Сопча				
Скв. 791, гл. 1141.5 м	Кр/з. меланократовый норит с ед. мелкой вкр. сульфидов.	Po-Py-Csp-Mg-Ilm	0.35	-0.12
Мончегорский плутон. «Критический» горизонт массива Нюд-Поаз (м-ие Нюд-II)				
Н-8	Гнездовая (шлировая) руда с вкл. Pl, Орх, Vt.	Po-Pn-Mgt-Csp	0.37	-0.20
Н-9	Гнездовая руда в м/з габбронорите.	Po-Pn-Csp-Mgt	0.04	-0.18
Мончегорский плутон. «Критический» горизонт массива Нюд-Поаз (м-ие Терраса)				
Н-19	Вкрапленно-гнезд. руда в м/з Орх-Pl роговике.	Po-Pn-Mgt-Csp	-1.08	-0.20
Н-20	Гнездовая (шлировая) руда в лейкократ. норите.	Po-Csp-Pn	-1.17	-0.19
Волчетундровский массив. Рудопроявление Никелевый ручей				
ВТ-2	Брекчиевидная руда в бластомилоните по Qtz-Орх диориту.	Po-Pn-Csp	-0.57	-0.18
ВТ-3	Диорит лейкократ. с ед. мелкой вкр. сульфидов	Pu-Po-Pn-Csp-Ilm	-0.03	-0.10
ВТ-4	М/з. мезократ. Qtz-Орх диорит с мелкой вкр. сульфидов.	Po-Py-Pn-Csp-Ilm-Mo	-0.92	-0.16
ВТ-6	Вкр.-гнезд. руда в Grt-Pl-Орх бластомилоните по диориту.	Po-Py-Pn-Ilm-Mo	-0.47	-0.13
ВТ-10	Брекчиевидная руда в бластомилоните с вкл. Grt, Pl,	Pu-Pn- Po-Csp-Mo	-0.56	-0.14

	Орх, Qtz.			
BT-14	Qtz-Grт-Орх бластомилонит по диориту с вкр. сульфидов.	Po-Py-Ilm	-0.01	-0.17

Орх – ортопироксен, Pl- плагиоклаз, Qtz – кварц, Grт – гранат, Crd – кордиерит, Bt – биотит, Spl – шпинель, Po – пирротин, Pn – пентландит, Ccp – халькопирит, Mgt – магнетит, Ilm – ильменит, Py – пирит.

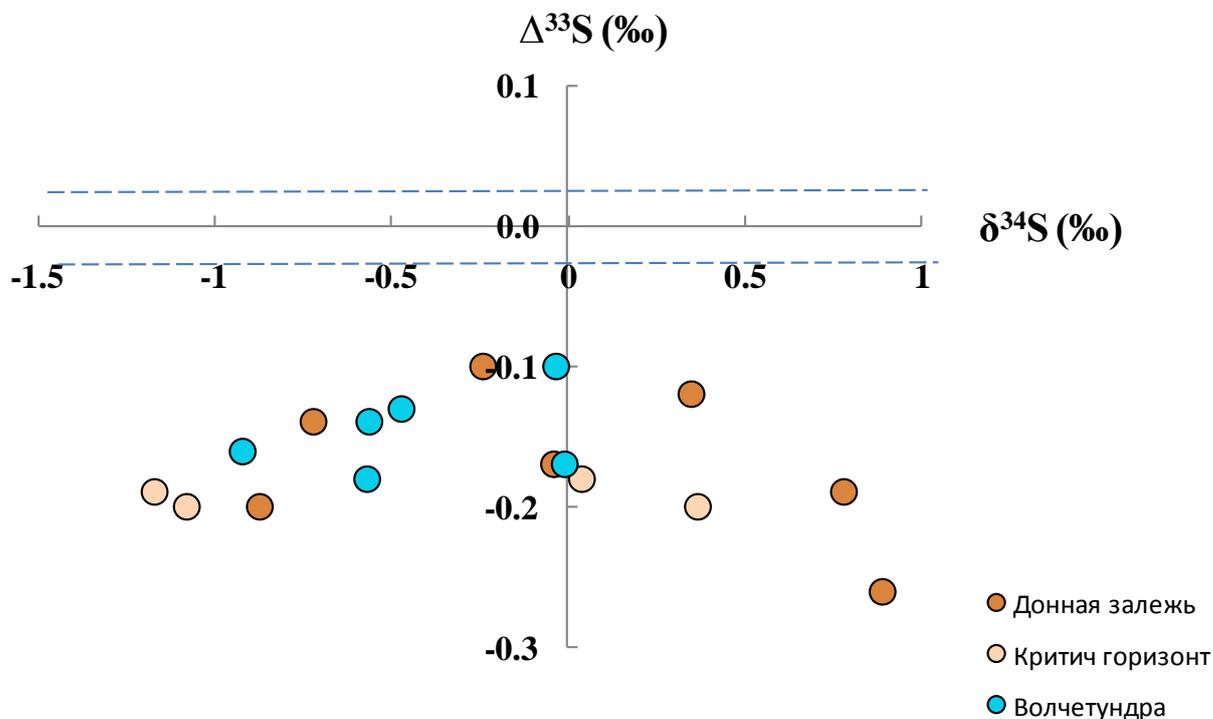


Рисунок 5.9 – Данные изотопного состава серы $\delta^{34}\text{S}$ и магнитуды изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ в пиритной сере из руд Мончегорского и Волчетундровского массивов. Штрипунктирной линией ограничена область значений $\Delta^{33}\text{S} \approx 0 \pm 0.3\text{‰}$, характерная для магматогенной серы (Farquhar et al., 2002; Ono et al., 2003; Ueno et al., 2008; Labidi et al., 2014).

Как видно из рисунка 5.9, изотопный состав пиритной серы $\delta^{34}\text{S}$ в образцах из Мончегорского (Донная залежь, «Критический горизонт») и Мончетундровского (Волчетундра) массивов, в общем, укладывается в узкий диапазон значений от -1.17 до $+0.89\text{‰}$. Полученные изотопные данные находятся в области значений $\delta^{34}\text{S}$, которые ранее были установлены в рудах Мончегорского комплекса. По данным Л.Н. Гриненко (Гриненко и др., 1967) значения $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах жильных и вкрапленных Fe-Ni руд Мончеплутона варьируют от $+0.2$ до $+1.6\text{‰}$. Согласно Т.Л. Гроховской (Гроховская и др., 2009) значения $\delta^{34}\text{S}$ от $+1.06$ до $+2.29\text{‰}$ отмечаются в Cu-Ni рудах Мончегорского плутона и близкий диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ от $+0.97$ до $+2.29\text{‰}$ определён для малосульфидных ЭПГ руд из массивов Мончетундра, Южная Сопча и Вуручайвенч. В

работе (Bekker et al., 2016), сообщается о вариациях $\delta^{34}\text{S}$ от -0.30 до $+1.14\%$ для сульфидных руд из массивов НКТ и СНП Мончеплутона и от -0.64 до $+1.94\%$ для вмещающих пород. Следует заметить, что в целом, диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$, установленный для сульфидных руд Мончеплутона, весьма схож с диапазоном значений $\delta^{34}\text{S} \approx 0 \pm 2\%$ для серы мантийного происхождения (Chaussidon et al. 1987; Labidi et al., 2012, 2014).

Исследуемые в данной работе образцы пиритной серы характеризуются масс-независимым изотопным фракционированием (см. рисунок 5.9), так как установленные значения $\Delta^{33}\text{S}$ имеют значимое отклонение от нуля. Значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ варьируют в диапазоне от -0.10 до -0.26% , что явно выходит за рамки мантийного диапазона значений $\Delta^{33}\text{S}$, ограниченного пределами $0.00 \pm 0.03\%$ (Farquhar et al., 2002; Ono et al., 2003; Ueno et al., 2008; Labidi et al., 2014). Это означает, что исследуемая сульфидная минерализация Мончеплутона и массива Мончетундра заархивировали серу, прошедшую фотохимический цикл преобразований в архейской бескислородной атмосфере. Данный факт даёт основание утверждать, что сера, вовлечённая в процессы рудообразования, имела не только мантийную природу своего происхождения (Игнатьев и др., 2016; Высоцкий и др., 2017). Этот вывод согласуется с результатами исследования мультиизотопного состава серы ($\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$), выполненного в работе Беккера с соавт. (Bekker et al., 2016), где авторы сообщают о наличии масс-независимых изотопных эффектов серы в Ni-Cu-ЭПГ рудах Мончегорского комплекса. По их данным, величина изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ имеет отрицательные значения, варьирующие в диапазоне от -0.06 до -0.21% , что полностью совпадает с полученными нами результатами.

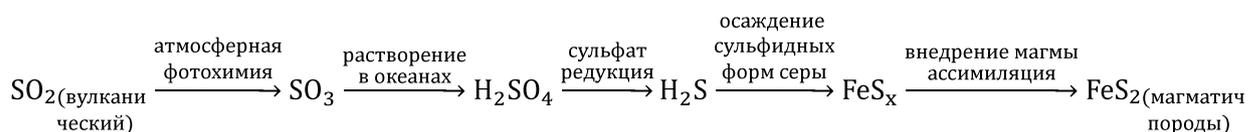
О наличии серы фотолитического происхождения в крупных расслоенных интрузивах, а также в коматиитах и сульфидных включениях архейских алмазов уже сообщалось ранее в ряде работ. Так, в интрузивных массивах Бушвельдского комплекса (ЮАР) были выявлены изотопные аномалии серы, характеризующиеся положительными значениями $\Delta^{33}\text{S}$ вплоть до $+0.7\%$ (Penniston-Dorland et al. 2008; 2012; Sharman et al. 2013). В коматиитах и толеитах из формаций Комати и Велтевреден (Барбертонская гранит-зеленокаменная область) обнаружены отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ от -0.09 до -0.50% , явно выходящие за рамки диапазона мантийной серы (Montinaro et al., 2015; Montinaro, Strauss, 2016). Исследования сульфидных включений в архейских алмазах из кимберлитовой трубки Орапа (восточная Ботсвана) и кимберлитовой трубки Джваненг (юго-восток Ботсваны) показали наличие изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ от -0.11 до $+0.61\%$ и от -0.5 до $+0.9\%$, соответственно (Farquhar et al., 2002; Thomassot et al., 2009).

Появление изотопной аномалии серы в коматиитах, равно как и в сульфидных включениях в алмазах, трудно объяснить не иначе как привнесом в глубокую мантию серы, прошедшей цикл фотохимических преобразований в атмосфере. Субдукция пород океанической коры и их осадочного чехла признана наиболее правдоподобным механизмом, в результате которого изотопно-аномальная сера фотолитического происхождения могла внедриться в глубокую мантию, неся с собой, соответственно, изотопную метку масс-независимого фракционирования (Farquhar et al., 2002; Thomassot et al., 2009).

В случае с расслоенными интрузивами наиболее вероятным механизмом, объясняющим присутствие в них изотопно-аномальной серы, является ассимиляция корового вещества исходными мантийными расплавами при их внедрении и продвижении к поверхности. Этим механизмом проще всего объяснить наличие изотопной аномалии серы, обнаруженной в сульфидных рудах массива Главного хребта и Мончеплутона. Изотопная аномалия серы была заимствована из архейских вмещающих пород, сера которых должна ассоциировать с фотохимическими процессами SO_2 , происходившими в бескислородной архейской атмосфере. В подтверждение такого положения свидетельствуют данные по изотопному составу серы, полученные для вмещающих пород в работе (Bekker et al., 2016). Согласно этим авторам, сульфиды из вмещающих пород Мончегорского интрузивного комплекса характеризуются отрицательными значениями изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ в диапазоне от -0.04 до -0.23% , что явно указывает на инкорпорирование атмосферной серы, подвергшейся трансформации в ходе фотохимических процессов в бескислородной архейской атмосфере.

Важно отметить, что исследуемые нами образцы сульфидной минерализации из Донной зоны массивов НКТ, Сопча, «Критического горизонта» и массива Волчетундра показывают сопоставимые между собой значения изотопной аномалии серы, в среднем $\Delta^{33}\text{S} \approx -0.17\%$ (рисунок 5.9). Это предполагает наличие общего источника поступления серы с меткой масс-независимого фракционирования при формировании руд указанных выше массивов. Таким источником, как и предполагалось, могли служить вмещающие архейские породы. Однако, исходным источником и первоначальным носителем изотопной аномалии серы являлась атмосферная сера, претерпевшая масс-независимое фракционирование в ходе фотохимических процессов диссоциации вулканогенного SO_2 под воздействием УФ-излучения. Как уже неоднократно отмечалось выше, фотохимическая диссоциация вулканогенного SO_2 приводит к образованию сульфатной серы, несущей отрицательную изотопную аномалию $\Delta^{33}\text{S}$, и образованию элементарной серы, несущей положительную аномалию $\Delta^{33}\text{S}$ (Ono et al., 2003). Следовательно,

отрицательные (от -0.10 до -0.26%) значения величин $\Delta^{33}\text{S}$, обнаруженные в сульфидных рудах Мончегорского комплекса и вмещающих породах, дают основание полагать, что их источником являлась по большей части фотолитическая сульфатная сера, чем элементарная сера. Сера сульфатов поступала из атмосферы в окружающую среду на поверхности Земли и включалась в биохимический цикл окислительно-восстановительных процессов с образованием сульфидных форм серы. Поскольку в этих перечисленных процессах имеет место исключительно масс-зависимое фракционирование изотопов серы, то образовавшийся сульфид сохраняет исходную величину изотопной аномалии, присущую своему атмосферному источнику. Первоначальная магнитуда изотопной аномалии может претерпеть серьёзные изменения, или быть вовсе «стёртой» в ходе последующих метаморфических и метасоматических процессов, за счёт разбавления серой, имеющей нулевые значения $\Delta^{33}\text{S}$. В связи с этим, сохранившиеся следы масс-независимого фракционирования в породах Мончегорского комплекса, несмотря на то обстоятельство, что масштабным метаморфическим преобразованиям были подвержены практически все архейские ассоциации, дают уникальную возможность проследить цепочку процессов, в которые была вовлечена сера прежде, чем заархивироваться в расслоенных интрузивах Мончегорского комплекса. Эту последовательность трансформации серы, в соответствии с проведённой интерпретацией изотопных данных, можно схематически представить следующим образом:



Эти процессы объясняют присутствие изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ в изученных сульфидах Мончегорского комплекса и однозначно указывают на существенную роль ассимиляции серы из осадочных пород в ходе развития магматических систем. К этому выводу невозможно было прийти, опираясь только **на изучении изотопных характеристик серы $\delta^{34}\text{S}$** , так как сульфиды архейских пород имеют, в основном, узкий диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$, схожий с мантийными значениями $\delta^{34}\text{S}$ (Ripley, 1999). Но, пожалуй, наиболее ценный вывод, имеющий первоочередное значение для данной диссертационной работы, следует из самого факта наличия изотопно-аномальной серы в Мончеплутоне. Метка масс-независимого фракционирования могла быть уничтожена вследствие метаморфических и тектонических процессов, но она сохранилась и была привнесена в породы Мончеплутона. Сохранившиеся в таких условиях свидетельства

фотолитического происхождения серы делают правомерным заключение о том, что развитие фотохимических атмосферных процессов и продуцирование в них изотопно-аномальной серы – это не локальное явление ограниченной области, пространственно совмещённой с Мончеплутоном. Интенсивное вовлечение серы в круговорот фотохимических и биогенных процессов имело региональный масштаб. Это положение подтверждается недавними находками изотопных аномалий серы $\Delta^{33}\text{S}$ от -0.43 до -0.29% (Warke et al., 2020) в осадочно-вулканогенных толщах сейдореченской и полисарской свит Имандра-Варзугской структуры, выделенной в пределах раннепротерозойского осадочно-вулканогенного пояса Печенга-Имандра-Варзуга.

В предыдущем параграфе данной главы было показано, что для сульфидной минерализации, проявленной в стратиформных месторождениях Карельской гранит-зеленокаменной области (Карельский кратон), характерно присутствие серы, прошедшей через стадию фотохимических трансформаций в бескислородной архейской атмосфере. С учётом этих фактов и фактов обнаружения изотопных аномалий серы в породах Кольской гранулит-гнейсовой области (Кольский кратон) становится ясно, что интенсивный атмосферный фотохимический цикл серы был установлен на значительной части Фенноскандинавского щита. На основании изотопных данных можно уверенно утверждать, что фотохимия SO_2 в архейской атмосфере являла собой общий опосредованный источник серы, которая в последующем была вовлечена в круговорот окислительно-восстановительных процессов и фиксировалась в виде сульфидов в породах и рудах исследуемых объектов. Сохранившиеся изотопные аномалии серы, преимущественно с отрицательными значениями $\Delta^{33}\text{S}$, являются веским аргументом для признания активной роли сульфат-восстанавливающих бактерий в этих процессах. Появление изотопной аномалии серы в сульфидных рудах Мончеплутона выявляет значимую роль вмещающих архейских пород как источника серы, участвующей в магматических процессах образования исследуемых месторождений с сульфидной минерализацией.

Итак, новые факты, установленные при изучении изотопных отношений серы $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах различных геологических образований Кольского и Карельского кратонов, дают представление о процессах поступления серы с аномально изотопным составом в осадочные породы, как о явлении, имевшего масштабный характер. Это, по сути, есть признание существования фотохимического цикла серы, достаточно интенсивного по своим проявлениям и масштабного по территориальному охвату, чтобы быть зафиксированным в изотопном составе серы сульфидов из различных месторождений Фенноскандинавского щита. Являясь архивом масс-независимо

фракционированной серы, Фенноскандинавский щит предоставляет новый аргумент и фактическую основу для доказательства того, что процессы фотохимической трансформации серы в бескислородной атмосфере имели планетарное значение. В совокупности с данными о присутствии изотопных аномалий серы в древнейших породах Канадского, Австралийского и Центрально-Африканского щитов можно с более полной определённой говорить, что такой феномен, как генерирование изотопно-аномальной серы в земных условиях – это не просто событие, обусловленное случайным стечением обстоятельств, это – явление, получившее в архейскую эру весьма широкое распространение в планетарном масштабе. Все эти факты не оставляют сомнений, что геохимический цикл серы претерпел глобальные изменения с тех пор как свободный молекулярный кислород появился в атмосфере и её фотохимические свойства изменились.

5.2. Колчеданные рудопоявления в архейских породах Сибирского кратона

В предыдущих разделах данной главы было показано, что изотопные аномалии серы, заархивированные в породах Фенноскандинавского щита, открыли возможность, с одной стороны, идентифицировать происхождение серы в осадочных и магматических породах, а, с другой стороны, дали возможность судить о геохимическом цикле серы в архее и предоставили новые факты, позволяющие признать наличие масс-независимо фракционированной серы в древнейших породах Земли широко распространённым явлением – не исключено, что планетарного масштаба. В текущем разделе приведены результаты подобных исследований для архейских пород фундамента Сибирского кратона, которые, как ожидалось, заархивировали условия окружающей среды посредством масс-независимого характера фракционирования изотопов серы. Конкретно, были проведены изотопные исследования колчеданного рудопоявления в пределах архей-раннепротерозойского Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона. Он расположен на юго-западной окраине кратона и структурно представлен крупными блоками – Иркутный, Китойский, Онотский и Булунский, разделёнными системами разломов (рисунок 5.10). Иркутный и Китойский блоки по своим характеристикам являются гранулит-гнейсовыми, а Онотский и Булунский – гранит-зеленокаменными (Туркина и др., 2008; Rosen et al., 1994).

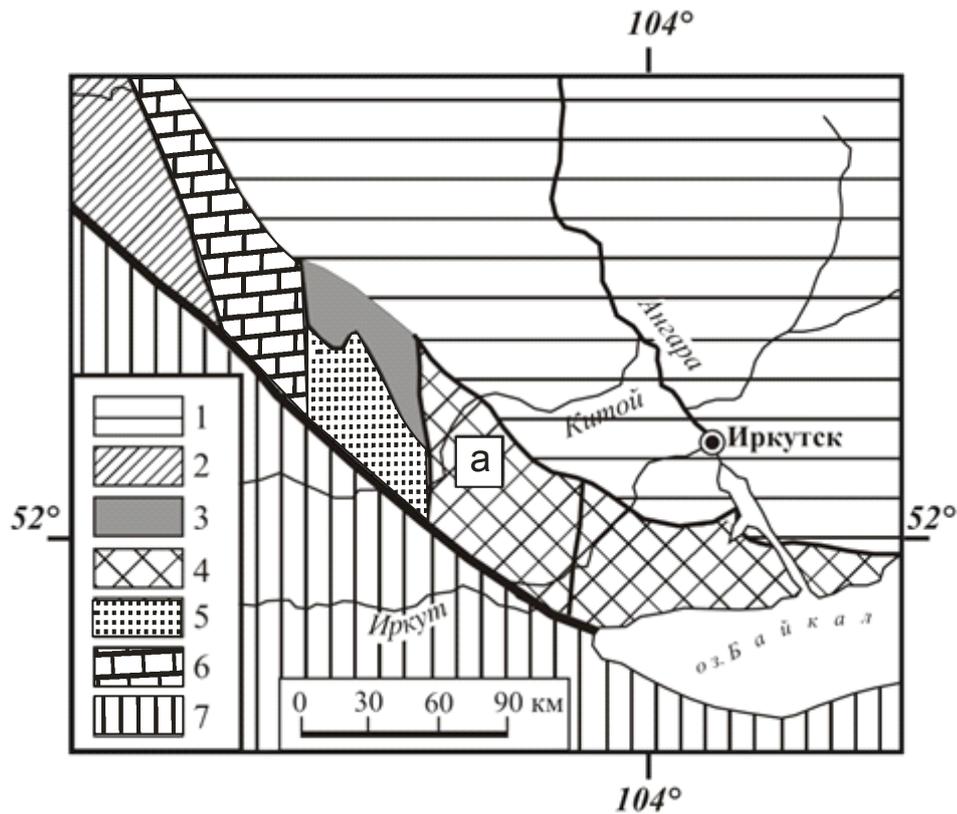


Рисунок 5.10 – Схема геологического строения Шарьжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона. 1 – осадочный чехол Сибирской платформы; 2 – раннепротерозойские породы Урикско-Ийского грабена; 3–6 – архейские породы Шарьжалгайского выступа: 3 – Онотский гранит-зеленокаменный блок, 4 – Иркутский гранулит-гнейсовый блок, 5 – Китойский гранулит-гнейсовый блок, 6 – Булунский гранит-зеленокаменный блок; 7 – террейны Центрально-Азиатского складчатого пояса; а – район исследований изотопного состава серы в сульфидах черемшанской свиты шарьжалгайского гранулитового комплекса. Рисунок модифицирован из работы (Высоцкий и др., 2019б).

