

## ЭФФЕКТ МАСС-НЕЗАВИСИМОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ ( $\Delta^{33}\text{S}$ И $\Delta^{36}\text{S}$ ) ПРИ ФОТОЛИЗЕ $\text{SO}_2$ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ШИРОКОПОЛОСНЫМ ИСТОЧНИКОМ СВЕТА

© 2019 г. А. В. Игнатьев<sup>а,\*</sup>, Т. А. Веливецкая<sup>а,\*\*</sup>, В. В. Яковенко<sup>а,\*\*\*</sup>

<sup>а</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН  
Россия, 690022 Владивосток, просп. 100-лет Владивостоку, 159  
e-mail: \*ignatiev@fegi.ru, \*\*velivetskaya@mail.ru, \*\*\*yakovenko\_v.v@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2018 г.

После доработки 29.10.2018 г.

Принята к публикации 30.10.2018 г.

В данной статье представлены результаты экспериментальных исследований по выяснению закономерностей проявления масс-независимых изотопных эффектов серы  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\Delta^{36}\text{S}$  в фотохимических процессах, инициируемых широкополосным ультрафиолетовым излучением. Эксперименты были проведены в проточном фотохимическом реакторе с использованием ртутной лампы высокого давления, являющейся источником излучения в широком диапазоне с максимальной интенсивностью излучения в диапазоне длин волн 270–330 нм и более слабой в диапазоне 190–250 нм. Выявлены закономерности вариаций изотопного состава в элементарной сере (продукт фотохимических реакций) в зависимости от температурных условий и давления  $\text{SO}_2$  в фотохимических экспериментах. На основе сравнения наших изотопных данных с данными из предыдущих экспериментальных работ с ксеноновой и водородной лампами было показано, что характер корреляционной зависимости между величинами  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\Delta^{36}\text{S}$  в элементарной сере зависит от относительного спектрального распределения интенсивности излучения. Результаты наших экспериментов допускают возможность того, что фотохимические процессы в диапазоне 250–330 нм могли играть существенную роль в продуцировании изотопной аномалии серы в архейской атмосфере. Условия, в которых излучение в области 250–330 нм преобладает над излучением в области 190–220 нм, согласуются с представлением о том, что уровень солнечной радиации, достигающий поверхности Земли в архее, был на несколько порядков выше в диапазоне длин волн 200–300 нм по сравнению с современным уровнем радиации в этом диапазоне.

**Ключевые слова:** масс-независимое фракционирование, изотопы серы, ранняя атмосфера Земли, архей, фотохимия, диоксид серы

**DOI:** 10.31857/S0016-7525647689-699

### ВВЕДЕНИЕ

Последние два десятилетия ознаменовались значительным прогрессом в развитии наших представлений о геохимическом цикле серы в архее и раннем протерозое, что стало возможным благодаря открытию изотопной аномалии серы в сульфидах и сульфатах из древних осадочных пород (Farquhar et al., 2000). Обнаруженная изотопная аномалия характеризовалась значительным избытком изотопа серы  $^{33}\text{S}$  в минералах, что могло быть обусловлено масс-независимым фракционированием (МНФ) изотопов серы в процессах, вовлеченных в формирование этих минералов. Особый интерес представлял тот факт, что МНФ сигнал присутствовал в породах, возраст которых старше 2.4 млрд лет, и практи-

чески полностью исчезал в более молодых породах. Открытие изотопной аномалии в архейских породах было в дальнейшем подтверждено рядом исследований (Whitehouse et al., 2005; Farquhar et al., 2007; Ueno et al., 2008; Philippot et al., 2012; Roerdink et al., 2013; Thomassot et al., 2015; Hauri et al., 2016; Galić et al., 2017).

Последующие экспериментальные и теоретические работы показали, что эффект МНФ изотопов серы в земных породах может быть связан с фотохимическими процессами диссоциации диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ), происходящими в условиях бескислородной атмосферы. Согласно модельным расчетам (Pavlov, Kasting, 2002), ключевым условием для продуцирования и сохранения изотопной аномалии серы в геологи-

ческих породах является крайне низкий уровень содержания свободного молекулярного кислорода ( $O_2$ ) в древней атмосфере — менее  $10^{-5}$  от содержания  $O_2$  в современной атмосфере. Более высокий уровень содержания  $O_2$  в древней атмосфере привел бы к нивелированию изотопной аномалии серы. Это послужило теоретическим основанием интерпретировать отсутствие изотопной аномалии серы в осадочных породах, возраст которых моложе 2.4 млрд лет, как свидетельство возрастания кислорода в атмосфере на рубеже архея и протерозоя.

Решающее значение для понимания природы изотопной аномалии в архейских породах имеют экспериментальные исследования по выяснению возможных механизмов и специфических условий, которые приводят к формированию аномального изотопного состава серы. Экспериментальные исследования фракционирования изотопов серы в фотохимических процессах с последующим анализом всех четырех стабильных изотопов серы ( $^{32}S$ ,  $^{33}S$ ,  $^{34}S$  и  $^{36}S$ ) и магнитуды изотопных аномалий ( $\Delta^{33}S$ ,  $\Delta^{36}S$ ) в продуктах реакций позволили получить к настоящему времени ряд важных результатов и выводов относительно изотопных эффектов, ассоциирующихся с фотолизом  $SO_2$  в бескислородной атмосфере. Farquhar с соавт. (2001) экспериментально установили, что фотолиз  $SO_2$  действительно приводит к аномальному распределению изотопов серы в конечных продуктах реакций ( $S^0$  и  $SO_4$ ), причем характер полученных корреляционных зависимостей ( $\delta^{33}S/\delta^{34}S$  и  $\Delta^{33}S/\Delta^{36}S$ ) оказался чувствительным к спектральным характеристикам источника света, используемых для инициирования фотохимических реакций. Эти первоначальные результаты были в основном получены в экспериментах с использованием узкополосных источников света (ртутная лампа низкого давления с резонансным излучением на длинах волн  $\sim 185$  и  $253$  нм; ArF и KrF эксимерные лазеры с излучением 193 и 248 нм соответственно), спектральные характеристики которых отличаются от естественного солнечного излучения. В последующих экспериментах для более точной имитации солнечного спектра применялись ксеноновые (Xe) или дейтериевые (D2) лампы, спектральный состав которых наиболее близок к излучению современного Солнца (Whitehill, Ono, 2012; Ono et al., 2013; Whitehill et al., 2015). В этих экспериментах была продемонстрирована спектральная зависимость эффекта МНФ в фотохимических процессах с участием  $SO_2$ . В частности, под воздействием излучения в спектральном диапазоне 190–220 нм, фотодиссоциация  $SO_2$  приводит к образованию элемен-

тарной серы ( $S^0$ ) с аномальным обогащением по  $^{33}S$  (положительные  $\Delta^{33}S$  значения) и аномальным обеднением по  $^{36}S$  (отрицательные  $\Delta^{36}S$  значения). В более длинноволновом диапазоне (250–330 нм) процесс фотовозбуждения  $SO_2$  приводит к формированию  $S^0$  с положительными изотопными аномалиями как для  $\Delta^{33}S$ , так и для  $\Delta^{36}S$ .

Несмотря на то, что полученные к настоящему времени экспериментальные данные существенно продвинули наше понимание о механизмах и особенностях проявления изотопных эффектов серы в фотохимических процессах, остались проблемы в попытке увязать экспериментальные результаты с изотопными записями в архейских породах (Ono, 2017). Экспериментально полученные закономерности МНФ не способны в полной мере объяснить специфику изотопных трендов  $\Delta^{33}S/\delta^{34}S$  и  $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S$ , установленных в архейских породах, а именно:  $\Delta^{33}S \approx 0.9 \cdot \delta^{34}S$  и  $\Delta^{36}S \approx -0.9$  (или  $-1.5$ )  $\cdot \Delta^{33}S$  (Halevy et al., 2010; Johnston, 2011). Это дает основание допустить, что в экспериментах не были учтены некие факторы, которые могли бы контролировать поведение  $\Delta^{33}S/\delta^{34}S$  и  $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S$  в продуктах фотохимических реакций. В связи с этим возникает вопрос о влиянии соотношения между интенсивностями излучения в различных участках спектра на поведение МНФ в фотохимических процессах. Излучение в спектральных диапазонах 190–220 и 250–330 нм представляет особый интерес, поскольку изотопные эффекты, ассоциирующиеся с этими диапазонами, имеют существенные отличия, что было обнаружено в упомянутых выше экспериментальных работах. Отметим, что в этих работах использовали источники излучения, которые имитировали современный спектр солнечной радиации, достигающей поверхности Земли при прохождении через слои атмосферы в настоящее время. Однако, если имитировать интенсивность излучения в архее, то следует учитывать специфику газового состава и солнечной радиации в ранней атмосфере Земли.

По некоторым оценкам (Cnossen et al., 2007), в спектральном диапазоне 200–300 нм уровень солнечной радиации, достигающей поверхности Земли через архейскую атмосферу, был выше современного. При этом в архее отношение интенсивности излучения в диапазоне 250–330 нм к интенсивности в диапазоне 190–220 нм предполагается на несколько порядков выше, чем отношение, наблюдаемое в настоящее время. Это мотивировало нас на проведение экспериментальных исследований с целью

выяснения закономерностей проявления изотопных аномалий серы, которые могут возникать в фотохимических процессах с участием  $\text{SO}_2$  в условиях преобладания интенсивности в длинноволновом диапазоне излучения (250–330 нм) над интенсивностью в коротковолновом диапазоне (190–220 нм). Данные экспериментальных исследований представляют новую информацию, которая способствует более глубокому пониманию процессов и причин, обуславливающих продуцирование масс-независимых изотопных отношений серы в архейских породах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Фотохимические эксперименты

Для исследования масс-независимого фракционирования изотопов серы было проведено несколько серий фотохимических экспериментов с использованием чистого газа  $\text{SO}_2$ . Фотолиз  $\text{SO}_2$  осуществляли в цилиндрическом проточном кварцевом реакторе (длина 25 см, внутренний диаметр 0.8 см). Для изготовления реакторов использовали трубки из оптического кварцевого стекла марок КУ и КВ, различающихся по своим спектральным характеристикам пропускания света. Кварцевое стекло КУ хорошо пропускает свет с длиной волны  $>160$  нм, кварцевое стекло КВ пропускает свет в области длин волн  $>190$  нм.

В качестве источника излучения была применена ртутная лампа (Hg лампа) высокого давления мощностью 250 Вт, которая была расположена на расстоянии около 50 см от боковой поверхности реакционной трубки. Ртутная лампа является эффективным источником излучения широкого диапазона длин волн – от 180 до 2000 нм. Спектральное распределение излучения Hg лампы показано на рис. 1. Широкополосная Hg лампа обладает высокой интенсивностью излучения в диапазоне 250–330 нм и очень слабой в диапазоне 190–250 нм, разница составляет более трех порядков. Это является принципиальным отличием Hg лампы от Хе и D2 ламп, интенсивность излучения у которых распределена более равномерно во всем диапазоне от 190 до 330 нм (рис. 1).

Воздействие излучения с длинами волн 190–330 нм на молекулы  $\text{SO}_2$  инициирует протекание фотохимических реакций с образованием конечных стабильных продуктов реакций — элементарной серы ( $\text{S}^0$ ) и триоксида серы ( $\text{SO}_3$ ) — в соответствии со стехиометрическим уравнением (Устинов и др., 1988):  $3\text{SO}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{SO}_3 + \text{S}^0$ .

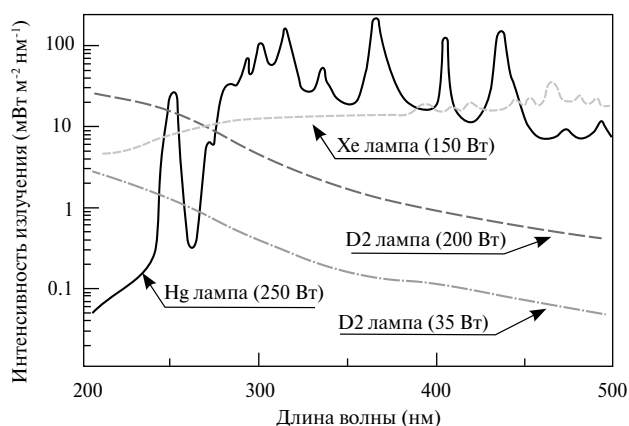


Рис. 1. Спектральная интенсивность излучения широкополосных источников света.

Газоразрядная ртутная лампа высокого давления ДРШ-250 была использована в данном исследовании в фотохимических экспериментах. Для сравнения приведены спектры излучения ксеноновых и дейтериевых ламп, используемых в фотохимических экспериментах (Whitehill, Ono, 2012; Ono et al., 2013; Whitehill et al., 2015).