Проблемам, касающимся строения выступа, состава слагающих пород и металлогении уделялось большое внимание (Розен, 2003; Семинский и др., 2003; Левицкий, 2005; Туркина и др., 2008, 2019; Ножкин, 2009; Мельников, 2011; Урманцева и др., 2012), равно как и вопросам геохронологии Шарьжалгайского выступа (Бибилова и др., 1982, 2006; Левицкий и др., 2004, 2010; Гладкочуб и др., 2005; Сальникова и др., 2007; Gladkochub et al., 2009; Туркина, 2010; Туркина и др., 2009а,б, 2014а,б).

Особый интерес для диссертанта представляют вопросы, связанные с геохимией изотопов серы и, конкретно, с явлениями масс-независимого изотопного фракционирования серы.

Материалом для изотопных исследований явились сульфиды, отобранные из керна пяти поисково-картировочных скважин (глубиной до 500 м), пробуренных в конце 80-х –

начале 90-х годов прошлого столетия в северо-восточной части Иркутского блока (рисунок 5.10). Как уже отмечалось, блок сложен магматическими и осадочными породами, метаморфизованными в условиях гранулитовой фации с наложенным регрессивным метаморфизмом амфиболитовой фации. Породы Иркутского блока принадлежат шарыжалгайскому комплексу, в вертикальном разрезе подразделённого на три свиты (снизу вверх): жидойскую, зогинскую и черемшанскую (Петрова, Левицкий, 1984). Породы черемшанской толщи, откуда были отобраны пробы на изотопные исследования, представлены метаосадочными биотитовыми, амфибол-биотитовыми, гранат-биотитовыми, гранат-кордиерит-биотитовыми гнейсами. Протолиты метаосадочных пород были сформированы в мезоархее ~3.0 млрд.лет (Туркина и др., 2010; Turkina et al., 2013; Высоцкий и др., 2020). В черемшанской толще слабо развито сульфидное оруденение, проявленное в виде рассеянной вкрапленности, скоплений, гнезд и тонких прожилков, представленных, в основном, пиритом и пирротином. Первичное сульфидное оруденение подвергалось различным преобразованиям в результате процессов метаморфизма. Типичная структура сульфидных руд продемонстрирована на рисунке 5.11.

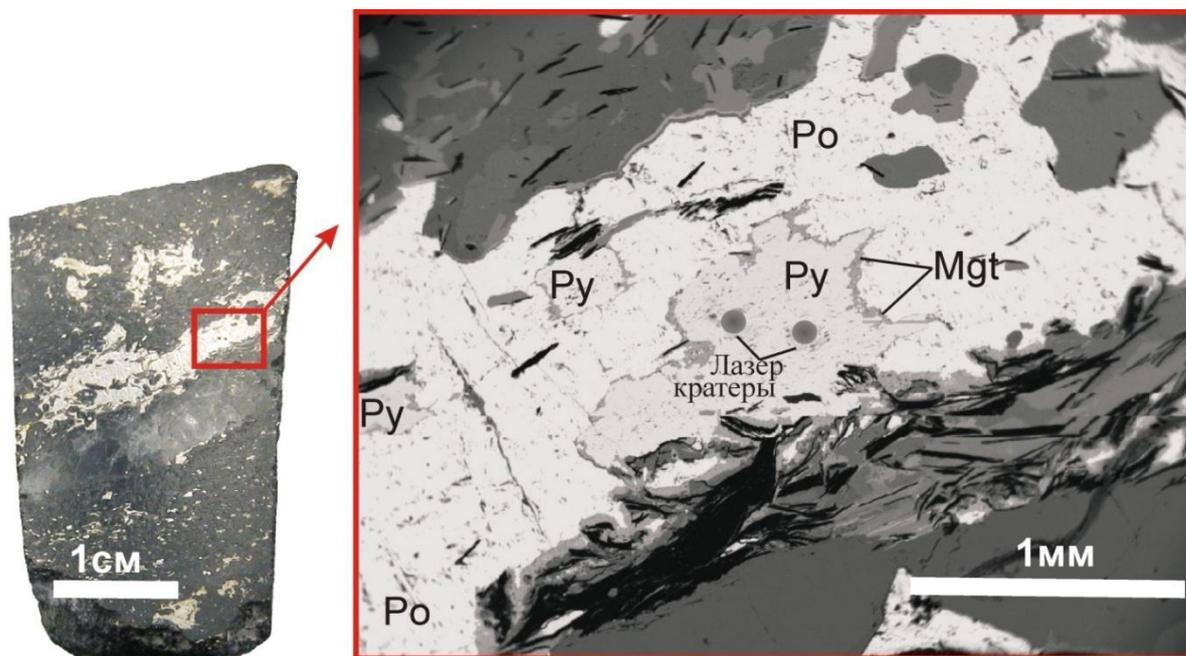


Рисунок 5.11 – Структура и минеральный состав образца № X10/5Д- 2 из керна скважины № 27. Слева – фрагмент керна, где в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе присутствует жильная, гнездово-вкрапленная и мелковкрапленная сульфидная минерализация. Справа – увеличенный участок, выделенный красным квадратом. В прожилке, сложенном пирротинном, содержатся включения пирита, окаймленные магнетитом. В одном из включений пирита отмечены кратеры от лазерной абляции для локального изотопного анализа серы.

Обращает на себя внимание тот факт, что пирротиновый прожилок содержит включения пирита неправильной формы, у которого на контакте с пирротином прослеживается магнетитовая каёмка. Включения пирита представляют собой реликты первичной рудной минерализации, образовавшейся до проявления метаморфизма гранулитовой фации (Высоцкий и др., 2019б). Эти находки определяют дополнительный интерес к изучению изотопных эффектов серы в сульфидах черемшанской толщи, поскольку предоставляют уникальную возможность сопоставить характеристики изотопных масс-независимых эффектов серы в первичных и переотложенных сульфидах.

Обсудим результаты измерения изотопного состава серы в сульфидах из пород черемшанской толщи, приведённые в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Изотопные данные для сульфидов из пород черемшанской толщи (по Высоцкий и др., 2019б с добавлениями)

№ скважины	Глубина (м)	№ образца	Тип породы	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)
1	2	3					
№ 7	30-32	X1/9	Порода пироксен-плагноклазовая с вкрапленной сульфидной минерализацией (апокарбонатная, ультраметаморфического этапа; Pl, Срх, Cal, Gr, Bt, Ep, Po, Chl)	Po	3.66	1.61	
				»	3.77	1.52	
	36	X1/12	Переслаивание кварцитов с гранат-биотитовыми кварцитогнейсами с редкой вкрапленностью сульфидов (Qz, Gr, Bt, Po)	»	4.03	2.01	-2.12
				»	3.97	1.93	-1.90
				»	4.01	1.98	-1.86
				»	3.84	1.95	-2.01
				»	3.91	1.98	-2.06
	38	X1/15	Плагногнейс биотит-кордиеритовый (Pl, Qz, Crd, Bt, Kfs, Po, Py, Gr)	Py	4.90	1.76	
				Po	3.59	1.75	
	42	X1/16	Плагногнейс биотит-кордиеритовый с силлиманитом (Pl, Qz, Sil, Crd, Bi, Po, Py, Gr)	Py	3.89	2.41	
	59	X1/28	Гнейс гиперстеновый с вкрапленностью сульфидов (Orx, Pl, Qz, Срх, Bt, Po, Gr)	»	4.92	2.21	-3.01
				»	5.01	2.23	-3.03
				»	4.97	1.95	-2.27
»				5.18	2.12	-2.78	
79	X1/31б	Плагногнейс гиперстеновый с редкой вкрапленностью сульфидов (Срх, Pl, Qz, Bt, Po, Gr)	»	3.69	1.24		
			»	3.79	1.22		
			»	3.40	1.23		
157	X1/35	Плагногнейс дупироксеновый с редкой вкрапленностью сульфидов (Срх, Орх, Pl, Qz, Bt, Po, Gr, Chl)	»	1.97	0.51		
162	90—181	Скарн пироксеновый геденбергитовый (Срх, Bt, Pl, Hbl, Act, Cal,	Сср	2.50	2.00		
			Po	2.60	1.99		

			Py, Po, Ccp)	»	2.40	1.95	
	177	X1/37	Плаггиогнейс кордиеритовый с редкой вкрапленностью сульфидов (Pl, Oz, Crd, Bt, Kfs, Po, Py, Gr)	Py Po	4.80 3.85	2.64 2.70	
	177.5	X1/386	Плаггиогнейс биотит-кордиеритовый (Pl, Qz, Kfs, Crd, Sil, Bt, Po, Gr)	»	4.49	2.67	
	178.5	90—183	Сульфидные породы (убогие руды) в мелко-зернистых гнейсах (Po, Py, Gr, Pl, Qz, Kfs, Crd)	Po Py Po	3.30 4.70 3.50	0.58 0.57 0.66	
	179.3	X1/40	Плаггиогнейс графит-пирротин-кордиеритовый с вкрапленной сульфидной минерализацией (Pl, Qz, Kfs, Sil, Crd, Bt, Po, Gr)	Py Po	5.55 4.11	2.70 2.66	
№ 11	167	X11/3	Плаггиогнейс двупироксеновый с вкрапленной сульфидной минерализацией (Pl, Qz, Cpx, Орх, Bt, Hbl, Gr, Po, Py)	Py	3.41	3.43	-2.44
				»	3.60	3.43	-2.38
				»	3.36	3.44	-2.51
				»	3.22	3.31	-2.53
				»	3.20	3.16	-2.55
				Po	3.29	3.50	
				»	2.13	3.43	
				»	2.58	3.44	
				»	2.18	3.49	
				»	2.05	3.49	
205	X11/7a	Плаггиогнейс двупироксеновый с редкой вкрапленностью сульфидов измененный (Pl, Qz, Орх, Cpx, Bt, Po, Gr, Chl, Ms)	»	2.49	1.56		
			»	1.73	1.44		
			»	1.82	1.40		
№ 12	87.3-95.6	X6/1	Кальцифир пироксеновый (апокарбонатный, ультраметаморфического этапа; Cpx, Qz, Pl, Kfs, Gr, Py)	Py	4.87	1.05	
				»	4.95	1.05	
	308.5	90—88	Пирротиновые породы (сплошные руды) в биотит-кордиеритовом плаггиогнейсе	Py	2.86	-1.51	1.25
				»	2.9	-1.52	1.51
				»	2.83	-1.51	1.29
				»	2.79	-1.53	1.12
				»	2.82	-1.54	1.51
				Po	3.55	-1.40	
				»	3.41	-1.39	
				»	3.21	-1.52	
»	3.27	-1.46					
»	1.18	-1.49					
»	2.94	-1.45					
312.5	90—90_1	Мономинеральные пирротиновые породы (сплошные руды) в биотит-кордиеритовом плаггиогнейсе	»	3.93	1.15		
			»	3.88	1.16		
313.6	90—91	Мономинеральные пирротиновые породы (гнездовые руды) в биотит-кордиеритовом плаггиогнейсе	Ccp	3.75	1.20		
			Po	4.56	1.05		
314	90—92	Мономинеральные пирротиновые породы (гнездовые руды) в биотит-кордиеритовом плаггиогнейсе	»	4.33	1.09		
			»	3.82	1.50		
				»	3.84	1.49	

	505	X14a	Кальцифир пироксеновый (апокарбонатный ультраметаморфического этапа; Cal, Cpx, Hbl, Act, Ttn, Qz, Gr, Po)	» »	2.81 2.91	0.37 0.32	
	505	X14б	Порода плагиоклаз-пироксеновая интенсивно амфиболизированная с редким пирротином (апокарбонатная, ультраметаморфического этапа; Cpx, Hbl, Act, Pl, Kfs, Qz, Ttn, Po)	»	0.76	-0.15	
№ 13	52	X5/2a	Порода пироксен-плагиоклазовая (апогнейсовая, ультраметаморфического этапа; Pl, Opx, Kfs, Bt, Ms, Po, Gr)	Po	1.55	0.75	
				»	1.19	0.67	
№ 27	51	X10/2	Порода шпинель-пироксен-флогопитовая (апогнейсовая, с реликтовыми минералами ультраметаморфического (Opx, Spl, Pl, Po, Gr, Ap) и постультраметаморфического (Phl, Chl, Ms) этапов)	Po	5.52	1.22	
				» »	5.52 5.50	1.26 1.02	
108-112	X10/4	Плагиогнейс биотит кордиеритовый с вкрапленностью пирротина (Pl, Qz, Kfs, Crd, Bt, Po, Gr, Srp)	»	4.66	2.62		
			»	4.25	2.65		
116-120	X10/5в	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый измененный интенсивно мигматизированный с мирмекитами, редкой вкрапленностью Po и наложенной биотитизацией (Pl, Qz, Kfs, Crd, Bt, Po, Gr)	»	6.29	0.00		
			»	5.45	0.01		
			»	5.21	-0.03		
			»	5.31	0.01		
116-120	X10/5А-1	Прожилково-вкрапленные сульфидные породы (руды) в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе (Pl, Bt, Crd, Kfs, Po, Gr)	»	3.29	2.41		
			»	2.56	2.41		
	X10/5Б-3	Плагиогнейс биотит кордиеритовый с вкрапленностью сульфидов (Pl, Qz, Bt, Crd, Kfs, Po, Gr)	»	2.87	2.49		
			»	2.77	2.49		
	X10/5В-2	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый с вкрапленностью сульфидов (Pl, Qz, Bt, Crd, Po, Gr)	»	2.71	2.62		
	X10/5Г-1	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый с вкрапленностью сульфидов (Pl, Qz, Bt, Crd, Kfs, Py, Gr)	Py	3.39	2.68		
			»	3.11	2.56		
	X10/5Д-2	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый с вкрапленностью сульфидов (Pl, Qz, Bt, Crd, Kfs, Py, Gr)	»	3.37	2.42		
			»	3.14	2.48		
	X10/5Ж-3	Прожилково-вкрапленные сульфидные породы (руды) в биотит-кордиеритовом плагиогнейсе (Py, Pl, Bt, Crd, Kfs)	»	3.46	2.30		
			»	3.31	2.37		
			»	3.31	2.39		
			»	3.40	2.41		
120	X10/6	Плагиогнейс биотит-кордиеритовый мигматизированный с графитом и равномерной вкрапленностью мелких зерен сульфидов (Pl, Qz, Po, Crd, Kfs, Gr, Sil, Bt)	Po	5.58	2.69		
			»	5.41	2.73		
			»	5.27	2.48		
			»	5.2	2.75		
			»	5.1	2.53		
			»	4.25	2.64		
			»	4.33	2.67		

Сульфидная сера обнаруживает следующие характерные особенности. Во-первых, изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$ довольно однороден на всей площади опробования и по глубине скважин; среднее значение $\delta^{34}\text{S} \approx +3.6\text{‰}$, общий диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ от 0.7‰ до 6.3‰ при этом бóльшая часть $\delta^{34}\text{S}$ сосредоточена в диапазоне от 2.5‰ до 5.0‰ (рисунок 5.12).

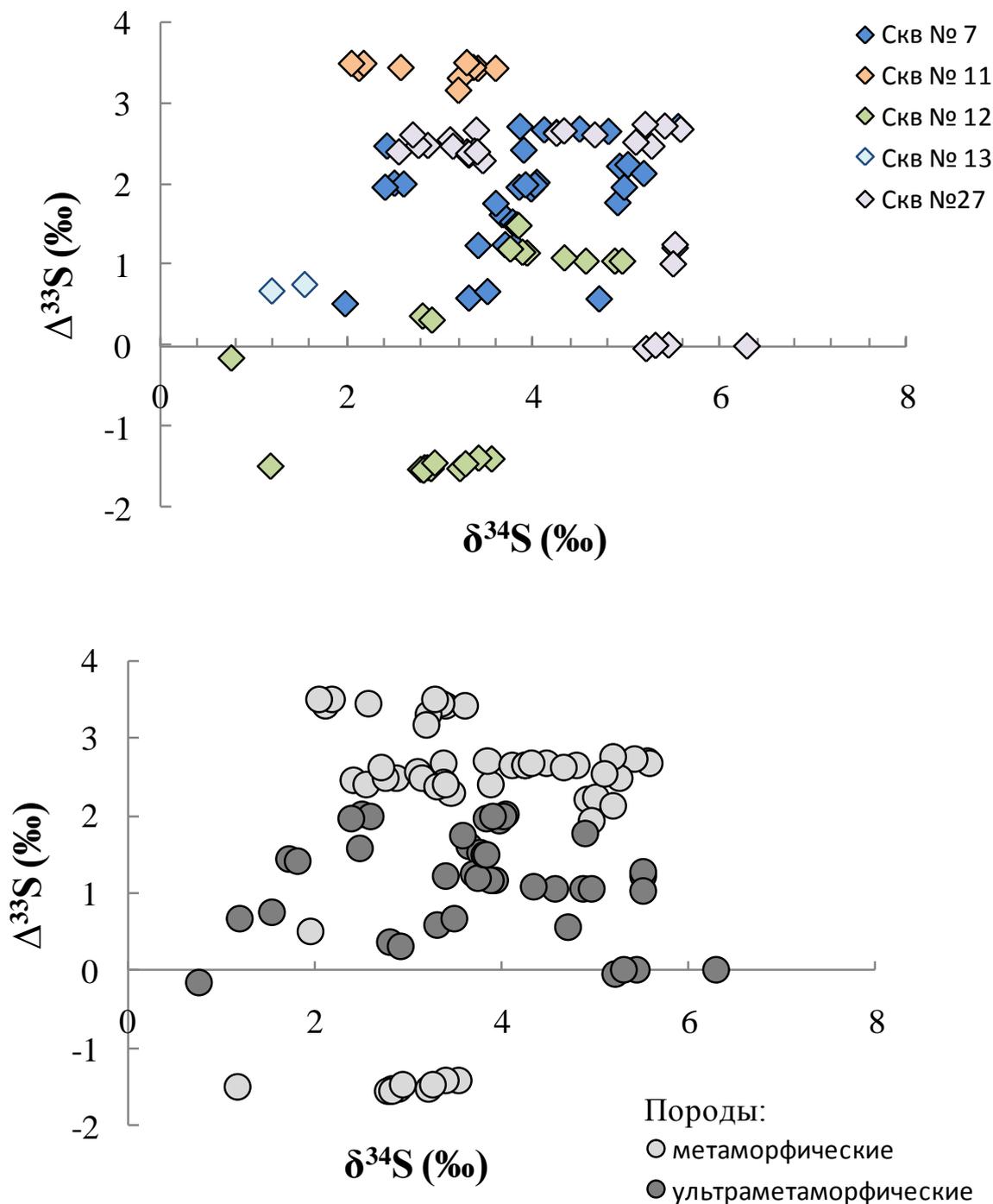


Рисунок 5.12 – $\delta^{34}\text{S}$ и магнитуа изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфидах из пород Иркутского блока Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирской платформы. Изотопные данные из таблицы 5.3. На верхнем графике представлены данные с привязкой по отдельным скважинам. На нижнем графике данные сгруппированы с привязкой к типу пород, вмещающих сульфидную минерализацию.

Во-вторых, сульфидная сера обладает изотопной аномалией по сере-33 и -36. Установлено, что магнитуда $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ варьирует в пределах от -1.49‰ до $+3.50\text{‰}$ и от -3.03‰ до $+1.51\text{‰}$, соответственно (рисунки 5.12 и 5.13).

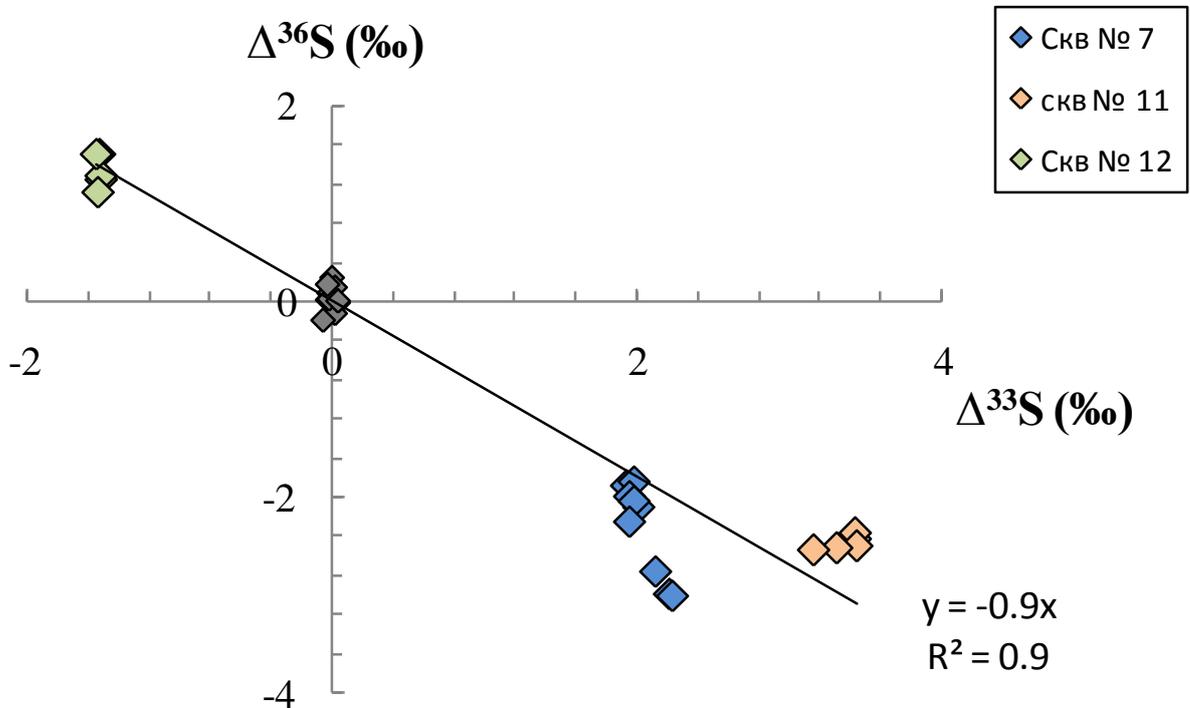


Рисунок 5.13 – График, демонстрирующий взаимоотношение между изотопными аномалиями серы $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в сульфидах из пород черемшанской толщи Иркутского блока Шарьжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона. Прямая линия визуализирует отрицательную корреляцию между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$, которая описывается линейным уравнением вида $\Delta^{36}\text{S} = -0.9\Delta^{33}\text{S}$. Зависимость построена по изотопным данным, полученным для сульфидной серы из скважин № 7, 11 и 12. На графике также продемонстрированы данные для сульфидов с обычным масс-зависимым соотношением изотопов серы, где $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} \approx 0\text{‰}$ (серые ромбы).

Область значений $\delta^{34}\text{S}$ ($+3.6 \pm 1.1\text{‰}$) в сульфидах анализируемых образцов вполне сопоставима с изотопными характеристиками мантийной серы, для которой область значений $\delta^{34}\text{S}$ определена в пределах от -6‰ до $+6\text{‰}$ (Ohmoto, 1972; Sakai et al., 1984; Ishihara, Sasaki, 1989; Labidi et al., 2012, 2015; Donoghue et al., 2014). Это означает, что сера сульфидов может иметь мантийное происхождение. Однако, мантийный источник серы не следует считать единственно возможным, поскольку образцы сульфидов, исследованные в данной работе, явно демонстрируют наличие масс-независимо фракционированной серы. Такая сера имеет иное происхождение, не связанное с мантийным источником. Как упоминалось ранее, сульфиды, имеющие ненулевые значения $\Delta^{33}\text{S}$, указывают на фотолитическое происхождение серы (Johnston, 2011). Положительные значения

изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, заархивированные в сульфидах черемшанской толщи, безусловно связаны с поступлением серы, прошедшей фотохимический цикл преобразований в бескислородной архейской атмосфере, и непосредственно свидетельствуют о вовлечении в рудообразующие процессы фотолитической элементарной серы, которой присущи положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$. Сульфиды, показывающие отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ (образцы из скважины № 12), сохранили следы участия фотолитической сульфатной серы, несущей отрицательные значения изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$.

Интересный результат, касающийся сохранности изотопных аномалий серы, получен при сравнении изотопного состава сульфидной серы из пород метаморфического, ультраметаморфического и постультраметаморфического этапов образования. Было обнаружено, что сульфиды с наибольшей положительной и отрицательной магнитудой $\Delta^{33}\text{S}$ отмечаются в породах метаморфического этапа (двупироксеновые плагиогнейсы, кордиеритовые гнейсы, кварцитогаейсы и кварциты). Здесь $+\Delta^{33}\text{S}$ значения аномалий лежат в диапазоне от $\sim +2.0\%$ до $+3.5\%$, а $-\Delta^{33}\text{S}$ значения аномалий фиксируются на уровне -1.5% (см. рисунок 5.12). В породах ультраметаморфического этапа (интенсивно мигматизированные сланцы и гнейсы, плагиоклазовые и калишпатовые мигматиты) сульфидная сера характеризуется значениями $\Delta^{33}\text{S}$ ниже, чем $+2.0\%$, а в самых поздних метасоматических породах это значение не превышает $+0.5\%$, то есть по мере преобразования пород магнитуда изотопной аномалии серы становится меньше.

Подобное поведение можно объяснить, если предположить, что в ходе преобразования пород происходило разбавление серы фотолитического происхождения серой мантийного происхождения. В результате магнитуда изотопной аномалии в большей или меньшей степени претерпевает изменения. Есть, однако, основания полагать, что в ходе метаморфизма поступление серы из дополнительных источников если и было, то в недостаточном количестве, чтобы заметно повлиять на магнитуду $\Delta^{33}\text{S}$. На это указывает близкое сходство величин $\Delta^{33}\text{S}$, найденные в реликтовом пирите ($\Delta^{33}\text{S} \approx 2.45 \pm 0.12\%$) и пирротине ($\Delta^{33}\text{S} \approx 2.53 \pm 0.10\%$), возникшем за счёт пирита в условиях гранулитового метаморфизма (Высоцкий и др., 2019б). Существенные изменения величин $\Delta^{33}\text{S}$, произошедшие на стадии ультраметаморфического этапа, могли быть вызваны процессами смешения серы с положительными и отрицательными величинами $\Delta^{33}\text{S}$. Но нельзя с полной уверенностью исключить привнос серы на этой стадии преобразования пород из дополнительных источников. Разделить эти два процесса (привнос и смешение) не представляется возможным, так как оба процесса, по сути, приводят к изменению магнитуды изотопных аномалий в одном направлении, т.е. её уменьшению. Тем не менее,

масс-независимые соотношения серы в породах черемшанской толщи могут быть полезны для выяснения структурно-вещественной корреляции метаморфогенных толщ региона (Высоцкий и др., 2019б).

Обсудим теперь данные по соотношению между значениями изотопных аномалий серы $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в сульфидах черемшанской толщи, представленных на рисунке 5.13. Установлена чёткая отрицательная корреляция значений $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$, которая хорошо аппроксимируется прямой линией с наклоном $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -0.9$. Такой наклон является типичным для изотопных трендов серы в осадочных породах возрастом до 2.4 млрд лет (Kaufman et al. 2007; Ono et al. 2009a; Zerkle et al. 2012). Вопросы о том, какие процессы и факторы в первую очередь определяли значение отношений $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, наблюдаемые в сульфидной сере, были решены непосредственно в данной работе на основе экспериментального моделирования фотохимии SO_2 в бескислородных условиях (глава 3). Во-первых, наблюдаемое соотношение $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в сульфидах черемшанской толщи, как и в других архейских породах, должно было явиться следствием процессов масс-независимого фракционирования изотопов серы в фотохимических реакциях с участием SO_2 , протекающих в архейской атмосфере в условиях отсутствия свободного молекулярного кислорода. Во-вторых, величина отношения $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ контролировалась исключительно физико-химическими параметрами фотохимического состояния ранней атмосферы Земли, где решающими факторами были спектральный состав и интенсивность спектральных компонентов солнечного излучения при более активной роли коротковолнового ($\lambda < 200$ нм) излучения в процессах диссоциации атмосферного SO_2 , чем это предполагалось до сих пор. Здесь надо отметить, что величина отношения $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, отвечающая масс-независимому фракционированию изотопов серы в атмосферных фотохимических реакциях, существенно не нарушается в последующих биохимических процессах, в которые может вовлекаться фотолитическая сера прежде, чем быть трансформированной в сульфидную форму и отложиться в осадочных породах. Поэтому характер связи между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ и, соответственно, отношение $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ напрямую отражают условия атмосферной фотохимии SO_2 и содержат информацию об особенностях круговорота серы в архейское время. Очевидно, любое значимое изменение в фотохимическом состоянии атмосферы (которое определяется таким важнейшим фактором планетарного масштаба, как солнечная радиация) должно найти свое отражение в изменении соотношения $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$. Так величина изотопных эффектов ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) зависит от специфики и механизма реакций диссоциации SO_2 при воздействии УФ излучения (см. рисунок 3.6 в разделе 3.1.2.2. главы 3, где экспериментально продемонстрировано, что отношение $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ может варьировать в широком диапазоне

от -3.8 до $+1.5$ в зависимости от спектрального состава и относительной интенсивности излучения).

В природных образцах сульфидной серы пока ещё не наблюдалось больших вариаций в величине отношений $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, напротив, фиксируется удивительно узкий диапазон изменения $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, ограниченный значениями от -1.5 до -0.9 (см. рисунок 1.8 в разделе 1.3 главы 1). С чем это связано и о чём может свидетельствовать? С одной стороны, нельзя исключать, что данная ситуация связана с недостаточно представительной выборкой проб сульфидной серы из архейских пород и дополнительные изотопные исследования могут нарушить закономерность, вырисовывающуюся на данный момент. С другой стороны, можно считать, что имеющиеся данные представляют объективную закономерность, обусловленную общностью фотохимического состояния земной атмосферы, которая, в свою очередь, непосредственно связана с особенностями излучения Солнца в архее. Что касается установленных в данной работе значений $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -0.9$ в сульфидной сере из черемшанской толщи Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона, то они никак не нарушают общей закономерности, а, напротив, предоставляют новые доказательства для её более веского обоснования. Если учесть высокую чувствительность величин $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ к изменению фотохимических условий в атмосфере, связанное с доступностью коротковолнового УФ-излучения при фотолизе SO_2 (Веливецкая и др., 2020), то весьма близкое сходство в отношениях $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ изотопных аномалий серы в сульфидах из пород, слагающих фундамент древних кратонов Каапвааль на юге Африки, Пилбара в западной Австралии, Сьюпириор в северной Америки и Сибирского кратона на юге восточной Сибири, представляется отнюдь не случайным явлением. Из того факта, что корреляционная связь между $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ одинакова (или точнее, вариация $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ проявляется в сравнительно узких границах от -1.5 до -0.9) в сульфидах из архейских комплексов различных кратонов, неизбежно следует вывод: формирование изотопных аномалий серы и обуславливающие их фотохимические процессы должны были происходить по одинаковому механизму, что подразумевает наличие общего фотохимического режима атмосферы и действие одних и тех же спектральных параметров, определяющих фракционирование серы при её круговороте в первичной атмосфере Земли. Так, например, если допустить наличие локальных колебаний параметров круговорота серы в зависимости от местных физико-химических условий, то это неминуемо скажется на соотношении изотопных аномалий $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ и характер корреляционной связи между $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ был бы не таким однообразным, как фиксируется в реальности для сульфидов из архейских пород различных кратонов. Это даёт основание утверждать, что характер проявления

взаимосвязи между изотопными аномалиями серы $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ обусловлен, главным образом, влиянием параметров общепланетарного значения, а не локальными удачно сложившимися геохимическими обстановками местного уровня.

Сделанный вывод становится ещё более определённым, если принять во внимание экспериментальные факты, установленные автором при изучении явлений масс-независимого фракционирования изотопов серы в фотохимических реакциях с участием SO_2 . В главе 3 было показано, что спектральный состав УФ-излучения и интенсивность спектральных компонентов являются ключевыми параметрами, которые определяют вариации отношений $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ и способны объяснить специфику их проявления в архейских породах. По сути, эти параметры сопряжены с излучением Солнца, у которого, согласно модельным представлениям (Ribas et al. 2010; Claire et al. 2012), интенсивность излучения в УФ области была выше по сравнению с современным Солнцем. В отсутствие озонового экрана и свободного молекулярного кислорода в архейской атмосфере, УФ-излучение ($\lambda < 200$ нм) проникало в нижние слои атмосферы и запускало в движение циклические процессы перераспределения атмосферной серы между окисленными и восстановленными формами. Эти фотохимические процессы следует принимать как явление планетарного масштаба, для которого общей закономерностью является масс-независимое разделение изотопов серы при фотолизе SO_2 под воздействием УФ-излучения. Поскольку параметры спектральных характеристик солнечного УФ-излучения остаются относительно постоянными на временных интервалах порядка сотен миллионов и более лет, то вправе ожидать, что изотопные масс-независимые эффекты, производимые при фотолизе SO_2 под воздействием УФ-излучения, не претерпевали существенных изменений. С этих позиций становится понятным, что хорошо выдерживаемое соотношение изотопных аномалий серы $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в архейских породах различных кратонов – не случайное явление. Повторяемость изотопной пропорции $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в разных точках планеты определяется однотипностью процессов фотохимической трансформации серы в архейской атмосфере, сопровождавшихся, соответственно, однотипным фракционированием изотопов серы. Таким образом, закономерности распределения изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S , обнаруженные в сульфидах архейских пород различных кратонов, в совокупности с экспериментальными закономерностями, установленными при изучении изотопного фракционирования серы в фотохимических процессах SO_2 , составляют базис, позволяющий с единой позиции объяснить довольно широкую распространенность изотопных аномалий серы в архейских породах, приняв процессы, механизмы и условия фотохимического круговорота серы в примитивной

атмосфере, как явление планетарного значения, движущей силой которого были интенсивные потоки солнечного УФ-излучения в архейскую эру.

Выводы к главе 5

Исследования мультиизотопного состава серы в сульфидах из архейских толщ Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы значительно продвинули познание общих закономерностей геохимического цикла серы на ранних этапах развития Земли и позволили прийти к следующим заключениям:

1. Факт обнаружения изотопных аномалий серы в колчеданных рудах, локализованных в пределах Карельской гранит-зеленокаменной области, позволяет со всей определённо утверждать, что в составе осадочных толщ присутствует сера фотохимического генезиса, то есть сера, принявшая участие в атмосферных фотохимических превращениях, имевших результатом масс-независимое фракционирование изотопов серы. Найденные для серы положительные и отрицательные значения изотопной аномалии доказывают вовлечение, как элементарной, так и сульфатной серы фотолитического происхождения в процессы образования сульфидной минерализации. Заархивированные в сульфидах изотопные аномалии серы однозначно идентифицируют первичный атмосферный источник серы до того, как произошли последующие процессы её трансформации в окислительно-восстановительных реакциях и фиксации в виде сульфидов.

2. Факты выявления в архейских породах Карельского кратона изотопных аномалий и значительных (>20‰) вариаций величин $\delta^{34}\text{S}$ для пиритной серы однозначно раскрывают предысторию её формирования. Показано, что в процессы рудоотложения была вовлечена морская сульфатная сера, имевшая источником атмосферный SO_3 . Преобразование серы морского сульфата в пиритную форму происходило по механизму бактериальной сульфатредукции. Обнаружение изотопных свидетельств, дошедших до наших дней, о вовлечении серы в биогенные процессы на ранних этапах развития Земли представляет особую ценность для доказательства существования биогенного круговорота серы ещё до появления свободного молекулярного кислорода в атмосфере Земли. Изотопные закономерности, проявленные в колчеданных рудах мезоархейских пород Карельского кратона, вносят существенный вклад в развитие представлений о биогеохимических циклах серы в архее и о важной роли микробиальных процессов в этих циклах.

3. Достоверно установленная генетическая связь серы сульфидов в архейских вулканогенно-осадочных комплексах Карельского кратона с фотолитической сульфатной серой является веским аргументом для признания активного участия сульфата морской воды в формировании сульфидных руд в архее и, соответственно, решает вопрос об источнике серы для них. Признаки участия фотолитической серы в рудоформирующих процессах зафиксированы также в расслоенных интрузивах Мончегорского комплекса. Это не отвергает представление о мантийном источнике серы в Ni-Cu-ЭПГ рудах Мончегорского комплекса, но предоставляет свидетельства участия серы осадочного цикла, захваченной из вмещающих пород исходными мантийными расплавами при их внедрении и продвижении к поверхности.

4. Изотопные закономерности, установленные при изучении изотопных отношений серы $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах различных геологических образований Кольского и Карельского кратонов, дают основание рассматривать атмосферную фотохимию SO_2 основным источником серы в сульфидах из пород архейского возраста. Это, по сути, есть признание существования фотохимического цикла серы, достаточно интенсивного по своим проявлениям и территориальной масштабности, чтобы быть зафиксированным в изотопном составе серы различных сульфидных рудопроявлений Фенноскандинавского щита.

5. Следы вовлечения серы в фотохимический цикл, существовавший в бескислородной атмосфере нашей молодой планеты, заархивированы также в архейских толщах Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона. Здесь сохранилась сера с ненулевыми значениями $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, несмотря на то, что первичные породы испытали магматический и постмагматический этапы преобразования. Соотношения между величинами $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в древних породах Сибирской платформы и в архейских комплексах юга Африки, западной Австралии и северной Америки хорошо согласуются между собой. Это позволяет, опираясь на результаты экспериментального моделирования, утверждать, что хорошо выдерживаемое соотношение изотопных аномалий серы в архейских породах отражает продуцирование изотопных аномалий серы в сходных фотохимических атмосферных условиях.

6. Новые факты и закономерности, установленные при изучении мультиизотопных характеристик сульфидной серы из архейских пород Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы, в совокупности с наблюдаемыми в настоящее время закономерностями проявления изотопных аномалий серы в древних (> 2.4 млрд лет) осадочных породах Африки, Австралии и Америки дают убедительные доводы для признания процессов, механизмов и условий фотохимического круговорота

серы в примитивной атмосфере Земли явлением планетарного значения, движущей силой которого следует считать интенсивное УФ-излучение Солнца в архее. Доминирующее атмосферное влияние на глобальный цикл серы в архее позволяет с единой точки зрения объяснить повсеместное присутствие в осадочных породах (> 2.4 млрд лет) масс-независимо фракционированной серы, демонстрирующей общий характер корреляционной взаимосвязи между величинами $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, вне зависимости от узлокальных условий формирования сульфидной минерализации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе представлены результаты комплексных (экспериментальных и эмпирических) взаимодополняющих исследований явлений масс-независимого фракционирования стабильных изотопов серы и кислорода. Обобщение полученных результатов в совокупности с ныне доступными данными о масс-независимых изотопных эффектах в породах архейского возраста, определяет системный подход к развитию представлений о геохимии изотопов серы и кислорода в архейскую эру, что отражено в следующих положениях и выводах.

Древнейшие осадочные породы (> 2.4 млрд лет) заархивировали в себе геохимические условия среды, преобладавшие на поверхности Земли в периоды её раннего развития. Реконструировать эти условия вполне возможно посредством изучения соотношений всех четырёх стабильных изотопов серы (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S) в сульфидах из архейских пород. Измерение вариаций в соотношении наиболее распространённых изотопов $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, а также изотопных пар $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$, требует исключительно высокой точности для достоверного выявления изотопных аномалий серы $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в древних породах с целью раскрытия объективных закономерностей во взаимоотношениях между изотопными эффектами серы $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$. В этом плане разработанный новый метод изотопной масс-спектрометрии с фемтосекундной лазерной абляцией (Фс-ЛА-ГХ/МС) предоставляет уникальные возможности для исследования *in situ* соотношения всех четырёх стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S в сульфидных минералах. Создание нового метода позволило преодолеть многие источники ошибок (матричный эффект, эффект пространственной ориентировки кристалла, эффект лазерно-индуцированного фракционирования изотопов, введение поправок на эффект размытия ионных пиков, эффекты примесных наложений), которые значительно влияют на точность измерений и ограничивают возможности существующих аналогичных методов. Новый Фс-ЛА-ГХ/МС

метод позволил значительно расширить возможности в решении проблем изотопной геохимии серы.

Проблема происхождения изотопных масс-независимых эффектов серы в архейских породах является одной из наиболее важных проблем геохимии изотопов серы. Представление о том, что изотопные аномалии серы могут иметь фотохимическую природу своего происхождения, получило полное экспериментальное подтверждение. Экспериментальные факты и закономерности, установленные при изучении явления масс-независимого фракционирования изотопов серы в фотохимических процессах, позволяют признать фотохимию SO_2 источником изотопных аномалий серы, заархивированных в осадочных породах. Тем самым дано опровержение сложившемуся представлению о невозможности объяснить происхождение масс-независимых изотопных эффектов в архейских породах в рамках атмосферных фотохимических процессов с участием SO_2 . Это означает, в свою очередь, что нет никаких принципиальных преград считать появление изотопных аномалий серы в архейских породах прямым свидетельством восстановительного состояния атмосферы ранней Земли.

Факты, касающиеся изотопных эффектов серы и процессов, ведущих к ним, позволяют заключить, что геохимический цикл трансформации серы в архейскую эру фундаментально отличался от современных процессов. Ключевую роль в общем круговороте серы на ранней Земле играл фотохимический атмосферный цикл серы. Излучение Солнца в архейское время и бескислородные условия ранней атмосферы Земли, несомненно, определяли пути трансформации серы в фотохимических реакциях SO_2 и влияли на характер перераспределения её изотопов. Высокие потоки ультрафиолетового солнечного излучения в архейское время являлись главным фактором, контролирующим скорость и механизмы фотохимической диссоциации SO_2 и, в конечном счёте, масс-независимое поведение изотопов серы в этих процессах. Результаты экспериментального моделирования фотохимических процессов SO_2 позволяют утверждать, что поглощение молекулами SO_2 солнечного УФ излучения, приводившего к их распаду по механизмам прямой диссоциации (в области длин вол $\lambda < 200$ нм), преддиссоциации ($\lambda \approx 200\text{--}220$ нм) и фотовозбуждения ($\lambda \approx 250\text{--}400$ нм), может в комплексе обеспечить изотопные эффекты, согласующиеся с архейскими значениями, что даёт решение проблемы образования в осадочных породах масс-независимо фракционированной серы с характерными для неё соотношением изотопных эффектов: $\Delta^{33}\text{S} \approx 0.9 \times \delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} \approx -1.0 \times \Delta^{33}\text{S}$.