Для оценки поведения изотопного фракционирования серы в фотохимических процессах, инициируемых воздействием излучения Hg лампы на  $\text{SO}_2$ , было выполнено несколько серий экспериментов.

Первая серия экспериментов была проведена с использованием фотохимических реакторов из кварцевого стекла марки КУ для того, чтобы оценить изотопные эффекты серы, возникающие в фотохимических процессах под действием полного излучения от Hg лампы, включая излучение на длине волны 184.9 нм. Эксперименты были проведены при постоянном давлении  $\text{SO}_2$  (1013 мбар) в проточном реакторе при изменении температуры в зоне реакции от 20 до 130°C.

В другой серии экспериментов были использованы фотохимические реакторы из кварцевого стекла марки КВ для того, чтобы исключить влияние излучения 184.9 нм на фотохимические процессы и оценить изотопные эффекты, возникающие при излучении от Hg лампы, на длинах волн более чем 190 нм. Эксперименты проведены при следующих условиях:

- 1) при постоянной температуре  $\sim 30^\circ\text{C}$  в зоне реакции и изменении давления  $\text{SO}_2$  в диапазоне 1–1013 мбар;
- 2) при постоянном давлении  $\text{SO}_2 \sim 1013$  мбар и изменении температуры в диапазоне 7–200°C.

В ходе выполнения всех экспериментов на стенках реакционной трубки конденсировались продукты фотохимических реакций  $\text{S}^0$  и  $\text{SO}_3$ . По

окончании экспериментов реакционная трубка была промыта гексаном, для того чтобы экстрагировать элементарную серу  $S^0$ . Из раствора сера была перекристаллизована путем выпаривания гексана, кристаллы серы переносили на стеклянную подложку и сплавляли в однородную массу. Полученный образец элементарной серы был использован для проведения изотопного анализа.

### Изотопный анализ серы в $S^0$ (продукт фотохимических реакций)

Изотопный анализ серы был выполнен в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН с применением локального лазерного метода (Ignatiev et al., 2018). Фемтосекундный лазерный комплекс (NWR Femto, США) был использован для абляции исследуемых образцов серы. Образовавшийся при лазерной абляции аэрозоль был конвертирован в  $SF_6$  газ в процессе фторирования в никелевом проточном реакторе, используя в качестве реагента пентафторид брома ( $BrF_5$ ). Очистка  $SF_6$  была произведена криогенным и хроматографическим методом. Измерение изотопных отношений серы в  $SF_6$  проводилось на изотопном масс-спектрометре MAT 253 (Thermo Scientific), оборудованном коллекторами для одновременного измерения ионных токов на массах 127 ( $^{32}SF_5^+$ ), 128 ( $^{33}SF_5^+$ ), 129 ( $^{34}SF_5^+$ ) и 131 ( $^{36}SF_5^+$ ). Измерение изотопных отношений в образцах выполнено относительно лабораторного стандартного газа  $SF_6$ , калиброванного относительно международных стандартов IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-123. Воспроизводимость результатов ( $1\sigma$ ) в повторных анализах международного стандарта IAEA-S-1 была 0.15, 0.02 и 0.3‰ для  $\delta^{34}S$ ,  $\Delta^{33}S$  и  $\Delta^{36}S$  соответственно, при размере абляционного кратера 80 микрон в диаметре и 40 микрон в глубину.

Полученные изотопные данные для образцов представлены в общепринятой форме и выражены в промилле (‰) относительно исходного газа  $SO_2$ , используемого в фотохимических экспериментах:  $\delta^X S = \left( \frac{R_{\text{обп}}^X}{R_{SO_2}^X} - 1 \right) \times 1000$ , где  $R^X = \frac{X}{S} / \frac{32}{S}$  ( $X=33, 34$  или  $36$ ) в образце ( $R_{\text{обп}}$ ) и исходном газе  $SO_2$  ( $R_{SO_2}$ ) соответственно.

Величина отклонения от масс-зависимого изотопного фракционирования (изотопная аномалия) обозначена как  $\Delta$  и представлена в следующей форме:

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

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

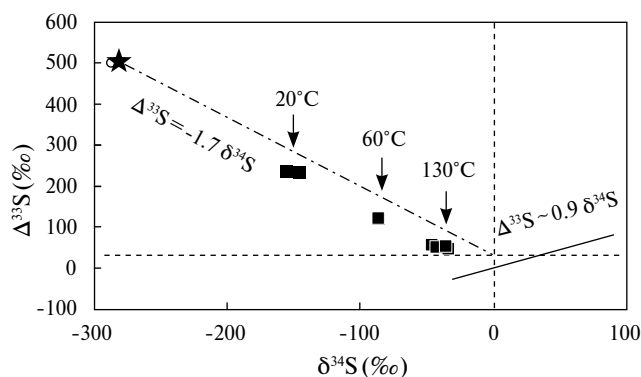
### Изотопные эффекты при фотолизе $SO_2$ в экспериментах с полным спектром Hg лампы

Изотопные данные, полученные для  $S^0$  в экспериментах с полным спектром Hg лампы, представлены в табл. 1 и проиллюстрированы на рис. 2. Результаты экспериментов показывают, что продукт фотохимических реакций  $S^0$  обеднен изотопом  $^{34}S$  относительно исходного  $SO_2$ , причем величина  $\delta^{34}S$  достигала  $-155\%$ , в то время как изотопная аномалия  $\Delta^{33}S$  была положительной и достигала  $234\%$ . Характер изотопного фракционирования, наблюдаемый в наших экспериментах с полным спектром Hg лампы высокого давления, оказался весьма схож с тем, что наблюдал (Farquhar с соавт., 2001) в своих экспериментах с резонансной Hg лампой низкого давления. Эти авторы получили для  $S^0$  в эксперименте с чистым  $SO_2$   $\delta^{34}S = -288.0\%$  и  $\Delta^{33}S = 500.6\%$ .

На рис. 2 продемонстрировано, что все изотопные данные, полученные в наших экспериментах и в работе (Farquhar et al., 2001), находятся в левой верхней координатной четверти и ложатся на единую линию фракционирования с наклоном  $\Delta^{33}S / \delta^{34}S = -1.7$ . Это может означать, что продуцирование изотопной аномалии в наших экспериментах обусловлено такими же процессами, что и в экспериментах (Farquhar et al., 2001)

**Таблица 1.** Изотопные данные для элементарной серы ( $S^0$ ) из экспериментов по фотолизу  $SO_2$  под воздействием полного спектрального излучения Hg лампы в температурном диапазоне  $20-130^\circ C$  при постоянном давлении  $SO_2 \sim 1013$  мбар. Изотопные отношения серы в  $S^0$  представлены относительно изотопных отношений в исходном газе  $SO_2$

№ образца	$T$ ( $^\circ C$ )	$\delta^{34}S$ (‰)	$\Delta^{33}S$ (‰)
1	20	-155.4	234.39
2	«	-145.4	232.76
3	60	-86.7	122.12
4	110	-46.3	53.80
5	«	-46.2	54.08
6	«	-46.4	54.06
7	120	-43.7	47.19
8	«	-43.3	47.12
9	130	-33.7	46.85
10	«	-33.3	46.78
11	«	-36.2	53.69
12	«	-36.4	53.68
13	«	-36.3	53.41



**Рис. 2.** График, демонстрирующий изменение значений  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\Delta^{33}\text{S}$  в продукте фотохимической реакции  $\text{S}^0$  (элементарная сера) в зависимости от температуры в экспериментах по фотолизу  $\text{SO}_2$  под воздействием полного спектрального излучения Hg лампы, включая коротковолновую линию излучения на длине волны 184.9 нм (квадраты). Для сравнения приведены изотопные данные (звезда) из фотохимических экспериментов с Hg лампой низкого давления с резонансными линиями излучения на длинах волн  $\sim 185$  и 253 нм (Farquhar et al., 2001). Сплошной линией представлен архейский тренд  $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$ , штрих-пунктирной линией показан экспериментальный тренд.

с резонансной Hg лампой низкого давления, а именно: процессами диссоциации  $\text{SO}_2$  под воздействием коротковолнового излучения 184.9 нм. Данный результат явился неожиданным для нас, поскольку относительная интенсивность излучения 184.9 нм в наших экспериментах была очень слабой — менее 1% от интенсивности излучения в диапазоне 190–330 нм. В связи с этим мы предполагали, что фотохимические процессы в диапазоне 190–330 нм должны доминировать над процессом, инициируемом излучением с  $\lambda=184.9$  нм, и, следовательно, оказывать влияние на характер проявления изотопных аномалий. Однако это предположение не подтвердилось в наших экспериментальных исследованиях.

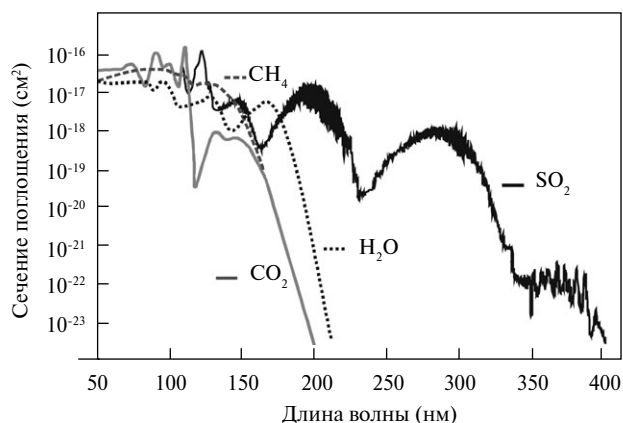
Сравнение изотопных данных, полученных в экспериментах с разными типами ртутных ламп, показывает, что низкая интенсивность излучения с  $\lambda=184.9$  нм и расширение спектрального диапазона в длинноволновую область излучений не приводит к изменениям в характере корреляционной зависимости между величинами  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\delta^{34}\text{S}$ : во всех случаях она оставалась отрицательной. Однако если полностью исключить воздействие излучения  $\lambda=184.9$  нм на  $\text{SO}_2$ , то корреляция между  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\delta^{34}\text{S}$  изменит свой знак с отрицательного на положительный (данные из этих экспериментов приведены в следующем разделе). Это дает основание заключить,

что поведение изотопных эффектов будет определяться воздействием излучения с  $\lambda=184.9$  нм, даже если интенсивность этого излучения незначительна по отношению к излучению, присутствующего в длинноволновой области.

Рассматривая полученные результаты в контексте атмосферных фотохимических процессов в архее, можно сделать следующие предположения. Фотохимические преобразования  $\text{SO}_2$  в архейской атмосфере должны были быть в значительной степени экранированы от воздействия солнечной радиации в коротковолновом (184.9 нм) диапазоне, поскольку для архейских сульфидов установлен положительный наклон  $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = 0.9$ , в то время как с излучением 184.9 нм ассоциируются отрицательный наклон  $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = -1.7$  (рис. 2). Коротковолновая радиация могла быть поглощена газами  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др., содержащихся в составе архейской атмосферы (рис. 3). С содержанием этих газов связывают и компенсацию низкой светимости Солнца для обеспечения температуры на поверхности Земли выше температуры замерзания воды (Галимов, 2017). Наличие воды в жидкой фазе является важным аспектом в предложенных моделях о функционировании механизмов по захоронению атмосферного аэрозоля серы в сульфидной и сульфатной формах в осадочных породах (Ono, 2017).

### Изотопные эффекты при фотолизе $\text{SO}_2$ в экспериментах с Hg лампой в области длин волн $\lambda > 190$ нм

Изотопные данные, полученные для  $\text{S}^0$  в экспериментах с  $\lambda > 190$  нм при изменении давления  $\text{SO}_2$  в интервале 1–1013 мбар и постоянной температуре  $\sim 30^\circ\text{C}$  в зоне реакции, представлены в табл. 2. Результаты этих экспериментов существенно отличаются от данных экспериментов для полного спектра Hg лампы, содер-



**Рис. 3.** Сечение поперечного поглощения для газов  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Данные скомпилированы из спектрального атласа (Keller-Rudek et al., 2013).