Развитие представлений о геохимическом цикле серы в архее непосредственно связано с фундаментальной проблемой, касающейся появления свободного

молекулярного кислорода в атмосфере и её перехода от восстановительного к окислительному состоянию. Представлено экспериментальное обоснование и развитие существующих представлений о фотохимическом источнике поступления кислорода в атмосферу. Получен целый ряд экспериментальных фактов, позволяющих связывать глобальные окислительные процессы с фотохимическим источником кислорода – генерированием пероксида водорода H_2O_2 вследствие фотохимической диссоциации молекул воды. Физическую подоплёку этого явления составляет высокая зависимость фотохимического состояния атмосферы от интенсивного жёсткого УФ излучения Солнца в архее. Результаты экспериментального моделирования и построения кинетических моделей фотодиссоциации молекул воды убедительно доказали принципиальную возможность генерирования H_2O_2 при отсутствии свободного молекулярного кислорода. Образование H_2O_2 происходит преимущественно по механизму рекомбинации гидроксил радикалов OH , источником которых служит диссоциация воды при поглощении УФ излучения в области длин волн $\lambda < 200$ нм. Тем самым внесена ясность в решение вопроса о путях формирования H_2O_2 в ранней бескислородной атмосфере Земли. Это позволяет признать пероксид водорода потенциальным источником поступления молекулярного кислорода в атмосферу ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$) и обуславливает достоверность оценок эффективности продуцирования H_2O_2 в архейской атмосфере на основе фотохимических моделей.

Детальное изучение изотопных эффектов при формировании H_2O_2 в бескислородных условиях выявило масс-независимое фракционирование изотопов кислорода. Установлено, что реакция рекомбинации гидроксил радикалов OH имеет результатом масс-независимое разделение изотопов кислорода. Этот эффект объяснён на основе теории спиновой селективности химических реакций. Полученные данные приводят к выводу, что кислород, имеющий фотохимическое происхождение, должен обладать уникальной изотопно-аномальной меткой. Это открывает новую возможность идентифицировать источник оксигенизации первичной атмосферы Земли путём исследования соотношения изотопов ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O в оксидах палеопротерозойских железорудных формирований.

Проведённые исследования дают основание полагать, что фотохимические процессы, будучи значимыми в контроле состава и эволюции первичной атмосферы, оказывали влияние на перераспределение изотопов и являлись основной причиной возникновения масс-независимых изотопных эффектов в земных условиях. Центральная системообразующая роль в этих процессах принадлежит солнечному УФ излучению, характеристики которого предопределяли динамику и механизмы реакций, а

также производимые в них изотопные эффекты. Изучение первопричин и закономерностей масс-независимых изотопных эффектов, являющихся физическими по своей сути, имеет фундаментальное геохимическое значение. Распознавание источников изотопных аномалий обеспечило дополнительный метод выяснения путей превращения серы в глобальном круговороте на ранних этапах развития Земли. Получены веские аргументы для признания генетической связи сульфидой серы в архейских вулканогенно-осадочных месторождениях с сульфатной серой фотохимического генезиса. Преобразование серы морского сульфата в пиритную форму происходило по механизму бактериальной сульфатредукции. Полученные свидетельства о вовлечении серы в биогенные процессы на ранних этапах развития Земли представляет особую ценность для доказательства существования биогенного круговорота серы ещё до появления свободного молекулярного кислорода в атмосфере Земли. Биогенный круговорот серы следует отнести к важнейшим факторам, определяющим перераспределение изотопов серы уже на начальных этапах развития Земли.

Признание того факта, что масс-независимо фракционированная сера повсеместно присутствует в архейских и раннепротерозойских (> 2.4 млрд лет) осадочных породах, приводит к выводу о преобладающем в условиях ранней Земли атмосферном влиянии на глобальный цикл серы. С этой позиции, возникновение изотопных аномалий серы в земных породах являет собой абсолютно не случайное, спонтанно возникшее явление, вызванное удачным стечением обстоятельств, а напротив, отражает процессы, контролируемые параметрами общепланетарного значения – спектральным составом и интенсивностью УФ-излучения Солнца в архейское время. Такой подход является системным, развивающим представления о масс-независимом разделении изотопов в процессах, происходивших в архейской атмосфере, в которых основная системообразующая роль принадлежит космическим факторам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астафьева М. М., Герасименко Л. М., Гептнер А. Р. и др. Ископаемые бактерии и другие микроорганизмы в земных породах и астроматериалах // Науч. ред. А. Ю. Розанов, Г. Т. Ушатинская. – М.: Издательство «ПИН РАН», 2011. – 172 с.
2. Баянова Т.Б. Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма – СПб.: Издательство «Наука», 2004. – 177 с.
3. Баянова Т.Б., Нерович Л.И., Митрофанов Ф.П., Жавков В.А., Серов П.А. Мончетундровский базитовый массив Кольского региона: новые геологические и изотопно_возрастные данные // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 431. – № 2. – С. – 216–222.
4. Бибикина Е.В., Туркина О.М., Кирилова Т.И., Фугзан М.М. Древнейшие плагиогнейсы Онежского блока Шарьжалгайского выступа: изотопная геохронология // Геохимия. – 2006. – №3. – С. 347–352.
5. Бибикина Е.В., Хильтова В.Я., Грачева Т.В., Макаров В.А. Возраст зеленокаменных поясов Присяня // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 267. – № 5. – С. 1171–1174.
6. Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Яковенко В.В., Будницкий С.Ю., Высоцкий С.В. Масс-независимый изотопный эффект в роли индикатора антропогенного и природного источников перекиси водорода в природных водах // Вестник ДВО РАН. – 2016. – Т. 5. – С. 5–10.
7. Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Яковенко В.В. Масс-независимое фракционирование изотопов серы в фотохимических процессах SO₂ под воздействием УФ излучения различных длин волн // Геохимия. – 2020. – Т. 65. – № 11. – С. 1080–1091.
8. Виноградов В.И. Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. М.: Издательство «Наука», 1980. – 192 с.
9. Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Левицкий В.И., Будницкий С.Ю., Веливецкая Т.А. Новые данные по стабильным изотопам минералов корундоносных образований северной Карелии (Россия) // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 439. – № 1. – С. 95–98.
10. Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Левицкий В.И., Нечаев В.П., Веливецкая Т.А., Яковенко В.В. Геохимия стабильных изотопов корундоносных образований

- Северной Карелии как индикатор необычных условий формирования // Геохимия. – 2014а. – № 9. – С. 843–853.
11. Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Левицкий В.И., Веливецкая Т.А., Асеева А.В., Левицкий И.В., Мехоношин А.С. Источники серы сульфидной минерализации в архейских толщах Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона по мультиизотопным данным // Геология и геофизика. – 2019б. – Т. 60. – № 8. – С. 1091–1107.
 12. Высоцкий С.В., Орсов 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: Издательство Бурятского госуниверситета, 2017. – С. 83–86.
 13. Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Кулешевич Л.В., Игнатьев А.В., Слабунов А.И., Веливецкая Т.А. Мультиизотопный состав серы сульфидов и микрофоссилии мезоархейского колчеданного рудопоявления лекса карельского кратона: новые данные о роли абиогенных и биогенных факторов при формировании древнейших руд // Доклады Академии наук. – 2019а. – Т. 485 – № 5. – С. 65–69.
 14. Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Левицкий В.И., Демонтерова Е. И., Левицкий И.В., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А. Новые данные о возрасте гранулитов Черемшанской толщи Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирской платформы // Доклады Академии наук. – 2020. – Т. 491. – № 2. – С. 60–65.
 15. Высоцкий С.В., Яковенко В.В., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А., Нечаев В.П. Изотопный состав кислорода как индикатор генезиса рубинов и сапфиров // Вестник ДВО РАН. – 2014. – № 4. – С. 25–31.
 16. Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Мазукабзов А.М., Сальникова Е.Б., Скляров Е.В., Яковлева С.З. Возраст и геодинамическая интерпретация гранитоидов китойского комплекса (юг Сибирского кратона) // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46. – № 11. – С. 1139–1150.
 17. Горячев Н.А., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А., Будяк А.Е., Тарасова Ю.И. Опыт применения локального анализа изотопного состава серы сульфидов руд крупнейших месторождений Бодайбинского Синклинория (Восточная Сибирь) // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 484. – № 4. – С. 460–463.

18. Гриненко Л.Н., Гриненко В.А., Ляхницкая И.В. Изотопный состав серы сульфидов медно-никелевых месторождений Кольского п-ова. // Геология рудных месторождений. – 1967. – Т. 9. – № 4. – С. 3-17.
19. Гроховская Т.Л., Бакаев Г.Ф., Шолохнев В.В., Лапина М.И, Муравицкая Г.Н., Войтехович В.С. Рудная платинометальная минерализация в расслоенном Мончегорском магматическом комплексе (Кольский полуостров, Россия) // Геология руд. месторождений. – 2003. – Т. 45. – № 4. – С. 329–352.
20. Гроховская Т.Л., Тевелев А.В., Носик Л.П. Процессы формирования платинометальной минерализации в массиве Мончетундра, Кольский полуостров // Металлогения Докембрия: Материалы Всероссийской конференции – Петрозаводск, 2009. – С. 84–89.
21. Елисеев Н.А., Елисеев Э.Н., Козлов Е.К. Лялин П.В., Масленников В.А. Геология и рудные месторождения Мончегорского плутона – Л.: Издательство «Наука», 1956. – 327 с.
22. Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А. Новый локальный метод для определения изотопного состава серы в сульфидах с использованием изотопного масс-спектрометра с лазерной абляцией // Масс спектрометрия. – 2013. – Т. 10. – № 4. – С. 255–263.
23. Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А., Яковенко В.В. Эффект масс-независимого фракционирования изотопов серы ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) при фотолизе SO_2 в экспериментах с широкополосным источником света // Геохимия. – 2019. – Т. 64. – №7. –С. 689–699.
24. Игнатьев А.В., Ханчук А.И., Высоцкий С.В., Веливецкая Т.А., Левицкий В.И., Терехов Е.Н. Первые данные масс-независимого фракционирования изотопов серы в сульфидах из пород восточной части Фенноскандинавского щита // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 469. – № 6. – С. 714–716.
25. Козлов Е.К. Естественные ряды пород никеленосных интрузий и их металлогения. – Л: Издательство «Наука», 1973. – 288 с.
26. Куликов В.С., Светов С.А., Слабунов А.И., Куликова В.В., Полин А.К., Голубев А.И., Горьковец В.Я., Иващенко В.И., Гоголев М.А. Геологическая карта Юго-восточной Фенноскандии масштаба 1 : 750 000: новые подходы к составлению // Труды Карельского НЦ РАН. № 2. Серия Геология докембрия. – 2017. – С.3-41.
27. Кулешевич Л.В. Метаморфизм и рудоносность архейских зеленокаменных поясов юго-восточной окраины Балтийского щита. Петрозаводск: Издательство «КарНЦ РАН», – 1992. – 266 с.

28. Кулешевич Л.В., Фурман В.Н., Федюк З.Н. Перспективы золотоносности Каменноозерской структуры Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН – 2005. – Вып. 8. – С. 50–67.
29. Левицкий В.И. Петрология и геохимия метасоматоза при формировании континентальной коры. Новосибирск, Академ. издательство «Гео», 2005, 343 с.
30. Левицкий В.И., Резницкий Л.З., Сальникова Е.Б., Левицкий И.В., Котов А.Б., Бараш И.Г., Яковлева С.З., Анисимова И.В., Плоткина Ю.В. Возраст и происхождение Китойского месторождения силлиманитовых сланцев (Восточная Сибирь) // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 431. – № 3. – С. 386–391.
31. Левицкий В.И., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Резницкий Л.З., Бараш И.Г., Яковлева С.З., Ковач В.П., Мельников А.И., Плоткина Ю.В. Возраст формирования апокарбонатных метасоматитов Шарьжалгайского выступа фундамента Сибирской платформы (Юго-Западное Прибайкалье): U-Pb данные по бадделеиту и циркону // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 399. – № 5. – С. 650–654.
32. Мельников А.И. Структурная эволюция метаморфических комплексов древних щитов. Новосибирск, Академ. издательство «Гео», 2011, 288 с.
33. Митрофанов Ф.П., Балаганский В.В., Балашов Ю.А., Ганнибал Л.Ф., Докучаева В.С., Нерович Л.И., Радченко М.К., Рюнгенен Г.И. U-Pb_возраст габбро_анортозитов Кольского полуострова // Доклады Академии наук. – 1993. – Т. 331. – № 1. – С. 95–98.
34. Нерович Л.И., Баянова Т.Б., Савченко Е.Э., Серов П.А., Екимова Н.А. Новые данные по геологии, петрографии, изотопной геохимии и ЭПГ минерализации Мончетундровского массива // Вестник МГТУ. – 2009. – Т. 12. – № 3. – С. 461–477.
35. Ножкин А.Д. Докембрий юго-западной окраины Сибирской платформы // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. № 1. – С. 5–16.
36. Опарин А.И. Жизнь, ее природа, происхождение и развитие. –М.: Издательство «Наука», 1968. – 176 с.
37. Пахалко А. Г. Петрохимические и геохимические критерии платиноносности массива Вуручуайвенч (Мончегорский плутон, Мурманская область) // Региональная геология и металлогения. – 2014. – № 59. – С. 54–60.

38. Петрова З.И., Левицкий В.И. Петрология и геохимия гранулитовых комплексов Прибайкалья. – Новосибирск: Издательство «Наука», 1984. – 200 с.
39. Припачкин П.В., Рундквист Т.В. Геологическое строение и платиноносность юго-западной части массива предгорий Вурэчуайвенч (Мончегорский комплекс, Кольский полуостров) // Руды и металлы. – 2008. – № 5. – С. 61–68.
40. Ранний докембрий Балтийского щита. Глебовицкий В.А. (ред.). – СПб.: Издательство «Наука», – 2005. – 711 с.
41. Расслоенные интрузии Мончегорского рудного района: петрология, оруденение, изотопия, глубинное строение / Под ред. Митрофанова Ф.П. и Смолькина В.Ф. В 2-х частях. Апатиты: Издательство «КНЦ РАН», 2004. – 177 с.
42. Розен О.М. Сибирский кратон: тектоническое районирование, этапы эволюции // Геотектоника. – 2003. – № 3. – С. 3–21.
43. Рундквист Т.В., Баянова Т.Б., Сергеев С.А., Припачкин П.В., Гребнев Р.А. Палеопротерозойский расслоенный платиноносный массив Вурэчуайвенч (Кольский полуостров): новые результаты U–Pb (ID-TIMS, SHRIMP) датирования бадделеита и циркона // Доклады Академии наук. – 2014. – Т. 454. – № 1. – С. 67–72.
44. Рундквист Т.В., Припачкин П.В. К вопросу о геологическом строении и платиноносности восточной части Мончегорского плутона, Кольский полуостров // Руды и металлы. – 2009. – № 4. – С. 15–24.
45. Рыбаков С.И. Колчеданное рудообразование в раннем докембрии Балтийского щита., – Л.: Издательство «Наука», – 1987, – 296 с.
46. Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Левицкий В.И., Резницкий Л.З., Мельников В.И., Козаков И.К., Ковач В.П., Бараш И.Г., Яковлева С.З. Возрастные рубежи проявления высокотемпературного метаморфизма в кристаллических комплексах Иркутского блока Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирской платформы: результаты U–Pb датирования единичных зерен циркона // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2007. – Т. 15. – № 4. – С. 3–19.
47. Семинский Ж.В., Корольков А.Т., Бузов С.А. Рудоконтролирующие структуры золоторудных узлов в гнейсовых и гранито-гнейсовых комплексах (Восточная Сибирь) // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. – 2014. – № 2. – С. 19–34.

48. Сергеев С.А., Левченков О.А., Лобач-Жученко С.Б., Яковлева С.З. 3,5 млрд лет древнейший возраст, установленный для докембрия Балтийского щита // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 308. – № 4. – С. 942–945.
49. Слабунов А.И., Лобач-Жученко С.Б., Бибикова Е.В., Балаганский В.В., Сорьонен-Вард П., Володичев О.И., Щипанский А.А., Светов С.А., Чекулаев В.П., Арестова Н.А., Степанов В.С. Архей Балтийского щита: геология, геохронология, геодинамические обстановки // Геотектоника. – 2006. – №6. – С. 3–32.
50. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых: учебник для вузов – М.: Издательство «Недра», 1989. – 326 с.
51. Туркина О.М. Этапы формирования раннедокембрийской коры Шарыжалгайского выступа (юго-запад Сибирского кратона): синтез Sm-Nd и U-Pb изотопных данных // Петрология. – 2010. – Т. 18. – № 2. – С. 168–187.
52. Туркина О.М., Бережная Н.Г., Ларионов А.Н., Лепехина Е.Н., Пресняков С.Л., Салтыкова Т.Е. Палеоархейский тоналит-трондьемитовый комплекс северо-западной части Шарыжалгайского выступа (юго-запад Сибирского кратона): результаты U-Pb и Sm-Nd исследования // Геология и геофизика. – 2009б. – Т. 50. – № 1. – С. 21–37.
53. Туркина О.М., Бережная Н.Г., Урманцева Л.Н., Падерин И.П., Скублов С.Г. U-Pb изотопный и редкоземельный состав циркона из пироксеновых кристаллосланцев Иркутского блока (Шарыжалгайский выступ): свидетельство неархейских магматических и метаморфических событий // Доклады Академии наук. – 2009а. – Т. 429. – № 4. – С. 527–533.
54. Туркина О.М., Капитонов И.Н. Источники палеопротерозойских коллизионных гранитоидов (Шарыжалгайский выступ, ЮЗ Сибирского кратона): от литосферной мантии до верхней коры // Геология и геофизика. – 2019. – Т.60. – № 4. – С. 489–513.
55. Туркина О.М., Лепехина Е.Н., Бережная Н.Г., Капитонов И.Н. U-Pb возраст и изотопная Lu-Hf-систематика детритовых цирконов из парагнейсов Булунского блока (Шарыжалгайский выступ фундамента Сибирской платформы) // Доклады Академии наук. – 2014а. – Т. 458. – № 5. – С. 582–589.
56. Туркина О.М., Ножкин А.Д. Океанические и рифтогенные метавулканические ассоциации зеленокаменных поясов северо-западной части Шарыжалгайского выступа, Прибайкалье // Петрология. – 2008. – Т.16. – № 5. – С. 501–526.

57. Туркина О.М., Сергеев С.А., Капитонов И.Н. U-Pb возраст и Lu-Hf изотопные характеристики детритовых цирконов из метаосадков Онотского зеленокаменного пояса (Шарьжалгайский выступ, юг Сибирского кратона) // Геология и геофизика. – 2014б. – Т. 55. – № 11. – С. 1581–1597.
58. Урманцева Л.Н., Туркина О.М., Капитонов И.Н. Состав и происхождение протолитов палеопротерозойских кальцифиров Иркутного блока (Шарьжалгайский выступ Сибирской платформы) // Геология и геофизика. – 2012. – Т. 53. – № 12. – С. 1681–1697.
59. Устинов В.И., Гриненко В.А., Иванов С.Г. Изотопный эффект серы при фотолизе SO_2 // Известия академии наук СССР, химическая серия. – 1988. – № 5. – С.1192–1193.
60. Ханчук А.И., Гроховский В.И., Игнатъев А.В., Веливецкая Т.А., Кияшко С.И. Первые данные изотопного состава кислорода, углерода и серы метеорита “Челябинск” // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 452. – № 3. – С. 317–320.
61. Чащин В.В., Баянова Т.Б., Елизарова И.Р. Серов П.А. Волчъетундровский массив комплекса автономных анортозитов главного хребта: геологическое строение, петро-геохимические особенности и изотопно-геохронологические исследования (Кольский полуостров, Россия) // Петрология. – 2012. – Т. 20. – № 5. – С. 514–540.
62. Чащин 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.
63. Шарков Е.В. “Критический горизонт” Мончегорского плутона – дополнительная интрузивная фаза // Зап. ВМО. – 1982. – Вып. 6. – С. 656–663.
64. Шарков Е.В. Формирование расслоенных интрузивов и связанного с ними оруденения – М.: Издательство «Научный мир», 2006. – 364 с.
65. Шарков Е.В., Чистяков А.В. Геолого_петрологические аспекты ЭПГ–Cu–Ni_оруденения в раннепалеопротерозойском Мончегорском расслоенном мафит-ультра-мафитовом комплексе (Кольский полуостров) // Геология руд. месторождений. – 2014. – Т. 3. – С. 171–194.
66. Alexander B., Park R.J., Jacob D. J., Li Q.B., Yantosca R.M., Savarino J., Lee C.C.W., Thiemens M.H. Sulfate formation in sea-salt aerosols: Constraints from

- oxygen isotopes // *J. Geophys. Res. D Atmos.* – 2005. – V. 110. – P. 112.
67. Amelin Yu.V., Heaman L.M., Semenov V.S. U–Pb geochronology of layered mafic intrusions in the eastern Baltic Shield: implications for the timing and duration of Paleoproterozoic continental rifting // *Precambrian Res.* – 1995. – V. 75. – P. 31–46.
 68. Anbar A.D., Duan Y., Lyons T.W., Arnold G.L., Kendall B., Creaser R.A., Kaufman A.J., Gordon G.W., Scott C., Garvin J., Buick R. A whiff of oxygen before the Great Oxidation Event? // *Science.* – 2007. – V. 317. – P. 1903–1906.
 69. Anbar M., Guttman S. The exchange of oxygen between hydrogen peroxide and water in nitric acid solutions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – V. 83. – P. 2035–2037.
 70. Anderson S.M., Hülsebusch D., Mauersberger K. Surprising rate coefficients for four isotopic variants of $O+O_2+M$ // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – P. 5385–5392.
 71. Antonelli M.A., Kim S.T., Peters M., Labidi J., Cartigny P., Walker R.J., Lyons J.R., Hoek J., Farquhar J. Early inner solar system origin for anomalous sulfur isotopes in differentiated protoplanets // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2014. – V. 111. – P. 17749–17754.
 72. Arnau J.L., Giguère P.A. Studies on hydrogen–oxygen systems in the electrical discharge vii. deuterium isotope effects in the chemistry of the hydrogen polyoxides // *Can. J. Chem.* – 1975. – V. 53. – P. 2490–2497.
 73. Au Yang D., Landais G., Assayag N., Widory D., Cartigny P. Improved analysis of micro- and nanomole-scale sulfur multi-isotope compositions by gas source isotope ratio mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2016. – V. 30. – P. 897–907.
 74. Azrague K., Bonnefille E., Pradines V., Pimienta V., Oliveros E., Maurette M.T., Benoit-Marquié F. Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2005. – V. 4. – P. 406–408.
 75. Babikov D. Recombination reactions as a possible mechanism of mass-independent fractionation of sulfur isotopes in the Archean atmosphere of Earth // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2017. – V. 114. – P. 3062–3067.
 76. Babikov D., Semenov A., Teplukhin A. One possible source of mass-independent fractionation of sulfur isotopes in the Archean atmosphere of Earth // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2017. – V. 204. – P. 388–406.
 77. Badin E. J. The atomic hydrogen-molecular oxygen reaction and hydrocarbon oxidation initiated by atomic hydrogen at low pressures // *Symp. Combust. Flame, Explos. Phenom.* – 1948. – V. 3. – P. 382–385.
 78. Baertschi P. Zur frage der herkunft des sauerstoffs bei der oxydation von