**Таблица 2.** Изотопные данные для элементарной серы ( $S^0$ ) из экспериментов по фотолизу  $SO_2$  под воздействием излучения Hg лампы в области длин волн  $>190$  нм. Эксперименты проведены при постоянной температуре  $\sim 30$  °C в диапазоне давлений  $SO_2$  1–1013 мбар. Изотопные отношения серы в  $S^0$  представлены относительно изотопных отношений в исходном газе  $SO_2$

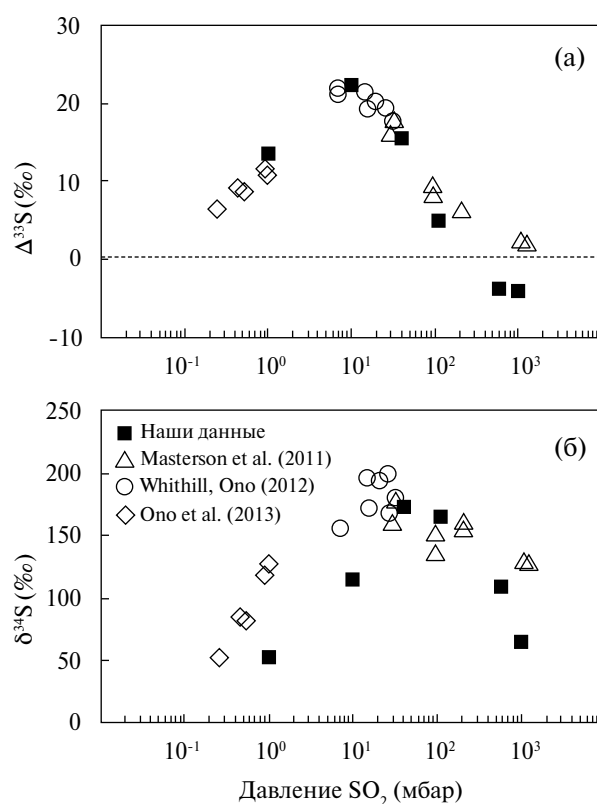
№ образца	Давление $SO_2$ (мбар)	$\delta^{34}S$ (‰)	$\Delta^{33}S$ (‰)	$\Delta^{36}S$ (‰)
1	1	52.5	13.59	-23.75
2	10	114.4	22.42	-38.07
3	10	113.5	22.37	-37.84
4	40	171.7	15.55	-24.02
5	110	165.2	4.92	-12.54
6	600	108.0	-3.71	-0.90
7	1013	64.9	-4.05	3.28

жащего коротковолновое излучение 184.9 нм. Исключение из фотохимических процессов излучения 184.9 нм кардинально повлияло на характер и меру изотопного фракционирования серы. Были получены высокие положительные значения  $\delta^{34}S$  и умеренные значения магнитуды  $\Delta^{33}S$ , в то время как в экспериментах с полным спектром Hg лампы были получены низкие отрицательные значения  $\delta^{34}S$  и высокие положительные значения  $\Delta^{33}S$ .

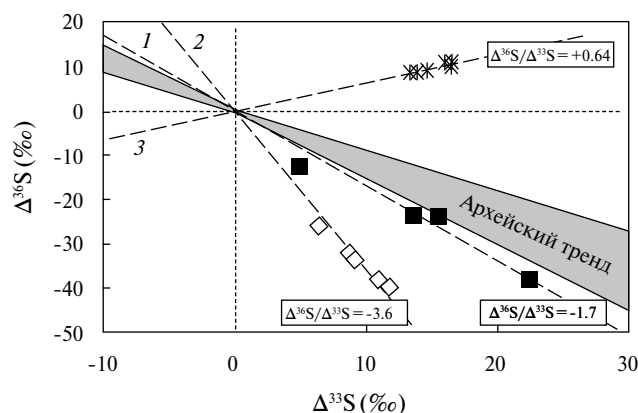
На рис. 4 продемонстрировано поведение  $\Delta^{33}S$  и  $\delta^{34}S$  в зависимости от давления  $SO_2$ . При увеличении давления  $SO_2$  в диапазоне 1–1013 мбар характер изотопных трендов  $\delta^{34}S$  и  $\Delta^{33}S$  изменялся с возрастающего на убывающий. Наблюдаемое поведение  $\delta^{34}S$  и  $\Delta^{33}S$  в целом хорошо согласуется с данными из предыдущих экспериментальных работ (Masterson et al., 2011; Whithill, Ono, 2012; Ono et al., 2013), в которых были использованы Хе и/или D2 лампы в качестве источника света для инициирования фотохимических процессов в различных диапазонах давления  $SO_2$ . Данные из этих работ приведены на рис. 4 (а, б) для сравнения с результатами наших экспериментов. Можно видеть, что в наших экспериментах магнитуда изотопной аномалии  $\Delta^{33}S$  и значения  $\delta^{34}S$  возрастали с увеличением давления  $SO_2$ , достигая своего максимума при  $pSO_2$  около 10 мбар и 40 мбар соответственно. Такое поведение  $\Delta^{33}S$  и  $\delta^{34}S$  вполне согласуется с данными (Ono et al., 2013; Whithill, Ono, 2012). Наблюдаемый в наших экспериментах тренд на понижение  $\Delta^{33}S$  и  $\delta^{34}S$  значений при дальнейшем повышении давления  $SO_2$  согласуется с данными (Masterson et al., 2011). Обнаруженное сход-

ство в поведении изотопных эффектов может свидетельствовать о том, что фракционирование изотопов в фотохимических процессах под действием излучения Hg лампы (в области длин волн  $>190$  нм) реализовывалось в основном по такому же пути, что и при действии излучения Хе и D2 ламп.

На общность процессов, ответственных за возникновение изотопных эффектов серы в экспериментах с Hg лампой и в экспериментах с Хе и D2 лампами, указывает и сходный характер в проявлении корреляционной связи между величинами  $\Delta^{36}S$  и  $\Delta^{33}S$  в этих экспериментах. На рис. 5 продемонстрировано, что в обоих случаях наблюдалась отрицательная корреляция между значениями изотопной аномалии  $\Delta^{36}S$  и  $\Delta^{33}S$ . Учитывая тот факт, что отрицательное значение коэффициента наклона  $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S$  является характерной особенностью изотопных эффектов, продуцируемых в процессах прямой диссоциации молекул  $SO_2$  под действием излучения



**Рис. 4.** Поведение изотопных эффектов в зависимости от давления  $SO_2$ : (а) — для  $\Delta^{33}S$ ; (б) — для  $\delta^{34}S$ . Данные получены в экспериментах с Hg лампой с коротковолновой границей континуума от 190 нм при изменении давления  $SO_2$  в диапазоне 1–1013 мбар и постоянной температуре. Для сравнения приведены изотопные данные работ (Ono et al., 2013; Whithill, Ono, 2012; Masterson et al., 2011).



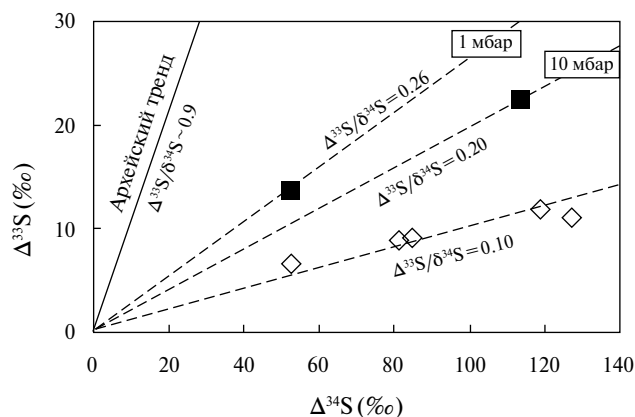
**Рис. 5.** Изотопные эффекты  $\Delta^{36}\text{S}$  относительно  $\Delta^{33}\text{S}$  в продукте фотохимической реакции  $\text{S}^0$  (элементарная сера), полученные в наших фотохимических экспериментах (квадраты), в сравнении с изотопными данными работ (Ono et al., 2013) (ромбы) и (Whithill, Ono, 2012) (звездочки). Штриховой линией обозначены изотопные тренды  $\Delta^{36}\text{S}-\Delta^{33}\text{S}$ , построенные: 1 — по нашим данным из табл. 2 при температуре  $\sim 30^\circ\text{C}$  (наклон  $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -1.7$ ); 2 — по данным работы (Ono et al., 2013) для экспериментов с полным спектром Хе лампы при  $p\text{SO}_2 = 0.25-0.97_2$  мбар и  $p\text{N}_2 \approx 0.25$  бар (наклон  $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -3.6$ ); 3 — по данным работы (Whithill, Ono, 2012) для экспериментов с Хе лампой с фильтром, пропускающим излучение в спектральном диапазоне 250–330 нм при  $p\text{SO}_2 = 6.4-34.2$  мбар (наклон  $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = 0.64$ ). Для сравнения показан архейский тренд, который ограничен линиями с наклоном  $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -0.9$  и  $-1.5$ .

в диапазоне 190–220 нм (Whithill, Ono, 2012), данный процесс следует считать ответственным за проявление изотопных эффектов в наших экспериментах. Этот вывод означает, что фотодиссоциация  $\text{SO}_2$  в области 190–220 нм, вероятнее всего, была доминирующим процессом над процессом фотовозбуждения в области 270–330 нм, несмотря на то, что интенсивность излучения 190–220 нм была на несколько порядков ниже, чем интенсивность 270–330 нм в наших экспериментах с Hg лампой. Если бы процессы фотовозбуждения  $\text{SO}_2$  доминировали, то мы бы получили положительное значение коэффициента наклона  $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ . Последнее проиллюстрировано на рис. 5, где показана положительная корреляция  $\Delta^{36}\text{S} = 0.64\Delta^{33}\text{S}$ , полученная в фотохимических экспериментах с  $\text{SO}_2$  под действием излучения в диапазоне 250–330 нм (Whithill, Ono, 2012).

Тем не менее, если сравнивать данные между нашими экспериментами и экспериментами с Хе лампой, то можно видеть, что преобладание интенсивности излучения в области 270–330 нм над 190–220 нм (Hg лампа) нашло отражение

в наклоне изотопного тренда  $\Delta^{36}\text{S}-\Delta^{33}\text{S}$  (рис. 5). Особенно заметное различие между экспериментальными данными проявилось в области низких давлений  $\text{SO}_2$ . Например, данные из наших экспериментов, предпринятых при давлениях  $\text{SO}_2$  в интервале 1–10 мбар, ложатся на одну прямую с наклоном  $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -1.7$ , в то время как данные из экспериментов с Хе лампой при парциальном давлении  $\text{SO}_2$  в интервале 0.1–5 мбар (Ono et al., 2013) формируют тренд с наклоном  $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -3.6$  (рис. 5). Из сравнения следует, что смещение максимума интенсивности в область 270–330 нм приводит к уменьшению угла наклона для изотопного тренда  $\Delta^{36}\text{S}-\Delta^{33}\text{S}$ , и тем самым приближает его значение к области архейских значений. Это продемонстрировано на рис. 5, где область архейских значений для  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\Delta^{36}\text{S}$  ограничена прямыми линиями с коэффициентом наклона  $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -1.5$  и  $-0.9$  (Kaufman et al., 2007; Ono et al., 2009; Zerkle et al., 2012).

Аналогичный эффект от смещения максимальной интенсивности излучения в длинноволновую область 270–330 нм также выявлен при рассмотрении корреляционных связей между величинами  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\delta^{34}\text{S}$ . На рис. 6 продемонстрировано изменение наклона  $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$  в зависимости от давления  $\text{SO}_2$  в наших экспериментах и в предыдущих экспериментальных работах. В области низких давлений проявляется заметное различие между значениями коэффициента наклона  $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ , полученными в наших экспериментах с Hg лампой ( $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = 0.26$ ),



**Рис. 6.**  $\Delta^{33}\text{S}$  относительно  $\delta^{34}\text{S}$  в продукте фотохимической реакции  $\text{S}^0$  (элементарная сера), полученные в наших экспериментах для давления  $\text{SO}_2$  в диапазоне 1–10 мбар (квадраты). Для сравнения приведены изотопные данные из работы (Ono et al., 2013) (ромбы). Штриховой линией обозначены изотопные тренды  $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$  по экспериментальным данным. Сплошной линией представлен архейский тренд с наклоном  $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} \sim 0.9$ .

и в экспериментах (Ono et al., 2013) с Хе лампой ( $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = 0.10$ ). Сравнительно высокое значение  $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$  в наших экспериментах может свидетельствовать о том, что при ослаблении интенсивности излучения в области 190–220 нм начинают проявляться изотопные эффекты, связанные с процессами фотовозбуждения  $\text{SO}_2$  в области 250–330 нм. Это следует из особенностей проявления изотопных эффектов в процессах, вызванных действием излучения в области 250–330 нм. Для них характерны высокие значения  $\Delta^{33}\text{S}$  (до  $\sim 140\text{‰}$ ) и крутой положительный наклон  $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} \sim 4$  (Whitehill et al., 2013; Endo et al., 2016). Поэтому вклад этих процессов привел к заметному изменению наклона  $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$  в наших экспериментах.