- wasserstoffperoxyd durch permanganat // *Experientia*. – 1951. – V. 7. – P. 215–216.
79. Balagansky V., Shchipansky A., Slabunov A.I., Gorbunov I., Mudruk S., Sidorov M., Azimov P., Egorova S., Stepanova A., Voloshin A. Archean Kuru-Vaara eclogites in the northern Belomorian Province, Fennoscandian Shield: crustal architecture, timing and tectonic implications // *International Geology Review*. – 2015. – V. 57. – № 11-12. – P. 1543-1565.
 80. Balashov Yu.A., Bayanova T.B., Mitrofanov F.P. Isotope data on the age and genesis of layered basic-ultrabasic intrusions in the Kola Peninsula and northern Karelia, northeastern Baltic Shield // *Precambrian Res.* – 1993. – V. 64 –№ (1–4). – P. 197–205.
 81. Ball S.M., Hancock G., Martin S.E., Pinot de Moira J.C. A direct measurement of the O(¹D) quantum yields from the photodissociation of ozone between 300 and 328 nm // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 264. P. 531–538.
 82. Bao H., Campbell D.A., Bockheim J.G., Thiemens M.H. Origins of sulphate in Antarctic dry-valley soils as deduced from anomalous ¹⁷O compositions // *Nature*. – 2000. – V. 407. – P. 499–502.
 83. Bao H., Cao X., Hayles J.A. The confines of triple oxygen isotope exponents in elemental and complex mass-dependent processes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2015. – V. 170. – P. 39–50.
 84. Bao H., Koch P.L. Oxygen isotope fractionation in ferric oxide-water systems: low temperature synthesis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1999. – V. 63. – P. 599–613.
 85. Bao H., Rumble D., Lowe D.R. The five stable isotope compositions of Fig Tree barites: Implications on sulfur cycle in ca. 3.2Ga oceans // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2007. – V. 71. – P. 4868–4879.
 86. Barkan E., Luz B. High precision measurements of ¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O ratios in H₂O // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2005. – V. 19. – P. 3737–3742.
 87. Barkan E., Luz B. The relationships among the three stable isotopes of oxygen in air, seawater and marine photosynthesis // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2011. – V. 25. – P. 2367–2369.
 88. Barnette J.E., Lott M.J., Howa J.D., Podlesak D.W., Ehleringer J.R. Hydrogen and oxygen isotope values in hydrogen peroxide // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2011. – V. 25. – P. 1422–1428.
 89. Baroni M., Savarino J., Cole-Dai J., Rai V.K., Thiemens M.H. Anomalous sulfur isotope compositions of volcanic sulfate over the last millennium in Antarctic ice cores // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 2008. – V. 113. – P. 1–12.
 90. Baroni M., Thiemens M.H., Delmas R.J., Savarino J. Mass-independent sulfur isotopic

- compositions in stratospheric volcanic eruptions // *Science*. – 2007. – V. 315. – P. 84–87.
91. Beaudoin G., Taylor B.E. High precision and spatial resolution sulfur isotope analysis using MILES laser microprobe // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1994. – V. 58. – P. 5055–5063.
 92. Becker S., Braatz C., Lindner J., Tiemann E. Investigation of the predissociation of SO₂: state selective detection of the SO and O fragments // *Chem. Phys.* – 1995. – V. 196. – P. 275–291.
 93. 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 // *Miner Deposita*. – 2016. – V. 51. – P. 1035–1053.
 94. Bekker A., Karhu J.A., Kaufman A. J. Carbon isotope record for the onset of the Lomagundi carbon isotope excursion in the Great Lakes area, North America // *Precambrian Res.* – 2006. – V. 148. – P. 145–180.
 95. Bendall C., Lahaye Y., Fiebig J., Weyer S., Brey G.P. In situ sulfur isotope analysis by laser ablation MC-ICPMS // *Appl. Geochemistry*. – 2006. – V. 21. – P. 782–787.
 96. Bhattacharya S.K., Savarino J., Thiemens M.H. A new class of oxygen isotopic fractionation in photodissociation of carbon dioxide: Potential Implications for atmospheres of Mars and Earth // *Geophys. Res. Lett.* – 2000. – V. 27. – P. 1459–1462.
 97. Bigeleisen J. Chemistry of Isotopes: Isotope chemistry has opened new areas of chemical physics, geochemistry, and molecular biology // *Science*. – 1965. – V. 147. – P. 463–471.
 98. Bigeleisen J. Statistical Mechanics of Isotopic Systems with Small Quantum Corrections. I. General Considerations and the Rule of the Geometric Mean // *J. Chem. Phys.* – 1955. – V. 23. – P. 2264–2267.
 99. Bigeleisen J., Mayer M.G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions // *J. Chem. Phys.* – 1947. – V. 15. – P. 261–267.
 100. Bindeman I.N., Serebryakov N.S., Schmitt A.K., Vazquez J.A., Guan Y., Azimov P. Ya., Astafiev B. Yu., Palandri J., Dobrzhinetskaya L. Field and microanalytical isotopic investigation of ultradepleted in ¹⁸O Paleoproterozoic “Slushball Earth” rocks from Karelia, Russia // *Geosphere*. – 2014. – V.10 – P. 308–339.
 101. Böttcher M.E., Schale H., Schnetger B., Wallmann K., Brumsack H.J. Stable sulfur

- isotopes indicate net sulfate reduction in near-surface sediments of the deep Arabian Sea // *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* – 2000. – V. 47. – P. 2769–2783.
102. Böttcher M.E., Thamdrup B., Gehre M., Theune A. $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Fractionation during sulfur disproportionation by *desulfobulbus propionicus* // *Geomicrobiol. J.* – 2005. – V. 22. – P. 219–226.
 103. Böttcher M.E., Thamdrup B., Vennemann T.W. Oxygen and sulfur isotope fractionation during anaerobic bacterial disproportionation of elemental sulfur // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2001. – V. 65. – P. 1601–1609.
 104. Bradley A.S., Leavitt W.D., Johnston D.T. Revisiting the dissimilatory sulfate reduction pathway // *Geobiology.* – 2011. – V. 9. – P. 446–457.
 105. Bradley A.S., Leavitt W.D., Schmidt M., Knoll A.H., Girguis P.R., Johnston D.T. Patterns of sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction // *Geobiology.* – 2016. – V. 14. – P. 91–101.
 106. Brasier M.D., Green O.R., Lindsay J.F., McLoughlin N., Steele A., Stoakes C. Critical testing of Earth's oldest putative fossil assemblage from the ~ 3.5 Ga Apex chert, Chinaman Creek, Western Australia // *Precambrian Res.* – 2005. – V. 140. – P. 55–102.
 107. Brenninkmeijer C.A.M., Janssen C., Kaiser J., Röckmann T., Rhee T.S., Assonov S.S. Isotope effects in the chemistry of atmospheric trace compounds // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – P. 5125–5161.
 108. Brocklehurst B. Magnetic fields and radical reactions: recent developments and their role in nature // *Chem. Soc. Rev.* – 2002. – V. 31. – P. 301–311.
 109. Brocklehurst B., McLauchlan K.A. Free radical mechanism for the effects of environmental electromagnetic fields on biological systems // *Int. J. Radiat. Biol.* – 1996. – V. 69. – P. 3–24.
 110. Bruggeman P., Schram D.C. On OH production in water containing atmospheric pressure plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2010. – V. 19. – 045025.
 111. Buchachenko A.L. Magnetic isotope effect: nuclear spin control of chemical reactions // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 9995–10011.
 112. Böhn B., Santos R.V., Dardenne M.A., de Oliveira C. G. Mass-dependent and mass-independent sulfur isotope fractionation ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$) from Brazilian Archean and Proterozoic sulfide deposits by laser ablation multi-collector ICP-MS // *Chem. Geol.* – 2012. – V. 312–313. – P. 163–176.
 113. Buikin A.I., Kuznetsova O.V., Velivetskaya T.A., Sevastyanov V.S., Ignatiev A.V. An isotope ratio mass spectrometry-based method for hydrogen isotopic analysis in sub-

- microliter volumes of water: application for multi-isotope investigations of gases extracted from fluid inclusions // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2020. – Vol. 34. – № 22. – P. e8923.
114. Burlica R., Locke B.R. Pulsed plasma gliding-arc discharges with water spray // *IEEE Trans. Ind. Appl.* – 2008. – V. 44. – P. 482–489.
115. Cabral R.A., Jackson M.G., Rose-Koga E.F., Koga K.T., Whitehouse M.J., Antonelli M.A., Farquhar J., Day J.M.D., Hauri E.H. Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust // *Nature*. – 2013. – V. 496. – P. 490–493.
116. Cahill A.E., Taube H. The use of heavy oxygen in the study of reactions of hydrogen peroxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74. – P. 2312–2318.
117. Canfield D.E. A new model for Proterozoic ocean chemistry // *Nature*. – 1998. – V. 396. – P. 450–453.
118. Canfield D.E. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2001. – V. 65. – P. 1117–1124.
119. Canfield D.E. The archaean sulfur cycle and the early history of atmospheric oxygen // *Science*. – 2000. – V. 288. – P. 658–661.
120. Canfield D.E., Farquhar J., Zerkle A.L. High isotope fractionations during sulfate reduction in a low-sulfate euxinic ocean analog // *Geology*. – 2010. – V. 38. – P. 415–418.
121. Canfield D.E., Raiswell R. The evolution of the sulfur cycle // *Am. J. Sci.* – 1999. – V. 299. – P. 697–723.
122. Canfield D.E., Thamdrup B., Fleischer S. Isotope fractionation and sulfur metabolism by pure and enrichment cultures of elemental sulfur-disproportionating bacteria // *Limnol. Oceanogr.* – 1998. – V. 43. – P. 253–264.
123. Cates N.L., Mojzsis S.J. Chemical and isotopic evidence for widespread Eoarchean metasedimentary enclaves in southern West Greenland // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2006. – V. 70. – P. 4229–4257.
124. Catling D.C., Zahnle K.J. The Archean atmosphere // *Sci. Adv.* – 2020. – V. 6. – P. eaax1420.
125. Chakraborty S., Bhattacharya S.K. Oxygen isotopic fractionation during UV and visible light photodissociation of ozone // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. – P. 2164–2172.
126. Chakraborty S., Yanchulova P., Thiemens M.H. Mass-Independent oxygen isotopic partitioning during gas-phase SiO₂ formation // *Science*. – 2013. – V. 342. – P. 463–

- 466.
127. Chaussidon M., Albarède F., Sheppard S.M.F. Sulfur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds // *Nature*. – 1987. – V. 330. – P. 242–244.
 128. Cheng B.M., Bahou M., Chen W.C., Yui C., Lee Y.P., Lee L.C. Experimental and theoretical studies on vacuum ultraviolet absorption cross sections and photodissociation of CH₃OH, CH₃OD, CD₃OH, and CD₃OD // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – P. 1633–1640.
 129. Chichkov B.N., Momma C., Nolte S., Alvensleben F., Tünnermann A. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 1996. – V. 63. – P. 109–115.
 130. Chung C.-Y., Chew E.P., Cheng B.-M., Bahou M., Lee Y.-P. Temperature dependence of absorption cross-section of H₂O, HOD, and D₂O in the spectral region 140–193nm // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* – 2001. – V. 467-468. – P. 1572–1576.
 131. Claire M.W., Catling D.C., Zahnle K.J. Biogeochemical modelling of the rise in atmospheric oxygen // *Geobiology*. – 2006. – V. 4. – P. 239–269.
 132. Claire M.W., Kasting J.F., Domagal-Goldman S.D., Stüeken E.E., Buick R., Meadows V.S. Modeling the signature of sulfur mass-independent fractionation produced in the Archean atmosphere // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2014. – V. 141. – P. 365–380.
 133. Claire M.W., Sheets J., Cohen M., Ribas I., Meadows V.S., Catling D.C. The evolution of solar flux from 0.1 nm to 160 μm: Quantitative estimates for planetary studies // *Astrophys. J.* – 2012. – V. 757. – 12 p.
 134. Clayton R.N., Grossman L., Mayeda T.K. A Component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Meteorites // *Science*. – 1973. – V. 82. P. 485–488.
 135. Cliff S.S., Brenninkmeijer C.A.M., Thiemens M.H. First measurement of the ¹⁸O/¹⁶O and ¹⁷O/¹⁶O ratios in stratospheric nitrous oxide: A mass-independent anomaly // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 1999. – V. 104. – P. 16171–16175.
 136. Cnossen I., Sanz-Forcada J., Favata F., Witasse O., Zegers T., Arnold N.F. Habitat of early life: Solar X-ray and UV radiation at Earth's surface 4–3.5 billion years ago // *J. Geophys. Res.* – 2007. – V. 112. – P. E02008.
 137. Coplen T.B. Guidelines and recommended terms for expressing stable isotope results // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2011. – V. 25. – P. 2538–2560.
 138. Cornell D.H., Schütte S.S., Eglington B.L. The Ongeluk basaltic andesite formation in Griqualand West, South Africa: submarine alteration in a 2222 Ma proterozoic sea //

- Precambrian Res. – 1996. – V. 79. – P. 101–123.
139. Craddock P.R., Rouxel O.J., Ball L.A., Bach W. Sulfur isotope measurement of sulfate and sulfide by high-resolution MC-ICP-MS // *Chem. Geol.* – 2008. – V. 253. – P. 102–113.
 140. Crowe S.A., Paris G., Katsev S., Jones C., Kim S.-T., Zerkle A.L., Nomosatryo S., Fowle D.A., Adkins J.F., Sessions A.L., Farquhar J., Canfield D. E. Sulfate was a trace constituent of Archean seawater // *Science.* – 2014. – V. 346. – P. 735–739.
 141. Danielache S.O., Eskebjerg C., Johnson M.S., Ueno Y., Yoshida N. High-precision spectroscopy of ^{32}S , ^{33}S , and ^{34}S sulfur dioxide: Ultraviolet absorption cross sections and isotope effects // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 2008. – V. 113. – P. 1–14.
 142. Danielache S.O., Hattori S., Johnson M.S., Ueno Y., Nanbu S., Yoshida N. Photoabsorption cross-section measurements of ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , and ^{36}S sulfur dioxide for the $\text{B}^1\text{B}_1 - \text{X}^1\text{A}_1$ absorption band // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 2012 – V 117.
 143. Defouilloy C., Cartigny P., Assayag N., Moynier F., Barrat J.-A. High-precision sulfur isotope composition of enstatite meteorites and implications of the formation and evolution of their parent bodies // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2016. – V. 172. – P. 393–409.
 144. Dewitt H.L., Hasenkopf C.A., Trainer M.G., Farmer D.K., Jimenez J.L., McKay C.P., Toon O.B., Tolbert M.A. The formation of sulfate and elemental sulfur aerosols under varying laboratory conditions: Implications for early Earth // *Astrobiology.* – 2010. – V. 10. – P. 773–781.
 145. Ding T., Valkiers S., Kipphardt H., De Bièvre P., Taylor P.D.P., Gonfiantini R., Krouse R. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2001. – V. 65. – P. 2433–2437.
 146. Dole M., Rudd D.P., Muchow G.R., Comte C. Isotopic Composition of Oxygen in the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide // *J. Chem. Phys.* – 1952. – V. 20. – P. 961–968.
 147. Domagal-Goldman S.D., Meadows V.S., Claire M.W., Kasting J.F. Using Biogenic Sulfur Gases as Remotely Detectable Biosignatures on Anoxic Planets // *Astrobiology.* – 2011. – V. 11. – P. 419–441.
 148. Dominguez G., Wilkins G., Thiemens M. H. A photochemical model and sensitivity study of the triple-oxygen isotopic ($\Delta^{17}\text{O}$) composition of NO_y , HO_x , and H_2O_2 in a polluted boundary layer // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* – 2009. – V. 9. – P. 13355–13406.

149. Donoghue K.A., Ripley E.M., Li C. Sulfur isotope and mineralogical studies of Ni-Cu sulfide mineralization in the bovine igneous complex intrusion, Baraga Basin, Northern Michigan // *Econ. Geol.* – 2014. – V. 109. – P. 325–341.
150. Eickmann B., Hofmann A., Wille M., Bui T.H., Wing B.A., Schoenberg R. Isotopic evidence for oxygenated Mesoarchaeon shallow oceans // *Nat. Geosci.* – 2018. – V. 11. – P. 133–138.
151. Endo Y., Danielache S.O., Ueno Y. Total pressure dependence of sulfur mass-independent fractionation by SO₂ photolysis // *Geophys. Res. Lett.* – 2019. – V. 46. – P. 483–491.
152. Endo Y., Danielache S.O., Ueno Y., Hattori S., Johnson M.S., Yoshida N., Kjaergaard H.G. Photoabsorption cross section measurements of ³²S, ³³S, ³⁴S and ³⁶S sulfur dioxide from 190 to 220nm // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 2015. – V. 120. – P. 2546–2557.
153. Endo Y., Ueno Y., Aoyama S., Danielache S.O. Sulfur isotope fractionation by broadband UV radiation to optically thin SO₂ under reducing atmosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2016. – V. 453. – P. 9–22.
154. Evans D.A., Beukes N.J., Kirschvink J.L. Low-latitude glaciation in the Palaeoproterozoic era // *Nature*.–1997. – V. 386. – P. 262–266.
155. Farquhar J. Mass-independent sulfur of inclusions in diamond and sulfur recycling on early earth // *Science*. – 2002. – V. 298. – P. 2369–2372.
156. 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. – V. 298. – P. 2369–2372.
157. Farquhar J., Wing B.A. The terrestrial record of stable sulphur isotopes: A review of the implications for evolution of Earth's sulphur cycle // *Geological Society Special Publication*. – 2005. – V. 248. – P. 167– 177.
158. Farquhar J., Bao H., Thiemens M. Atmospheric Influence of Earth ' s Earliest Sulfur Cycle. *Science*. – 2000. – V. 289. – P. 756–759.
159. Farquhar J., Cliff J., Zerkle A.L., Kamysny A., Poulton S.W., Claire M., Adams D., Harms B. Pathways for Neoproterozoic pyrite formation constrained by mass-independent sulfur isotopes // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2013. – V. 110. – P. 17638–17643.
160. Farquhar J., Johnston D.T. The oxygen cycle of the terrestrial planets: insights into the processing and history of oxygen in surface environments // *Rev. Mineral. Geochemistry*. – 2008.– V. 68. – P. 463–492.
161. Farquhar J., Johnston D.T., Wing B.A., Habicht K.S., Canfield D.E., Airieau S.,

- Thiemens M.H. Multiple sulphur isotopic interpretations of biosynthetic pathways: implications for biological signatures in the sulphur isotope record // *Geobiology*. – 2003. – V. 1. – P. 27–36.
162. Farquhar J., Kim S.-T., Masterson A. Implications from sulfur isotopes of the Nakhla meteorite for the origin of sulfate on Mars // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2007. – V. 264. – P. 1–8.
163. Farquhar J., Peters M., Johnston D.T., Strauss H., Masterson A., Wiechert U., Kaufman A.J. Isotopic evidence for Mesoarchaeon anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry // *Nature*. – 2007. – V. 449. – P. 706–709.
164. Farquhar J., Savarino J., Airieau S., Thiemens M.H. Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the early atmosphere // *J. Geophys. Res. E Planets*. – 2001. – V. 106. – P. 32829–32839.
165. Farquhar J., Savarino J., Jackson T.L., Thiemens M.H. Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites // *Nature*. – 2000. – V. 404. – P. 50–52.
166. Farquhar J., Wing B.A. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2003. – V. 213. – P. 1–13.
167. Feilberg K.L., Wiegel A.A., Boering K.A. Probing the unusual isotope effects in ozone formation: Bath gas and pressure dependence of the non-mass-dependent isotope enrichments in ozone // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – V. 556. – P. 1–8.
168. Franklin J.M., Gibson H.L., Jonasson I.R., Galley A.G. Volcanogenic Massive Sulfide Deposits // In: Hedenquist, J.W., Thompson, J.F.H., Goldfarb, R.J., Richards J.P. (Eds.), *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. – Littleton, CO, Society of Economic Geologists, 2005. – P. 523–560.
169. Franz H.B., Danielache S.O., Farquhar J., Wing B.A. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes during broadband SO₂ photolysis: Comparison between ¹⁶O- and ¹⁸O-rich SO₂ // *Chem. Geol.* – 2013. – V. 362. – P. 56–65.
170. Franz H.B., Kim S.-T., Farquhar J., Day J.M.D., Economos R.C., McKeegan K.D., Schmitt A.K., Irving A.J., Hoek J. Dottin J. Isotopic links between atmospheric chemistry and the deep sulphur cycle on Mars // *Nature*. – 2014. – V. 508. – P. 364–368.
171. Frei R., Gaucher C., Poulton S.W., Canfield D.E. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes // *Nature*. – 2009. – V. 461. – P. 250–253.

172. Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Luedtke N.A., Heath G.R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., Maynard V. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1979. – V. 43. – P. 1075–1090.
173. Fu J., Hu Z., Li J., Yang L., Zhang W., Liu Y., Li Q., Zong K. and Hu S. Accurate determination of sulfur isotopes ($\delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$) in sulfides and elemental sulfur by femtosecond laser ablation MC-ICP-MS with non-matrix matched calibration. *J. Anal. At. Spectrom.* 2017. – V. 32. – P. 2341–2351.
174. Fu J., Hu Z., Zhang W., Yang L., Liu Y., Li M., Zong K., Gao S., Hu S. In situ sulfur isotopes ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$) analyses in sulfides and elemental sulfur using high sensitivity cones combined with the addition of nitrogen by laser ablation MC-ICP-MS // *Anal. Chim. Acta.* – 2016. – V. 911. – P. 14–26.
175. Gaillard F., Scaillet B., Arndt N.T. Atmospheric oxygenation caused by a change in volcanic degassing pressure // *Nature.* – 2011. – V. 478. – P. 229–232.
176. Gao X., Thiemens M.H. Isotopic composition and concentration of sulfur in carbonaceous chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1993. – V. 57. – P. 3159–3169.
177. Gao X., Thiemens M.H. Systematic study of sulfur isotopic composition in iron meteorites and the occurrence of excess ^{33}S and ^{36}S // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1991. – V. 55. – P. 2671–2679.
178. Gao X., Thiemens M.H. Variations of the isotopic composition of sulfur in enstatite and ordinary chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1993. – V. 57. – P. 3171–3176.
179. Gao Y.Q., Chen W.-C., Marcus R.A. A theoretical study of ozone isotopic effects using a modified ab initio potential energy surface // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. P. 1536–1543.
180. Gao Y.Q., Marcus R.A. On the theory of the strange and unconventional isotopic effects in ozone formation // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – P. 137.
181. Gao Y.Q., Marcus R.A. Strange and Unconventional Isotope Effects in Ozone Formation // *Science.* – 2001. – V. 293. – P. 259–263.
182. Geib K.H., Harteck P. Eine neue Form von H_2O_2 // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A and B Serie).* – 1932. – V. 65. – P. 1551–1555.
183. Gilbert S.E., Danyushevsky L.V., Goemann K., Death D. Fractionation of sulphur relative to iron during laser ablation-ICP-MS analyses of sulphide minerals: implications for quantification // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2014. – V. 29. – P. 1024–

- 1033.
184. Gilbert R.G., Smith S.C. Theory of Unimolecular and Recombination Reactions – Publisher: Blackwell Science Inc, Oxford, UK, 1990. – 356 p.
185. Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Reddy S.M., Poller U., Bayanova T.B., Mazukabzov A.M., Dril S., Todt W., Pisarevsky S.A. Palaeoproterozoic to Eoarchean crustal growth in southern Siberia: a Nd-isotope synthesis // Geological Society, London, Special Publications. – 2009. – V. 323. – P. 127–143.
186. Goldblatt C., Lenton T.M., Watson A.J. Bistability of atmospheric oxygen and the Great Oxidation // Nature. – 2006. – V. 443. – P. 683–686.
187. Goldman M.J., Ono S., Green W.H. Correct symmetry treatment for X + X reactions prevents large errors in predicted isotope enrichment // J. Phys. Chem. – 2019. – V. 123. – P. 2320–2324.
188. Gough D.O. Solar interior structure and luminosity variations // Sol. Phys. – 1981. – V. 74. – P. 21–34.
189. Greenwood J.P., Mojzsis S.J., Coath C.D. Sulfur isotopic compositions of individual sulfides in Martian meteorites ALH84001 and Nakhla: implications for crust–regolith exchange on Mars // Earth Planet. Sci. Lett. – 2000. – V. 184. – P. 23–35.
190. Guenther J., Erbacher B., Krankowsky D., Mauersberger K. Pressure dependence of two relative ozone formation rate coefficients // Chem. Phys. Lett. – 1999. – V. 306. – P. 209–213.
191. Guinan E.F., Ribas I. The evolving Sun and its influence on planetary environments, ed. by Montesinos B., Giménez A., Guinan E.F. – San Francisco, Publisher: ASP, 2002. – V. 269. – P. 85–107.
192. Gumsley A.P., Chamberlain K.R., Bleeker W., Söderlund U., De Kock M.O., Larsson E.R., Bekker A. Timing and tempo of the great oxidation event // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. – 2017. – V. 114. – P. 1811–1816.
193. Guy B.M., Ono S., Gutzmer J., Kaufman A.J., Lin Y., Fogel M.L., Beukes N.J. A multiple sulfur and organic carbon isotope record from non-conglomeratic sedimentary rocks of the Mesoarchean Witwatersrand Supergroup, South Africa // Precambrian Res. – 2012. – V. 216–219. – P. 208–231.
194. Habicht K.S. Calibration of Sulfate Levels in the Archean Ocean // Science. – 2002. – V. 298. – P. 2372–2374.
195. Habicht K.S., Canfield D.E. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1997. – V. 61. – P. 5351–5361.

196. Habicht K.S., Canfield D.E., Rethmeier J. Sulfur isotope fractionation during bacterial reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1998. – 62. – P. 2585–2595.
197. Halevy I., Johnston D.T., Schrag D.P. Explaining the structure of the Archean mass-independent sulfur isotope record // *Science.* – 2010. – V. 329. – P. 204–207.
198. Haqq-Misra J., Kasting J.F., Lee S. Availability of O₂ and H₂O₂ on pre-photosynthetic earth // *Astrobiology.* – 2011. – V. 11. – P. 293–302.
199. Harada M., Tajika E., Sekine Y. Transition to an oxygen-rich atmosphere with an extensive overshoot triggered by the Paleoproterozoic snowball Earth // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2015. – V. 419. – P. 178–186.
200. Harman C.E., Pavlov A.A., Babikov D., Kasting J.F. Chain formation as a mechanism for mass-independent fractionation of sulfur isotopes in the Archean atmosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2018. – V. 496. – P. 238–247.
201. Harrison A.G., Thode H.G. Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies // *Trans. Faraday Soc.* – 1958. – V. 54. – P. 84–92.
202. Hathorn B.C., Marcus R.A. An intramolecular theory of the mass-independent isotope effect for ozone. I. // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111. – P. 4087–4100.
203. Hathorn B.C., Marcus R.A. An intramolecular theory of the mass-independent isotope effect for ozone. II. Numerical implementation at low pressures using a loose transition state // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – P. 9497–9509.
204. Hattori S., Danielache S.O., Johnson M.S., Schmidt J.A., Kjaergaard H.G., Toyoda S., Ueno Y., Yoshida N. Ultraviolet absorption cross sections of carbonyl sulfide isotopologues OC³²S, OC³³S, OC³⁴S and O¹³CS: isotopic fractionation in photolysis and atmospheric implications // *Atmos. Chem. Phys.* – 2011. – V. 11. – P. 10293–10303.
205. Hébrard E., Marty B. Coupled noble gas-hydrocarbon evolution of the early Earth atmosphere upon solar UV irradiation // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2014. – V. 385. – P. 40–48.
206. Heicklen J., Kelly N., Partymiller K. The photophysics and photochemistry of SO₂ // *Rev. Chem. Intermed.* – 1980. – V. 3. – P. 315–404.
207. Heidenreich J.E., Thiemens M.H. A non-mass-dependent oxygen isotope effect in the production of ozone from molecular oxygen: The role of molecular symmetry in isotope chemistry // *J. Chem. Phys.* – 1986. – V. 84. – P. 2129–2136.
208. Hoffman P.F., Schrag D.P. The snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change // *Terra Nov.* – 2002. – V. 14. – P. 129–155.

209. Hofmann A., Bekker A., Rouxel O., Rumble D., Master S. Multiple sulphur and iron isotope composition of detrital pyrite in Archaean sedimentary rocks: A new tool for provenance analysis // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2009. – V. 286. – P. 436–445.
210. Holland H.D. Model for the evolution of the Earth's atmosphere // In *Petrologic Studies Geological Society of America, USA.* – 1962. – P. 447–477.
211. Holland H.D. The oceans; a possible source of iron in iron-formations // *Econ. Geol.* – 1973. – V. 68. – P. 1169–1172.
212. Holland H.D. The oxygenation of the atmosphere and oceans // *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* – 2006. – V. 361. – P. 903–915.
213. Hölttä P., Heilimo E., Huhma H. et al. The Archaean Karelia and Belomorian Provinces, Fennoscandian Shield / Eds. Y. Dilek, H. Furnes // *Evolution of Archean Crust and Early Life. Modern Approaches in Solid Earth Sciences.* Springer. – 2014. – V.7. – P. 55–102.
214. Hu G., Rumble D. and Wang P. An ultraviolet laser microprobe for the in situ analysis of multisulfur isotopes and its use in measuring Archean sulfur isotope mass-independent anomalies // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2003. – V. 67. – P. 3101–3118.
215. Hulston J.R., Thode H.G. Cosmic-ray-produced ^{36}S and ^{33}S in the metallic phase of iron meteorites // *J. Geophys. Res.* – 1965a. – V. 70. – P. 4435–4442.
216. Hulston J.R., Thode H.G. Variations in the ^{33}S , ^{34}S , and ^{36}S contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects // *J. Geophys. Res.* – 1965b. – V. 70. – P. 3475–3484.
217. Huston D.L., Logan G.A. Barite, BIFs and bugs: evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2004. – V. 220. – P. 41–55.
218. Huston D.L., Pehrsson S., Eglinton B.M., Zaw K. The geology and metallogeny of volcanic-hosted massive sulfide deposits: variations through geologic time and with tectonic setting // *Econ. Geol.* – 2010. – V. 105. – P. 571–591.
219. Hydutsky D.P., Bianco N.J., Castleman A.W. The photodissociation of SO_2 between 200 and 197nm // *Chem. Phys.* – 2008. – V. 350. – P. 212–219.
220. Ianni J.C. A comparison of the Bader-Deuflhard and the Cash-Karp Runge-Kutta integrators for the GRI-MECH 3.0 model based on the chemical kinetics code Kintecus // In *Computational Fluid and Solid Mechanics.* – 2003. – P. 1368–1372.
221. Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution // *Chem. Geol.* – 2018. – V. 493. P.

- 316–326.
222. Ignatev A., Velivetchkaia T., Sugimoto A., Ueta A. A soil water distillation technique using He-purging for stable isotope Analysis // *Journal of hydrology*. – 2013. – V. 498. – P. 265–273.
 223. Ishihara S., Sasaki A. Sulfur isotopic ratios of the magnetite-series and ilmenite-series granitoids of the Sierra Nevada batholith – A reconnaissance study // *Geology*. – 1989. – V. 17. – P. 788–791.
 224. Itikawa Y., Mason N. Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 2005. – V. 34. – P. 1–22.
 225. Izon G., Zerkle A.L., Williford K.H., Farquhar J., Poulton S.W., Claire M.W. Biological regulation of atmospheric chemistry en route to planetary oxygenation // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2017. – V. 114. – P. E2571–E2579.
 226. Janssen C., Guenther J., Krankowsky D., Mauersberger K. Temperature dependence of ozone rate coefficients and isotopologue fractionation in ^{16}O – ^{18}O oxygen mixtures // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 367. – P. 34–38.
 227. Jia L., Cai C., Yang H., Li H., Wang T., Zhang B., Jiang L., Tao X. Thermochemical and bacterial sulfate reduction in the Cambrian and Lower Ordovician carbonates in the Tazhong Area, Tarim Basin, NW China: evidence from fluid inclusions, C, S, and Sr isotopic data // *Geofluids*. – 2015. – V. 15. – P. 421–437.
 228. Jinzhang G., Aixiang W., Yan F., Jianlin W., Dongping M., Xiao G., Yan L., Wu Y. Analysis of Energetic Species Caused by Contact Glow Discharge Electrolysis in Aqueous Solution // *Plasma Sci. Technol.* – 2008. – V. 10. – P. 30–38.
 229. Johnson C.A., Mast M.A., Kester C.L. Use of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ to trace atmospherically-deposited sulfate in surface waters: A case study in Alpine watersheds in the Rocky Mountains // *Geophys. Res. Lett.* – 2001. – V. 28. – P. 4483–4486.
 230. Johnston D.T. Multiple sulfur isotope fractionations in biological systems: A case study with sulfate reducers and sulfur disproportionators // *Am. J. Sci.* – 2005. – V. 305. – P. 645–660.
 231. Johnston D.T. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle // *Earth-Science Rev.* – 2011. – V. 106. – P. 161–183.
 232. Johnston D.T., Farquhar J., Canfield D.E. Sulfur isotope insights into microbial sulfate reduction: When microbes meet models // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2007. – V. 71. – P. 3929–3947.
 233. Johnston D.T., Farquhar J., Summons R.E., Shen Y., Kaufman A.J., Masterson A.L., Canfield D.E. Sulfur isotope biogeochemistry of the Proterozoic McArthur Basin //

- Geochim. Cosmochim. Acta. – 2008. – V. 72. – P. 4278–4290.
234. Johnston J.C., Thiemens M.H. The isotopic composition of tropospheric ozone in three environments // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 1997. – V. 102. – P. 25395–25404.
235. Jones R.A., Chan W., Venugopalan M. Studies of water vapor dissociated by microwave discharges at low flow rates. I. Effect of residence time in the traversed volume on product yields at liquid air temperature // *J. Phys. Chem.* – 1969. – V. 73. – P. 3693–3697.
236. Jones R.A., Winkler C.A. Reactions in dissociated water vapor // *Can. J. Chem.* – 1951. – V. 29. – P. 996–1009.
237. Jørgensen B.B. Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulphate reduction // *Nature.* – 1982. – V. 296. – P. 643–645.
238. Kaiser J., Röckmann T. Absence of isotope exchange in the reaction of $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$ and the global $\Delta^{17}\text{O}$ budget of nitrous oxide // *Geophys. Res. Lett.* – 2005. – V. 32. – P. L15808.
239. Kaiser J., Röckmann T., Brenninkmeijer C.A.M. Contribution of mass-dependent fractionation to the oxygen isotope anomaly of atmospheric nitrous oxide // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 2004. – V. 109.
240. Kaltenegger L., Sasselov D. Detecting planetary geochemical cycles on exoplanets: Atmospheric signatures and the case of SO_2 // *Astrophys. J.* – 2010. – V. 708. – P. 1162–1167.
241. Kasting J. Earth's early atmosphere // *Science.* – 1993. – V. 259. – P. 920–926.
242. Kasting J.F. Earth history: the rise of atmospheric oxygen // *Science.* – 2001. – V. 293. – P. 819–820.
243. Kasting J.F. Methane and climate during the Precambrian era // *Precambrian Res.* – 2005. – V. 137. – P. 119–129.
244. Kasting J.F., Egglar D.H. and Raeburn S.P. Mantle redox evolution and the oxidation state of the archean atmosphere // *J. Geol.* – 1993. – V. 101. – P. 245–257.
245. Kasting J.F., Holland H.D., Pinto J.P. Oxidant abundances in rainwater and the evolution of atmospheric oxygen // *J. Geophys. Res.* – 1985. – V. 90 – P. 10497–10510.
246. Kasting J.F., Pavlov A.A., Siefert J.L. A coupled ecosystem-climate model for predicting the methane concentration in the archean atmosphere // *Orig. Life Evol. Biosph.* – 2001. – V. 31. – P. 271–285.
247. Kasting J.F., Pollack J.B., Crisp D. Effects of high CO_2 levels on surface temperature and atmospheric oxidation state of the early Earth // *J. Atmos. Chem.* – 1984. – V. 1. –

- P. 403–428.
248. Kasting J.F., Zahnle K.J., Pinto J.P., Young A.T. Sulfur, ultraviolet radiation, and the early evolution of life // *Orig. Life Evol. Biosph.* – 1989. – V. 19. – P. 252–253.
 249. Katagiri H., Sako T., Hishikawa A., Yazaki T., Onda K., Yamanouchi K., Yoshino K. Experimental and theoretical exploration of photodissociation of SO₂ via the \tilde{C}^1B_2 state: identification of the dissociation pathway // *J. Mol. Struct.* – 1997. – V. 413-414. – P. 589–614.
 250. Kaufman A.J., Johnston D.T., Farquhar J., Masterson A.L., Lyons T.W., Bates S., Anbar A.D., Arnold G.L., Garvin J., Buick R. Late Archean Biospheric Oxygenation and Atmospheric Evolution // *Science.* – 2007. – V. 317. – P. 1900–1903.
 251. Kaye J.A., Strobel D.F. Enhancement of heavy ozone in the Earth's atmosphere? // *J. Geophys. Res.* – 1983. – V. 88. – P. 8447–8452.
 252. Keller-Rudek H., Moortgat G.K., Sander R., Sørensen R. The MPI-mainz UV/VIS spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest // *Earth Syst. Sci. Data.* – 2013. – V. 5. – P. 365–373.
 253. Kemp A.L.W., Thode H.G. The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1968. – V. 32. – P. 71–91.
 254. Kirschvink J.L., Gaidos E.J., Bertani L.E., Beukes N.J., Gutzmer J., Maepa L.N., Steinberger R.E. Paleoproterozoic snowball Earth: Extreme climatic and geochemical global change and its biological consequences // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2000. – V. 97. – P. 1400–1405.
 255. Kirschvink J.L., Kopp R.E. Palaeoproterozoic ice houses and the evolution of oxygen-mediating enzymes: the case for a late origin of photosystem II // *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* – 2008. – V. 363. – P. 2755–2765.
 256. Kita N.T., Ushikubo T., Fu B., Valley J.W. High precision SIMS oxygen isotope analysis and the effect of sample topography // *Chem. Geol.* – 2009. – V. 264. – P. 43–57.
 257. Konhauser K.O., Lalonde S.V., Planavsky N.J., Pecoits E., Lyons T.W., Mojzsis S.J., Rouxel O.J., Barley M.E., Rosiere C., Fralick P.W., Kump L.R., Bekker A. Aerobic bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the Great Oxidation Event // *Nature.* – 2011. – V. 478. – P. 369–373.
 258. Kopf S., Ono S. Sulfur mass-independent fractionation in liquid phase chemistry: UV photolysis of phenacylphenylsulfone as a case study // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2012. – V. 85. – P. 160–169.

259. Kopp R.E., Kirschvink J.L., Hilburn I.A., Nash C.Z. The Paleoproterozoic snowball Earth: A climate disaster triggered by the evolution of oxygenic photosynthesis // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2005. – V. 102. – P. 11131–11136.
260. Kozdon R., Kita N.T., Huberty J.M., Fournelle J.H., Johnson C.A., Valley J.W. In situ sulfur isotope analysis of sulfide minerals by SIMS: Precision and accuracy, with application to thermometry of ~3.5Ga Pilbara cherts // *Chem. Geol.* – 2010. – V. 275. – P. 243–253.
261. Krankowsky D., Bartecki F., Klees G.G., Mauersberger K., Schellenbach K., Stehr J. Measurement of heavy isotope enrichment in tropospheric ozone // *Geophys. Res. Lett.* – 1995. – V. 22. – P. 1713–1716.
262. Krankowsky D., Lämmerzahl P., Mauersberger K. Isotopic measurements of stratospheric ozone // *Geophys. Res. Lett.* – 2000. – V. 27. – P. 2593–2595.
263. Krankowsky D., Lämmerzahl P., Mauersberger K., Janssen C., Tuzson B., Röckmann T. Stratospheric ozone isotope fractionations derived from collected samples // *J. Geophys. Res.* – 2007. – V. 112. – P. D08301.
264. Kring D.A., Whitehouse M.J., Schmieder M. Microbial sulfur isotope fractionation in the chicxulub hydrothermal system // *Astrobiology.* – 2020. – V. 21.
265. Kroopnick P., Craig H. Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation // *Science.* – 1972. – V. 175. – P. 54–55.
266. Kumar P., Poirier B. Isotope shifts and band progressions in SO₂ rovibrational energy levels: using quantum theory to extract rotational constants // *Mol. Phys.* – 2019. – V. 117. – P. 2456–2469.
267. Kump L.R. The rise of atmospheric oxygen // *Nature.* – 2008. – V. 451. – P. 277–278.
268. Kump L.R., Barley M.E. Increased subaerial volcanism and the rise of atmospheric oxygen 2.5 billion years ago // *Nature.* – 2007. – V. 448. – P. 1033–1036.
269. Kump L.R., Kasting J.F., Barley M.E. Rise of atmospheric oxygen and the “upside-down” Archean mantle // *Geochemistry. Geophys. Geosystems.* – 2001. – V. 2.
270. Kurzweil F., Claire M., Thomazo C., Peters M., Hannington M., Strauss H. Atmospheric sulfur rearrangement 2.7 billion years ago: Evidence for oxygenic photosynthesis // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2013. – V. 366. – P. 17–26.
271. Labidi J., Cartigny P., Birck J.L., Assayag N., Bourrand J.J. Determination of multiple sulfur isotopes in glasses: A reappraisal of the MORB $\delta^{34}\text{S}$ // *Chem. Geol.* – 2012. – V. 334. – P. 189–198.
272. 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. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2014. – V. 133. – P. 47–67.
273. Labidi J., Cartigny P., Jackson M.G. Multiple sulfur isotope composition of oxidized Samoan melts and the implications of a sulfur isotope “mantle array” in chemical geodynamics // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2015. – V. 417. – P. 28–39.
274. Lämmerzahl P., Röckmann T., Brenninkmeijer C.A. M., Krankowsky D., Mauersberger K. Oxygen isotope composition of stratospheric carbon dioxide // *Geophys. Res. Lett.* – 2002. – V. 29. – P. 23.1–23.4.
275. Landais A., Barkan E., Luz B. Record of $\delta^{18}\text{O}$ and ^{17}O -excess in ice from Vostok Antarctica during the last 150.000 years // *Geophys. Res. Lett.* – 2008. – V. 35.
276. Lang X., Tang W., Ma H., Shen B. Local environmental variation obscures the interpretation of pyrite sulfur isotope records // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2020. – V. 533.
277. Lasaga A. C., Otake T., Watanabe Y., Ohmoto H. Anomalous fractionation of sulfur isotopes during heterogeneous reactions // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2008. – V. 268. – P. 225–238.
278. Leavitt W.D., Halevy I., Bradley A.S., Johnston D.T. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2013. – V. 110. – P. 11244–11249.
279. Lee C.C.-W., Thiemens M.H. The $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements of atmospheric sulfate from a coastal and high alpine region: A mass-independent isotopic anomaly // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 2001. – V. 106. – P. 17359–17373.
280. Lepot K. Signatures of early microbial life from the Archean (4 to 2.5 Ga) eon // *Earth-Science Rev.* – 2020. – V. 209.
281. Levin N.E., Raub T.D., Dauphas N., Eiler J.M. Triple oxygen isotope variations in sedimentary rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2014. – V. 139. – P. 173–189.
282. Liang M.C., Hartman H., Kopp R.E., Kirschvink J.L., Yung Y.L. Production of hydrogen peroxide in the atmosphere of a Snowball Earth and the origin of oxygenic photosynthesis // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2006. – V. 103. – P. 18896–18899.
283. Liljeström F.L., Knoll A.H., Tosca N.J., Cohen P.A., Macdonald F.A., Peng Y., Johnston D.T. The triple oxygen isotope composition of Precambrian chert // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2020. – V. 537.
284. Lin Y., Sim M.S., Ono S. Multiple-sulfur isotope effects during photolysis of carbonyl sulfide // *Atmos. Chem. Phys.* – 2011. – V. 11. – P. 10283–10292.
285. Locke B.R., Shih K.Y. Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical

- discharge plasma with liquid water // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2011. – V. 20.
286. Lundin R., Lammer H., Ribas I. Planetary magnetic fields and solar forcing: implications for atmospheric evolution // *Space Sci.Rev.* – 2007. – V. 129. – P. 245–278.
287. Luz B., Barkan E. Variations of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in meteoric waters // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2010. – V. 74. – P. 6276–6286.
288. Luz B., Barkan E., Bender M.L., Thiemens M.H., Boering K.A. Triple-isotope composition of atmospheric oxygen as a tracer of biosphere productivity // *Nature.* – 1999. – V. 400. – P. 547–550.
289. Lyons J.R. Atmospherically-derived mass-independent sulfur isotope signatures, and incorporation into sediments // *Chem. Geol.* – 2009. – V. 267. – P. 164–174.
290. Lyons J.R. Photolysis of long-lived predissociative molecules as a source of mass-independent isotope fractionation: The example of SO_2 // *Advances in Quantum Chemistry.* – 2008. – V. 55. – P. 57–74.
291. Lyons J.R. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes by isotope-selective photodissociation of SO_2 // *Geophys. Res. Lett.* – 2007. – V. 34. – P. 1–5.
292. Lyons J.R. Transfer of mass-independent fractionation in ozone to other oxygen-containing radicals in the atmosphere // *Geophys. Res. Lett.* – 2001. – V. 28. – P. 3231–3234.
293. Lyons J.R., Herde H., Stark G., Blackie D.S., Pickering J.C., de Oliveira N. VUV pressure-broadening in sulfur dioxide // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2018. – V. 210. – P. 156–164.
294. Lyons T.W., Reinhard C.T., Planavsky N.J. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere // *Nature.* – 2014. – V. 506. – P. 307–315.
295. Machel H. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings — old and new insights // *Sediment. Geol.* – 2001. – V. 140. – P. 143–175.
296. Machel H.G., Krouse H.R., Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction // *Appl. Geochemistry.* – 1995. – V. 10. – P. 373–389.
297. Maeda K., Wall M.L., Carr L.D. Hyperfine structure of the hydroxyl free radical (OH) in electric and magnetic fields // *New J. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 045014.
298. Mahata S., Bhattacharya S.K. Anomalous enrichment of O^{17} and C^{13} in photodissociation products of CO_2 : Possible role of nuclear spin // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – P. 234312.
299. Manatt S.L., Lane A.L. A compilation of the absorption cross-sections of SO_2 from

- 106 to 403 nm // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 1993. – V. 50. – P. 267–276.
300. Mason P.R.D., Košler J., de Hoog J.C.M., Sylvester P.J., Meffan-Main S. In situ determination of sulfur isotopes in sulfur-rich materials by laser ablation multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS) // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2006. – V. 21. – P. 177–186.
301. Masterson A.L., Farquhar J., Wing B.A. Sulfur mass-independent fractionation patterns in the broadband UV photolysis of sulfur dioxide: Pressure and third body effects // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2011. – V. 306. – P. 253–260.
302. Matsuhisa Y., Goldsmith J.R., Clayton R.N. Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250°C and 15 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1978. – V. 42. – P. 173–182.
303. Mätzing, H. Chemical kinetics of flue gas cleaning by irradiation with electron // *Advances in Chem. Phys.* – 1991. – V. 80. – P. 315–402
304. Mauersberger K. Measurement of heavy ozone in the stratosphere // *Geophys. Res. Lett.* – 1981. – V. 8. – P. 935–937.
305. Mauersberger K. Ozone isotope measurements in the stratosphere // *Geophys. Res. Lett.* – 1987. – V. 14. – P. 80–83.
306. Mauersberger K., Erbacher B., Krankowsky D., Günther J., Nickel R. Ozone isotope enrichment: isotopomer-specific rate coefficients // *Science.* – 1999. – V. 283. – P. 370–372.
307. Mauersberger K., Krankowsky D., Janssen C., Schinke R. Assessment of the ozone isotope effect // *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* – 2005. – V. 50. – P. 1–54.
308. Mauersberger K., Lämmerzahl P., Krankowsky D. Stratospheric ozone isotope enrichments-Revisited // *Geophys. Res. Lett.* – 2001. – V. 28. – P. 3155–3158.
309. Mauersberger K., Morton J., Schueler B., Stehr J., Anderson S. M. Multi-isotope study of ozone: Implications for the heavy ozone anomaly // *Geophys. Res. Lett.* – 1993. – V. 20. – P. 1031–1034.
310. McKay C. P., Hartman H. Hydrogen peroxide and the evolution of oxygenic photosynthesis // *Orig. Life Evol. Biosph.* – 1991. – V. 21. – P. 157–163.
311. McLauchlan K.A., Steiner U.E. The spin-correlated radical pair as a reaction intermediate // *Mol. Phys.* – 1991. – V. 73. – P. 241–263.
312. Meister P., Brunner B., Picard A., Böttcher M.E., Jørgensen B.B. Sulphur and carbon isotopes as tracers of past sub-seafloor microbial activity // *Sci. Rep.* – 2019. – V. 9. – P. 604–613.
313. Melezhik V.A., Huhma H., Condon D.J., Fallick A.E., Whitehouse M.J. Temporal

- constraints on the Paleoproterozoic Lomagundi-Jatuli carbon isotopic event // *Geology*. – 2007. – V. 35 – P. 655–658.
314. Merritt D.A., Hayes J.M. Factors controlling precision and accuracy in isotope-ratio-monitoring mass spectrometry // *Anal. Chem.* – 1994. – V. 66. – P. 2336–2347.
315. Michalski G., Böhlke J.K., Thiemens M. Long term atmospheric deposition as the source of nitrate and other salts in the Atacama Desert, Chile: New evidence from mass-independent oxygen isotopic compositions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2004. – V. 68. – P. 4023–4038.
316. Michalski G., Scott Z., Kabling M., Thiemens M.H. First measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate // *Geophys. Res. Lett.* – 2003. – V. 30.
317. Miller M.F. Isotopic fractionation and the quantification of ^{17}O anomalies in the oxygen three-isotope system // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2002. – V. 66. – P. 1881–1889.
318. Mojzsis S.J., Coath C.D., Greenwood J.P., McKeegan K.D., Harrison T.M. Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulfides determined by ion microprobe analysis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2003. – V. 67. – P. 1635–1658.
319. Monks P.S. Gas-phase radical chemistry in the troposphere // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – V. 34. – P. 376–395.
320. Montinaro A., Strauss H. Sulphur tales from the early Archean world // *International Journal of Astrobiology*. – 2016. – V. 15. – P. 177-185.
321. 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 Res.* – 2015. – V. 267. – P. 311–322.
322. Morin S., Sander R., Savarino J. Simulation of the diurnal variations of the oxygen isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) of reactive atmospheric species // *Atmos. Chem. Phys.* – 2011. – V. 11. – P. 3653–3671.
323. Morton J., Barnes J., Schueler B., Mauersberger K. Laboratory studies of heavy ozone // *J. Geophys. Res.* – 1990. – V. 95. – P. 901–907.
324. Muller É., Philippot P., Rollion-Bard C., Cartigny P., Assayag N., Marin-Carbonne J., Mohan M. R., Sarma D.S. Primary sulfur isotope signatures preserved in high-grade Archean barite deposits of the Sargur Group, Dharwar Craton, India // *Precambrian Res.* – 2017. – V. 295. – P. 38–47.
325. Nabhan S., Marin-Carbonne J., Mason P.R.D., Heubeck C. In situ S-isotope

- compositions of sulfate and sulfide from the 3.2 Ga Moodies Group, South Africa: A record of oxidative sulfur cycling // *Geobiology*. – 2020. – V. 18. – P. 426–444.
326. Oduro H., Harms B., Sintim H.O., Kaufman A.J., Cody G., Farquhar J. Evidence of magnetic isotope effects during thermochemical sulfate reduction // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2011a. – V. 108. – P. 17635–17638.
327. Oduro H., Kamyshny A., Guo W., Farquhar J. Multiple sulfur isotope analysis of volatile organic sulfur compounds and their sulfonium precursors in coastal marine environments // *Mar. Chem.* – 2011b. – V. 124. – P. 78–89.
328. Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits // *Econ. Geol.* – 1972. – V. 67. – P. 551–578.
329. Ohmoto H., Goldhaber M.B. Sulfur and carbon isotopes. In Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York, John Wiley and Sons, Inc. – 1997. – P. 517–611.
330. Ohmoto H., Lasaga A.C. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1982. – V. 46. – P. 1727–1745.
331. Ohmoto H., Rye R.O. Isotopes of sulfur and carbon. In Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York, John Wiley and Sons, Inc. – 1979. – P. 509–567.
332. Okazaki A., Ebata T., Mikami N. Degenerate four-wave mixing and photofragment yield spectroscopic study of jet-cooled SO₂ in the \tilde{C}^1B_2 state: Internal conversion followed by dissociation in the \tilde{X} state // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – P. 8752–8758.
333. Ono R., Oda T. Dynamics of ozone and OH radicals generated by pulsed corona discharge in humid-air flow reactor measured by laser spectroscopy // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93. – P. 5876–5882.
334. Ono R., Oda T. Measurement of gas temperature and OH density in the afterglow of pulsed positive corona discharge // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2008. – V. 41.
335. Ono R., Oda T. Optical Diagnosis of Pulsed Streamer Discharge under Atmospheric Pressure // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – V. 1. – P. 123–129.
336. Ono S. Early evolution of atmospheric oxygen from multiple-sulfur and carbon isotope records of the 2.9 Ga Mozaan Group of the Pongola Supergroup, Southern Africa // *South African J. Geol.* – 2006. – V. 109. – P. 97–108.
337. Ono S. Photochemistry of sulfur dioxide and the origin of mass-independent isotope fractionation in earth's atmosphere // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* – 2017. – V. 45. –

- P. 301–329.
338. Ono S., Beukes N.J., Rumble D. Origin of two distinct multiple-sulfur isotope compositions of pyrite in the 2.5Ga Klein Naute Formation, Griqualand West Basin, South Africa // *Precambrian Res.* – 2009a. – V. 169. – P. 48–57.
 339. Ono S., Eigenbrode J.L., Pavlov A.A., Kharecha P., Rumble 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. – V. 213. – P. 15–30.
 340. Ono S., Kaufman A.J., Farquhar J., Sumner D.Y., Beukes N.J. Lithofacies control on multiple-sulfur isotope records and Neoproterozoic sulfur cycles // *Precambrian Res.* – 2009b. – V. 169. – P. 58–67.
 341. Ono S., Shanks W.C., Rouxel O.J., Rumble D. S-33 constraints on the seawater sulfate contribution in modern seafloor hydrothermal vent sulfides // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2007. – V. 71. – P. 1170–1182.
 342. Ono S., Whitehill A.R., Lyons J.R. Contribution of isotopologue self-shielding to sulfur mass-independent fractionation during sulfur dioxide photolysis // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 2013. – V. 118. – P. 2444–2454.
 343. Ono S., Wing B., Johnston D., Farquhar J., Rumble D. Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2006a. – V. 70. – P. 2238–2252.
 344. Ono S., Wing B., Rumble D., Farquhar J. High precision analysis of all four stable isotopes of sulfur (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S) at nanomole levels using a laser fluorination isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry // *Chem. Geol.* – 2006b. – V. 225. – P. 30–39.
 345. Ozaki K., Tajika E., Hong P.K., Nakagawa Y., Reinhard C.T. Effects of primitive photosynthesis on Earth's early climate system // *Nat. Geosci.* – 2018. – V. 11. – P. 55–59.
 346. Pavlov A.A., Kasting J.F. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in archean sediments: strong evidence for an anoxic archean atmosphere // *Astrobiology.* – 2002. – V. 2. – P. 27–41.
 347. Pavlov A.A., Kasting J.F., Brown L.L., Rages K.A., Freedman R. Greenhouse warming by CH_4 in the atmosphere of early Earth // *J. Geophys. Res. Planets.* – 2000. – V. 105. – P. 11981–11990.
 348. Pecoits E., Smith M.L., Catling D.C., Philippot P., Kappler A., Konhauser K.O. Atmospheric hydrogen peroxide and Eoarchean iron formations // *Geobiology.* – 2015.

- V. 13. – P. 1–14.
349. Penniston-Dorland S.C., Mathez E.A., Wing B.A., Farquhar J., Kinnaird J.A. Multiple sulfur isotope evidence for surface-derived sulfur in the Bushveld Complex // *Earth Planet Sci. Lett.* – 2012. – V. 337–338. – P. 236–242.
350. Penniston-Dorland S.C., Wing B.A., Nex P.A.M., Kinnaird J.A., Farquhar J., Brown M., Sharman E.R. Multiple sulfur isotopes reveal a magmatic origin for the Platreef platinum group element deposit, Bushveld Complex, South Africa // *Geology.* – 2008. – V. 36. – P. 979–982.
351. Perri M.J., Van Wyngarden A.L., Boering K.A., Lin J.J., Lee Y.T. Dynamics of the $O(^1D)+CO_2$ oxygen isotope exchange reaction // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 8213–8216.
352. Peters S.T.M., Alibabae N., Pack A., McKibbin S.J., Raeisi D., Nayebi N., Torab F., Ireland T., Lehmann B. Triple oxygen isotope variations in magnetite from iron-oxide deposits, central Iran, record magmatic fluid interaction with evaporite and carbonate host rocks // *Geology.* – 2020. – V. 48. – P. 211–215.
353. Philippot P., Van Zuilen M., Lepot K., Thomazo C., Farquhar J., Van Kranendonk M.J. Early archaean microorganisms preferred elemental sulfur, not sulfate // *Science.* – 2007. – V. 317. – P. 1534–1537.
354. Philippot P., van Zuilen M., Rollion-Bard C. Variations in atmospheric sulphur chemistry on early Earth linked to volcanic activity // *Nat. Geosci.* – 2012. – V. 5. – P. 668–674.
355. Pillinger C.T., Greenwood R.C., Johnson D., Gibson J.M., Tindla A. G., Verchovsky A.B., Buikin A.I., Franchi I.A., Grady M.M. Light element geochemistry of the Chelyabinsk meteorite // *Geochem. Intern.* – 2013. – V. 51. – P. 540–548.
356. Planavsky N.J., Reinhard C.T., Isson T.T., Ozaki K., Crockford P.W. Large mass-independent oxygen isotope fractionations in mid-proterozoic sediments: evidence for a low-oxygen atmosphere? // *Astrobiology.* – 2020. – V. 20. – P. 628–636.
357. Pribil M.J., Ridley W.I., Emsbo P. Sulfate and sulfide sulfur isotopes ($\delta^{34}S$ and $\delta^{33}S$) measured by solution and laser ablation MC-ICP-MS: An enhanced approach using external correction // *Chem. Geol.* – 2015. – V. 412. – P. 99–106.
358. Puchtel I.S., Hofmann A.W., Amelin Yu.V., Garbe-Schönberg C.-D., Samsonov A.V., Shchipansky A.A. Combined mantle plume-island arc model for the formation of the 2.9 Ga Sumozero-Kenozero greenstone belt, SE Baltic Shield: Isotope and trace element constraints // *Geochimica et Cosmochimica acta.* – 1999. – Vol. 63. – № 21. – P. 3579–3595.

359. Rai V.K., Jackson T.L., Thiemens M.H. Photochemical mass-independent sulfur isotopes in achondritic meteorites // *Science*. – 2005. – V. 309. – P. 1062–1065.
360. Rai V.K., Thiemens M.H. Mass independently fractionated sulfur components in chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2007. – V. 71. – P. 1341–1354.
361. Ranjan S. The UV environment for prebiotic chemistry: connecting origin-of-life scenarios to planetary environments // *Doctoral dissertation, Harvard University, Graduate School of Arts & Sciences, 2017*.
362. Rasmussen B., Buick R. Oily old ores: Evidence for hydrothermal petroleum generation in an Archean volcanogenic massive sulfide deposit // *Geology*. – 2000. – V. 28. – P. 731–734.
363. Rasmussen B., Buick R. Redox state of the Archean atmosphere: Evidence from detrital heavy minerals in ca. 3250–2750 Ma sandstones from the Pilbara Craton, Australia // *Geology*. – 1999. – V. 27. – P. 115–118.
364. Reeburgh W.S. Rates of Biogeochemical Processes in Anoxic Sediments // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* – 1983. – V. 11. – P. 269–298.
365. Rees C.E. Sulphur isotope measurements using SO₂ and SF₆ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1978. – V. 42. – P. 383–389.
366. Ribas I., Guinan E.F., Gudel M., Audard M. Evolution of the Solar activity over time and effects on planetary atmospheres. I. High-energy irradiances (1–1700Å) // *Astrophys. J.* – 2005. – V. 622. – P. 680–694.
367. Ribas I., Porto De Mello G.F., Ferreira L.D., Hébrard E., Selsis F., Catalán S., Garcés A., Do Nascimento J.D., De Medeiros J.R. Evolution of the solar activity over time and effects on planetary atmospheres. II. κ^1 Ceti, an analog of the sun when life arose on earth // *Astrophys. J.* – 2010. – V. 714. – P. 384–395.
368. Ripley E.M. Systematics of sulphur and oxygen isotopes in mafic igneous rocks and Cu-Ni-PGE mineralization. In: *Dynamic processes in magmatic ore deposits and their application in mineral exploration // Geological Association of Canada, Short Course Notes*. – 1999. – V. 13. – P. 111–158.
369. Robl S., Wörner M., Maier D., Braun A.M. Formation of hydrogen peroxide by VUV-photolysis of water and aqueous solutions with methanol // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2012. – V. 11. – P. 1041–1050.
370. Röckmann T., Brenninkmeijer C.A.M., Neeb P., Crutzen P.J. Ozonolysis of nonmethane hydrocarbons as a source of the observed mass independent oxygen isotope enrichment in tropospheric CO. // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 1998. – V. 103. – P. 1463–1470.