Обнаруженный наклон  $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = 0.26$ , однако, не достигает того значения, которое свойственно архейскому тренду  $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} \sim 0.9$ . Вместе с тем необходимо обратить внимание на одно важное обстоятельство: магнитуда сигнала  $\Delta^{33}\text{S}$  в наших экспериментах удовлетворительно согласуется с наблюдаемыми значениями  $\Delta^{33}\text{S}$  в архейских породах, где  $\Delta^{33}\text{S}$  достигает  $15\text{‰}$ . В этом случае высокие значения  $\delta^{34}\text{S}$ , полученные для  $\text{S}^0$ , дают, соответственно, заниженные значения  $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$  по сравнению с архейскими  $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ . В наших экспериментах  $\delta^{34}\text{S}$  имели значения от  $52.5\text{‰}$  до  $114.3\text{‰}$  (при  $p\text{SO}_2 = 1\text{--}10$  мбар), что существенно выше, чем  $\delta^{34}\text{S}$  в архейских породах, где  $\delta^{34}\text{S}$  не больше  $20\text{‰}$ . Характер и магнитуда фракционирования серы зависят от ряда факторов, в том числе от температурных условий, а также наличия и соотношения некоторых компонентов в газовой фазе, участвующих в фотохимических процессах наравне с диоксидом серы. Атмосферная фотохимия диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), метана ( $\text{CH}_4$ ), сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) — важнейших компонентов архейской атмосферы — является источником свободных радикалов и атомов, под контролем которых химическая трансформация серы может совершаться по иным механизмам, чем в экспериментах с чистым  $\text{SO}_2$ . Это может служить причиной несоответствия экспериментально полученных эффектов масс-зависимого фракционирования изотопов серы с архейскими. Детальное выяснение специфики в поведении изотопных эффектов, возникающих в фотохимических процессах с участием  $\text{SO}_2$  в присутствии дополнительных газовых компонентов, — задача последующих экспериментальных исследований.

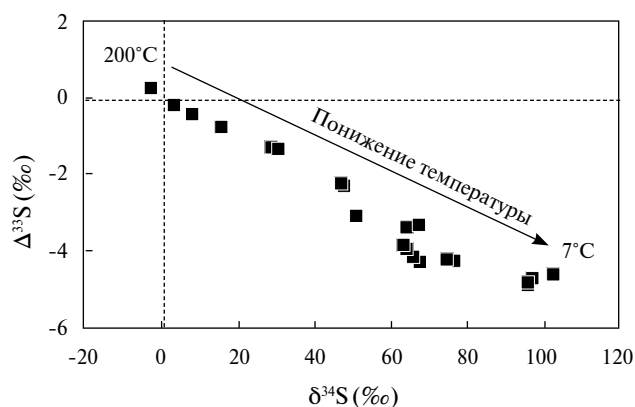
В представленных здесь экспериментах были исследованы особенности поведения изотопных

эффектов в зависимости от температуры в зоне протекания реакций при постоянном давлении  $\text{SO}_2 \approx 1013$  мбар. В этих экспериментах была получена элементарная сера  $\text{S}^0$  с необычным значением изотопной аномалии  $\Delta^{33}\text{S}$ , которая показала отрицательные величины (табл. 3, рис. 7). Эти результаты вызывают интерес, поскольку все экспериментальные данные, полученные к настоящему времени, свидетельствуют о формировании  $\text{S}^0$  с положительной аномалией в фотохимических процессах, реализуемых при различных условиях. В экспериментах (Masterson et al., 2011) было продемонстрировано понижение магнитуды  $\Delta^{33}\text{S}$  при увеличении давления  $\text{SO}_2$  ( $\Delta^{33}\text{S} \sim 18\text{‰}$  при  $p\text{SO}_2 = 30.9$  мбар до  $\Delta^{33}\text{S} \sim 2\text{‰}$  при  $p\text{SO}_2 = 1235$  мбар). Наши данные также демонстрируют тренд на понижение магнитуды  $\Delta^{33}\text{S}$ , причем по мере увеличения давления  $\text{SO}_2$ , значения  $\Delta^{33}\text{S}$  переходят в отрицательную область, в то время как в экс-

**Таблица 3.** Изотопные данные для элементарной серы ( $\text{S}^0$ ) из экспериментов по фотолизу  $\text{SO}_2$  под воздействием излучения Hg лампы в области длин волн  $>190$  нм. Эксперименты проведены в температурном диапазоне  $7\text{--}200^\circ\text{C}$  при давлении  $\text{SO}_2 \sim 1013$  мбар. Изотопные отношения серы в  $\text{S}^0$  представлены относительно изотопных отношений в исходном газе  $\text{SO}_2$

№ образца	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)
1	7	102.4	-4.63
2	«	95.6	-4.89
3	«	96.9	-4.71
4	10	95.7	-4.83
5	«	76.8	-4.29
6	«	76.6	-4.25
7	15	74.7	-4.25
8	25	67.5	-4.28
9	30	63.6	-3.38
10	«	63.9	-3.40
11	«	67.2	-3.34
12	«	65.7	-4.18
13	35	63.5	-3.97
14	«	63.2	-3.84
15	45	50.8	-3.11
16	50	47.7	-2.30
17	«	47.2	-2.27
18	75	28.6	-1.34
19	«	30.6	-1.36
20	100	16.1	-0.76
21	150	3.0	-0.23
22	«	3.2	-0.21
23	«	8.1	-0.48
24	200	-3.0	0.20





**Рис. 7.** График, демонстрирующий изменение значений  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\Delta^{33}\text{S}$  в продукте фотохимической реакции  $\text{S}^0$  (элементарная сера) в зависимости от температуры (7–200°C) в экспериментах по фотолизу  $\text{SO}_2$  под воздействием излучения Hg лампы в области длин волн  $>190$  нм при постоянном давлении  $\text{SO}_2 \sim 1013$  мбар.