371. Röckmann T., Kaiser J., Crowley J.N., Brenninkmeijer C.A.M., Crutzen P.J. The origin of the anomalous or “mass-independent” oxygen isotope fractionation in tropospheric N₂O // *Geophys. Res. Lett.* – 2001. – V. 28. – P. 503–506.
372. Rodebush W.H., Keizer C.R., McKee F.S., Quagliano J.V. The reactions of the hydroxyl radical 1 // *J. Am. Chem. Soc.* – 1947. – V. 69. – P. 538–540.
373. Rodebush W.H., Wahl M.H. The reactions of the hydroxyl radical in the electrodeless discharge in water vapor // *J. Chem. Phys.* – 1933. – V. 1. – P. 696–702.
374. Roerdink D.L., Mason P.R.D., Farquhar J., Reimer T. Multiple sulfur isotopes in Paleoproterozoic barites identify an important role for microbial sulfate reduction in the early marine environment // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2012. – V. 331-332. – P. 177–186.
375. Roerdink D.L., Mason P.R.D., Whitehouse M.J., Reimer T. High-resolution quadrupole sulfur isotope analyses of 3.2 Ga pyrite from the Barberton Greenstone Belt in South Africa reveal distinct environmental controls on sulfide isotopic arrays // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2013. – V. 117. – P. 203–215.
376. Romero A.B., Thiemens M. Mass-independent sulfur isotopic compositions in present-day sulfate aerosols // *J. Geophys. Res.* – 2003. – V. 108.
377. Rosen O.M., Condie K.C., Natapov L.M., Nozhkin A.D. Archean and early Proterozoic evolution of the Siberian craton: a preliminary assessment // *Archean Crustal Evolution*. Amsterdam: Elsevier, 1994. P. 411–459.
378. Rosing M.T., Frei R. U-rich Archean sea-floor sediments from Greenland – indications of >3700 Ma oxygenic photosynthesis // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2004. – V. 217. – P. 237–244.
379. Rottman G.J., Woods T.N., McClintock W. *SORCE solar UV irradiance results* // *Adv. Sp. Res.* – 2006. – V. 37. – P. 201–208.
380. Rouxel O.J. Iron isotope constraints on the archean and paleoproterozoic ocean redox state // *Science.* – 2005. – V. 307. – P. 1088–1091.
381. Rumble D., Bowring S., Iizuka T., Komiya T., Lepland A., Rosing M.T., Ueno Y. The oxygen isotope composition of earth’s oldest rocks and evidence of a terrestrial magma ocean // *Geochemistry, Geophys, Geosystems.* – 2013. – V. 14. – P. 1929–1939.
382. Rumble D., Hoering T., Palin J. Preparation of SF₆ for sulfur isotope analysis by laser heating sulfide minerals in the presence of F₂ gas // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1993. – V. 57. – P. 4499–4512.
383. Rumble D., Miller M.F., Franchi I.A., Greenwood J.P. Oxygen three-isotope

- fractionation lines in terrestrial silicate minerals: an inter-laboratory comparison for hydrothermal quartz and eclogite garnet // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2007. – V. 71. – P. 3592–3600.
384. Runnegar B., Coath C., Lyons J.R., Mckeegan K.D. Mass-independent and mass-dependent sulfur processing throughout the Archean // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2002. – V. 66. – P. A64.
385. Russo R. Laser ablation in analytical chemistry—a review // *Talanta.* – 2002. – V. 57. – P. 425–451.
386. Rye R., Holland H.D. Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen; a critical review // *Am. J. Sci.* – 1998. – V. 298. – P. 621–672.
387. Sakai H., Marais D.J.D., Ueda A., Moore J.G. Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1984. – V. 48. – P. 2433–2441.
388. Sander S.P., Abbatt J., Barker J.R., Burkholder J.B., Friedl R.R., Golden D.M., Huie R.E., Kolb C.E., Kurylo M.J., Moortgat G.K., Orkin V.L., Wine P.H. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, evaluation – JPL Publication, 2011. No. 17.
389. Savarino J., Bekki S., Cole-Dai J., Thiemens M.H. Evidence from sulfate mass independent oxygen isotopic compositions of dramatic changes in atmospheric oxidation following massive volcanic eruptions // *J. Geophys. Res. D Atmos.* – 2003. – V. 108. – P. 1–6.
390. Savarino J., Thiemens M.H. Analytical procedure to determine both $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ of H_2O_2 in natural water and first measurements // *Atmos. Environ.* – 1999a. – V. 33. – P. 3683–3690.
391. Savarino J., Thiemens M.H. Mass-independent oxygen isotope (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) fractionation found in H_x , O_x reactions // *J. Phys. Chem. A.* – 1999b. – V. 103. – P. 9221–9229.
392. Schidlowski M. Probable life-forms from the precambrian of the Witwatersrand system (South Africa) // *Nature.* – 1965. – V. 205. – P. 895–896.
393. Schröder S., Bekker A., Beukes N.J., Strauss H., van Niekerk H.S. Rise in seawater sulphate concentration associated with the Paleoproterozoic positive carbon isotope excursion: evidence from sulphate evaporites in the ~2.2–2.1 Gyr shallow-marine Lucknow Formation, South Africa // *Terra Nov.* – 2008. – V. 20. – P. 108–117.
394. Sengupta S., Pack A. Triple oxygen isotope mass balance for the Earth's oceans with application to Archean cherts // *Chem. Geol.* – 2018. – V. 495. – P. 18–26.

395. Shaheen M.E., Gagnon J.E., Fryer B.J. Femtosecond (fs) lasers coupled with modern ICP-MS instruments provide new and improved potential for in situ elemental and isotopic analyses in the geosciences // *Chem. Geol.* – 2012. – V. 330-331. – P. 260–273.
396. Sharkov, E.V., Chistyakov, A.V. The Early Paleoproterozoic Monchegorsk layered mafite-ultramafite massif in the Kola Peninsula: Geology, petrology, and ore potential // *Petrology.* –2012. – V. 20. – P. – 607–639.
397. Sharman E.R., Penniston-Dorland S.C., Kinnaird J.A., Nex P.A.M., Brown M., Wing B.A. Primary origin of marginal Ni-Cu-(PGE) mineralization in layered intrusions: $\Delta^{33}\text{S}$ evidence from the Platreef, Bushveld, South Africa // *Econ. Geol.* – 2013. – V. 108. – P. 365–377.
398. Shen Y., Buick R., Canfield D.E. Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archaean era // *Nature.* – 2001. – V. 410. – P. 77–81.
399. Shen Y., Farquhar J., Masterson A., Kaufman A.J., Buick R. Evaluating the role of microbial sulfate reduction in the early Archean using quadruple isotope systematics // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2009. – V. 279. – P. 383–391.
400. Shirai T., Tabata T., Tawara H. Analytic cross sections for electron collisions with CO, CO₂, and H₂O relevant to edge plasma impurities // *At. Data Nucl. Data Tables.* – 2001. – V. 79. – P. 143–184.
401. Sim M.S., Bosak T., Ono S. Large Sulfur Isotope Fractionation Does Not Require Disproportionation // *Science.* – 2011. – V. 333. – P. 74–77.
402. Smith J. W. Isotopic fractionations accompanying sulfur hydrolysis // *Geochem. J.* – 2000. – V. 34. – P. 95–99.
403. Stockwell W. R. On the HO₂ + HO₂ reaction: Its misapplication in atmospheric chemistry models // *J. Geophys. Res.* – 1995. – V.100. – P. 11695–11698.
404. Strauss H. Sulphur isotopes and the early Archaean sulphur cycle // *Precambrian Res.* –2003. – V. 126. – P. 349–361.
405. Strauss H. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* – 1997. – V. 132. – P. 97–118.
406. Stüeken E.E., Catling D.C., Buick R. Contributions to late Archaean sulphur cycling by life on land // *Nat. Geosci.* – 2012. – V. 5. – P. 722–725.
407. Surkov A.V., Böttcher M.E., Kuever J. Sulphur isotope fractionation during the reduction of elemental sulphur and thiosulphate by *Dethiosulfovibrio* spp // *Isotopes Environ. Health Stud.* – V. 2012. – V. 48. – P. 65–75.
408. Sutherland K.M., Wostbrock J.A.G., Hansel C M., Sharp Z.D., Hein J.R., Wankel S.D.

- Ferromanganese crusts as recorders of marine dissolved oxygen // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2020. – V. 533.
409. Tang H., Chen Y. Global glaciations and atmospheric change at ca. 2.3 Ga // *Geosci. Front.* – 2013. – V. 4. – P. 583–596.
410. Tang Y.-J., Zhang H.-F., Ying J.-F., Su B.-X. Widespread refertilization of cratonic and circum-cratonic lithospheric mantle. *Earth-Science Rev.* – 2013. – V. 118. – P. 45–68.
411. Thamdrup B., Finster K., Hansen J. W., Bak F. Bacterial disproportionation of elemental sulfur coupled to chemical reduction of iron or manganese // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1993. – V. 59. – P. 101–108.
412. Thevenet F., Couble J., Brandhorst M., Dubois J. L., Puzenat E., Guillard C., Bianchi D. Synthesis of hydrogen peroxide using dielectric barrier discharge associated with fibrous materials // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2010. – V. 30. – P. 489–502.
413. Thiemens M.H. History and Applications of Mass-Independent Isotope Effects // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* – 2006. – V. 34. – P. 217–262.
414. Thiemens M.H. introduction to chemistry and applications in nature of mass independent isotope effects special feature. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2013. – V. 110. – P. 17631–17637.
415. Thiemens M. H. Mass-independent isotope effects and their use in understanding natural processes // *Isr. J. Chem.* – 2002. – V. 42 – P. 43–54.
416. Thiemens M.H. Mass-independent isotope effects in planetary atmospheres and the early solar system // *Science.* – 1999. – V. 283. – P. 341–345.
417. Thiemens M. H. and Heidenreich J. E. The mass-independent fractionation of oxygen: A novel isotope effect and its possible cosmochemical implications // *Science.* – 1983. – V. . – P. 2191073–1075.
418. Thiemens M.H., Jackson T. Pressure dependency for heavy isotope enhancement in ozone formation // *Geophys. Res. Lett.* – 1990. – V. 17 – P. 717–719.
419. Thiemens M.H., Jackson T. Production of isotopically heavy ozone by ultraviolet light photolysis of O₂ // *Geophys. Res. Lett.* – 1987. – V. 14. – P. 624–627.
420. Thiemens M.H., Jackson T., Mauersberger K., Schueler B., Morton J. Oxygen isotope fractionation in stratospheric CO₂ // *Geophys. Res. Lett.* – 1991. – V. 18. – P. 669–672.
421. Thiemens M.H., Jackson T., Zipf E.C., Erdman P.W., van Egmond C. Carbon Dioxide and Oxygen Isotope Anomalies in the Mesosphere and Stratosphere // *Science.* – 1995. – V. 270. – P. 969–972.

422. Thiemens M.H., Lin M. Use of isotope effects to understand the present and past of the atmosphere and climate and track the origin of life // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2019. – V 58. – P. 6826–6844.
423. 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. – V. 12. – P. 434–438.
424. Thomassot E., Cartigny P., Harris J.W., Lorand J.P., Rollion-Bard C. Chaussidon M. Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study (^{13}C , ^{15}N , ^{33}S , ^{34}S) of sulphide inclusions and their host diamonds from Jwaneng (Botswana) // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2009. – V. 282. – P. 79–90.
425. Thomassot E., O'Neil J., Francis D., Cartigny P., Wing B.A. Atmospheric record in the Hadean Eon from multiple sulfur isotope measurements in Nuvvuagittuq Greenstone Belt (Nunavik, Quebec) // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2015. – V. 112. – P. 707–712.
426. Thomazo C., Ader M., Farquhar J., Philippot P. Methanotrophs regulated atmospheric sulfur isotope anomalies during the Mesoarchean (Tumbiana Formation, Western Australia) // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2009. – V. 279 – P. 65–75.
427. Timmel C.R., Henbest K.B. A study of spin chemistry in weak magnetic fields // *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* – 2004. – V. 362. – P. 2573–2589.
428. Timmel C.R., Till U., Brocklehurst B., Mclauchlan K.A., Hore P.J. Effects of weak magnetic fields on free radical recombination reactions // *Mol. Phys.* – 1998. – V. 95. – P. 71–89.
429. Turkina O.M., Kapitonov I.N., Sergeev S.A. The isotope composition of Hf in zircon from Paleoproterozoic plagioclase gneisses and plagioclase granitoids of the Sharyzhalgai uplift (southern Siberian craton): implications for the continental-crust growth // *Russ. Geol. Geophys.* – 2013. – V. 54. – P. 272–282.
430. Turro N.J. Influence of nuclear spin on chemical reactions: Magnetic isotope and magnetic field effects (A Review) // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 1983. – V. 80. – P. 609–621.
431. Turro N.J., Kraeutler B. Magnetic field and magnetic isotope effects in organic photochemical reactions. A novel probe of reaction mechanisms and a method for enrichment of magnetic isotopes // *Acc. Chem. Res.* – 1980. – V. 13 – P. 369–377.
432. Ueno Y., Danielache S., Yoshida N. Decoding Redox Evolution Before Oxygenic Photosynthesis Based on the Sulfur-Mass Independent Fractionation (S-MIF) Record

- // *Orig. Life Evol. Biosph.* – 2015. – V. 45 – P. 371–374.
433. Ueno Y., Johnson M.S., Danielache S.O., Eskebjerg C., Pandey A., Yoshida N. Geological sulfur isotopes indicate elevated OCS in the Archean atmosphere, solving faint young sun paradox // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2009. – V. 106. – P. 14784–14789.
434. Ueno Y., Ono S., Rumble D., Maruyama S. Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2008. – V. 72. – P. 5675–5691.
435. Urey H.C. The thermodynamic properties of isotopic substances // *J. Chem. Soc.* – 1947. – P. 562–581.
436. Valley J.W., Kitchen N.E., Kohn M.J., Niendorf C.R., Spicuzza M.J. UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratio: strategies for high precision and accuracy with laser heating // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1995. – V. 59. – P. 5223–5231.
437. Vaughn B.H., Miller J., Ferretti D.F. Stable isotope measurements of atmospheric CO₂ and CH₄. In: de Groot PA, ed. *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques.* – 2004. – Amsterdam: Elsevier. – P.272-304.
438. Vázquez M., Pallé E., Montañés Rodríguez P. *The Earth as a Distant Planet* // – Springer. New York. NY., 2010. – 249 P.
439. Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. Mass-independent fractionation of oxygen isotopes during H₂O₂ formation by gas-phase discharge from water vapour // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2016. – V. 193. – P. 54–65.
440. Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Gorbarenko S.A. Carbon and oxygen isotope microanalysis of carbonate // *Rapid communications in mass spectrometry.* – 2009. V.23. – P. 2391–2397.
441. Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Gorbarenko S.A. An Installation for the Preparation of Foraminifera Micro Samples for the Isotopic Analysis of Carbon and Oxygen // *Journal of Analytical Chemistry.* – 2010. – V. 65. – № 13. – P. 1356–1363.
442. Velivetskaya T.A., Ignatiev A., Kiyashko S. Universal method for preparation of liquid, solid and gaseous samples for determining the isotopic composition of carbon. In: Sevastyanov V.S., ed. *Isotope Ratio Mass Spectrometry of Light Gas-Forming Elements.* UK: – 2015. – CRC Press. – P. 119-134.
443. Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Reize M.V., Kiyashko S.I. Open tube combustion method of organic samples for stable carbon isotope analysis // *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* – 2007. – V. 21. – P. 2451–2455.

444. Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. An improved femtosecond laser-ablation fluorination method for measurements of sulfur isotopic anomalies ($\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$) in sulfides with high precision // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2019. – V. 33. – P. 1722–1729.
445. Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. Experimental studies of the oxygen isotope anomalies ($\Delta^{17}\text{O}$) of H_2O_2 and their relation to radical recombination reactions // *Chem. Phys. Lett.* – 2018. – V. 693. – P. 107–113.
446. Vione D., Maurino V., Minero C., Pelizzetti E. The atmospheric chemistry of hydrogen peroxide: A review // *Ann. Chim.* – 2003. – V. 93. – P. 477–488.
447. Vysotskiy S.V., Nechaev V.P., Kissin A.Yu., Yakovenko V.V., Ignat'ev A.V., Velivetskaya T.A., Sutherland F.L., Agoshkov A.I. Oxygen isotopic composition as an indicator of ruby and sapphire origin: A review of Russian occurrences // *Ore Geology Reviews.* – 2015. – V. 68. – P. 164–170.
448. Wacey D., Kilburn M.R., Saunders M., Cliff J., Brasier M.D. Microfossils of sulphur-metabolizing cells in 3.4-billion-year-old rocks of Western Australia // *Nat. Geosci.* – 2011. – V. 4. – P. 698–702.
449. Wacey D., Noffke N., Cliff J., Barley M.E., Farquhar J. Micro-scale quadruple sulfur isotope analysis of pyrite from the ~3480Ma Dresser Formation: New insights into sulfur cycling on the early Earth // *Precambrian Res.* – 2015. – V. 258. – P. 24–35.
450. Wacey D., Saunders M., Roberts M., Menon S., Green L., Kong C., Culwick T., Strother P., Brasier M. D. Enhanced cellular preservation by clay minerals in 1 billion-year-old lakes // *Sci. Rep.* – 2014. – V. 4.
451. Walker J.C.G., Brimblecombe P. Iron and sulfur in the pre-biologic ocean // *Precambrian Res.* – 1985. – V. 28. – P. 205–222.
452. Warke M.R., Rocco T.D., Zerkle A. L., Lepland A., Prave A.R., Martin A.P., Ueno Y., Condon D.J., Claire M.W. The Great Oxidation Event preceded a Paleoproterozoic “snowball Earth” // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* – 2020. – V. 117. – P. 202003090.
453. Watanabe K., Zelikoff M., Inn E. Absorption coefficients of several atmospheric gases in the vacuum ultraviolet // *J. Chem. Phys.* – 1953. – V. 21
454. Watanabe Y., Farquhar J., Ohmoto H. Anomalous Fractionations of Sulfur Isotopes During Thermochemical Sulfate Reduction // *Science.* – 2009. – V. 324. – P. 370–373.
455. Wen J., Thiemens M.H. Multi-isotope study of the $\text{O}(\text{D}) + \text{CO}_2$ exchange and stratospheric consequences // *J. Geophys. Res.* – 1993. – V. 98. – P. 12801–12808.
456. Werner R.A., Brand W.A. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio

- analysis // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2001. – V. 15. – P. 501–519.
457. Weston R.E. Anomalous or Mass-Independent Isotope Effects // *Chem. Rev.* – 1999. – V. 99. – P. 2115–2136.
458. Whitehill A.R. Mass-independent sulfur isotope fractionation during photochemistry of sulfur dioxide: Thesis: Ph. D. – Massachusetts Institute of Technology, Department of Earth, Atmospheric, and Planetary Sciences, 2015. – 175 P.
459. Whitehill A.R., Jiang B., Guo H., Ono S. SO₂ photolysis as a source for sulfur mass-independent isotope signatures in stratospheric aerosols // *Atmos. Chem. Phys.* – 2015. – V. 15 – P. 1843–1864.
460. Whitehill A.R., Ono S. Excitation band dependence of sulfur isotope mass-independent fractionation during photochemistry of sulfur dioxide using broadband light sources // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2012. – V. 94. – P. 238–253.
461. Whitehill A.R., Xie C., Hu X., Xie D., Guo H., Ono S. Vibronic origin of sulfur mass-independent isotope effect in photoexcitation of SO₂ and the implications to the early earth's atmosphere // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2013. – V. 110. – P. 17697–17702.
462. Williford K.H., Ushikubo T., Lepot K., Kitajima K., Hallmann C., Spicuzza M.J., Kozdon R., Eigenbrode J.L., Summons R.E., Valley J.W. Carbon and sulfur isotopic signatures of ancient life and environment at the microbial scale: Neoproterozoic shales and carbonates // *Geobiology.* – 2016. – V. 14. – P. 105–128.
463. Wing B.A., Farquhar J. Sulfur isotope homogeneity of lunar mare basalts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2015. – V. 170. – P. 266–280.
464. Wing B.A., Halevy I. Intracellular metabolite levels shape sulfur isotope fractionation during microbial sulfate respiration // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2014. – V. 111. – P. 18116–18125.
465. Xie C., Jiang B., Klos J., Kumar P., Alexander M.H., Poirier B., Guo H. Final state resolved quantum predissociation dynamics of SO₂ (\tilde{C}^1B_2) and its isotopomers via a crossing with a singlet repulsive state // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – V. 121. – P. 4930–4938.
466. Yang J., Hull A., Field R., Ono S. Mass Independent Sulfur Isotope Fractionation during Elemental Sulfur Photochemistry // *Goldschmidt Abstracts.* – 2018. – P. 2897.
467. Young E.D., Galy A., Nagahara H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2002. – V. 66. – P. 1095–1104.
468. Young E.D., Yeung L.Y., Kohl I. E. On the $\Delta^{17}O$ budget of atmospheric O₂ //

- Geochim. Cosmochim. Acta . – 2014. – V. 135. – P. 102–125.
469. Yung Y. L. Evidence for O-atom exchange in the $O(^1D) + N_2O$ reaction as the source of mass-independent isotopic fractionation in atmospheric N_2O // *Geophys. Res. Lett.* – 2004. – V. 31. – P. L19106.
470. Yung Y.L., DeMore W.B., Pinto J.P. Isotopic exchange between carbon dioxide and ozone via $O(^1D)$ in the stratosphere // *Geophys. Res. Lett.* – 1991. – V. 18. – P. 13–16.
471. Zahn A., Franz P., Bechtel C., Groß J. U. and Röckmann T. Modelling the budget of middle atmospheric water vapour isotopes // *Atmos. Chem. Phys.* – 2006. – V. 6 – P. 2073–2090.
472. Zahnle K., Claire M., Catling D. The loss of mass-independent fractionation in sulfur due to a Palaeoproterozoic collapse of atmospheric methane // *Geobiology.* – 2006. – V. 4. – P. 271–283.
473. Zakharov D.O., Bindeman I.N. Triple oxygen and hydrogen isotopic study of hydrothermally altered rocks from the 2.43–2.41 Ga Vetryny belt, Russia: An insight into the early Paleoproterozoic seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2019. – V. 248. – P. 185–209.
474. Zerkle A.L., Claire M.W., Domagal-Goldman S.D., Farquhar J., Poulton S.W. A bistable organic-rich atmosphere on the Neoproterozoic Earth // *Nat. Geosci.* – 2012. – V. 5. – P. 359–363.
475. Zhang Q., Ding T. Analysis of the reference material NBS-123 and the atomic weight of sulfur // *Chin. Sci. Bull.* – 1989. – V. 34. – P. 1086–1089.
476. Zhelezinskaia I., Kaufman A.J., Farquhar J., Cliff J. Large sulfur isotope fractionations associated with Neoproterozoic microbial sulfate reduction // *Science.* – 2014. – V. 346. – P. 742–744.
477. Zhu Z.Y., Cook N.J., Yang T., Ciobanu C.L., Zhao K.D., Jiang S.Y. Mapping of sulfur isotopes and trace elements in sulfides by LA-(MC)-ICP-MS: Potential analytical problems, improvements and implications // *Minerals.* – 2016. – V. 6. – P. 110–124.
478. Zhu Z.-Y., Jiang S.-Y., Ciobanu C.L., Yang T., Cook N.J. Sulfur isotope fractionation in pyrite during laser ablation: Implications for laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry mapping // *Chem. Geol.* – 2017. – V. 450. – P. 223–234.
479. Zmolek P., Xu X., Jackson T., Thieme M.H., Troglor W.C. Large Mass Independent Sulfur Isotope Fractionations during the Photopolymerization of $^{12}CS_2$ and $^{13}CS_2$ // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103. – P. 2477–2480.