периментах (Masterson et al., 2011) значения  $\Delta^{33}\text{S}$  оставались положительными даже при давлении выше 1013 мбар (1 атм). В наших экспериментальных условиях ( $p\text{SO}_2 = 1013$  мбар) положительные значения  $\Delta^{33}\text{S}$  были достигнуты при повышении температуры в зоне реакции (табл. 3). Рис. 7 иллюстрирует соотношение между величинами  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\delta^{34}\text{S}$  в температурном диапазоне 7–200°C. С понижением температуры магнитуа изотопных эффектов возрастала как для  $\Delta^{33}\text{S}$ , так и для  $\delta^{34}\text{S}$  значений. Это может свидетельствовать о чувствительности процессов и механизмов, ответственных за возникновение изотопной аномалии в фотохимических процессах, к температурным условиям.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты, представленные в данном исследовании, могут иметь важное значение для реконструкции условий генерирования аномальных изотопных эффектов серы в архейской атмосфере. Они показывают, что характер корреляционной связи между  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\Delta^{36}\text{S}$  может зависеть от соотношения интенсивности излучения в спектральных диапазонах 190–220 и 250–330 нм. Было показано, что в условиях, когда излучение в области 250–330 нм преобладает над излучением в области 190–220 нм, фотохимические процессы приводят к формированию элементарной серы  $\text{S}^0$  с отношением  $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$  равным  $-1.7$ , в то время как это отношение равно  $-3.6$ , если максимальная интенсивность приходится на диапазон излучения 190–220 нм. Полученное в на-

ших экспериментах отношение  $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -1.7$  наиболее близко воспроизводит наблюдаемые отношения  $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$  в архейских породах. Результаты наших экспериментов допускают возможность того, что фотохимические процессы в диапазоне 250–330 нм могли играть существенную роль в продуцировании изотопной аномалии серы в архейской атмосфере. Условия, в которых излучение в области 250–330 нм преобладает над излучением в области 190–220 нм, согласуются с представлением о том, что уровень солнечной радиации, достигающий поверхности Земли в архее, был на несколько порядков выше в диапазоне длин волн 200–300 нм по сравнению с современным уровнем радиации в этом диапазоне (Cnossen et al., 2007). Радиация в более коротковолновой области ( $<200$  нм) могла быть существенно слабее за счет эффективного поглощения газами, входившими в состав архейской атмосферы ( $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ ). В этой связи фотохимия с участием этих газов может оказать решающее влияние на направление протекания химических реакций и, соответственно, на закономерности распределения изотопов серы в конечных продуктах реакций. Мы полагаем, что проведение фотохимических экспериментов с добавлением в правильных пропорциях этих газов к  $\text{SO}_2$  позволит добиться более удовлетворительного согласия между экспериментальными и обнаруженными в природе изотопными эффектами. Тем не менее достигнутые результаты в представленном здесь исследовании формируют в совокупности базис для объяснения такого природного феномена, как возникновение изотопной аномалии серы и, в конечном счете, для решения вопросов об эволюции газового состава первичной атмосферы и построения модельных представлений о глобальном геохимическом цикле серы, который мог существовать на протяжении первых 2.5 млрд лет развития ранней Земли.

## Источник финансирования

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-05-00102).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Галимов Э.М. (2017) Роль низкой светимости Солнца в истории биосферы. *Геохимия* (5), 383–401.  
Galimov E.M. (2017) Role of low solar luminosity in the history of the biosphere. *Geochem. Int.* 55(5), 401–417.  
Устинов В.И., Гриненко В.А., Иванов С.Г. (1988) Изотопный эффект серы при фотолизе  $\text{SO}_2$ . *Известия академии наук СССР, химическая серия* (5), 1192–1193.

- Cnossen I., Sanz-Forcada J., Favata F., Witasse O., Zegers T., Arnold N.F. (2007) Habitat of early life: Solar X-ray and UV radiation at Earth's surface 4–3.5 billion years ago. *J. Geophys. Res.* **112**(E2), E02008.
- Endo Y., Ueno Y., Aoyama S., Danielache S.O. (2016) Sulfur isotope fractionation by broadband UV radiation to optically thin SO<sub>2</sub> under reducing atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **453**, 9–22.
- Farquhar J., Bao H., Thiemens M.H. (2000) Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science* **289**(5480), 756–759.
- Farquhar J., Peters M., Johnston D.T., Strauss H., Masterson A., Wiechert U., Kaufman A.J. (2007) Isotopic evidence for Mesoarchaeoan anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. *Nature* **449**(7163), 706–709.
- Farquhar J., Savarino J., Airieau S., Thiemens M.H. (2001) Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO<sub>2</sub> photolysis: Implications for the early atmosphere. *J. Geophys. Res.* **106**(E12), 32829–32839.
- Galić A., Mason P.R.D., Mogollón J.M., Wolthers M., Vroon P.Z., Whitehouse M.J. (2017) Pyrite in a sulfate-poor Paleoarchean basin was derived predominantly from elemental sulfur: Evidence from 3.2 Ga sediments in the Barberton Greenstone Belt, Kaapvaal Craton. *Chem. Geol.* **449**, 135–146.
- Halevy I., Johnston D.T., Schrag D.P. (2010) Explaining the structure of the Archean mass-independent sulfur isotope record. *Science* **329**(5988), 204–207.
- Hauri E.H., Papineau D., Wang J., Hillion F. (2016) High-precision analysis of multiple sulfur isotopes using NanoSIMS. *Chem. Geol.* **420**, 148–161.
- Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. (2018) Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution. *Chem. Geol.* **493**, 316–326.
- Johnston D.T. (2011) Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle. *Earth Sci. Rev.* **106**(1–2), 161–183.
- 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. (2007) Late Archean biospheric oxygenation and atmospheric evolution. *Science* **317** (5846), 1900–1903.
- Keller-Rudek H., Moortgat G.K., Sander R., Sörensen R. (2013) The MPI-Mainz UV/VIS spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest. *Earth Syst. Sci. Data* **5**, 365–373.
- Masterson A.L., Farquhar J., Wing B.A. (2011) Sulfur mass-independent fractionation patterns in the broadband UV photolysis of sulfur dioxide: pressure and third body effects. *Earth Planet. Sci. Lett.* **306**(3–4), 253–260.
- Ono S. (2017) Photochemistry of sulfur dioxide and the origin of mass-independent isotope fractionation in Earth's atmosphere. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **45**(1), 301–329.
- Ono S., Beukes N., Rumble D. (2009) Origin of two distinct multiple-sulfur isotope compositions of pyrite in the 2.5 Ga Klein Naute Formation, Griqualand West Basin, South Africa. *Precambrian Res.* **169**(1–4), 48–57.
- Ono S., Whitehill A.R., Lyons J.R. (2013) Contribution of isotopologue self-shielding to sulfur mass-independent fractionation during sulfur dioxide photolysis. *J. Geophys. Res. Atmos.* **118**(5), 2444–2454.
- Pavlov A., Kasting J. (2002) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: Strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology* **2**(1), 27–41.
- Philippot P., van Zuilen M., Rollion-Bard C. (2012) Variations in atmospheric sulphur chemistry on early Earth linked to volcanic activity. *Nat. Geosci.* **5**(9), 668–674.
- Roerdink D.L., Mason P.R.D., Whitehouse M.J., Reimer T. (2013) High-resolution quadruple 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* **117**, 203–215.
- Thomassot E., O'Neil J., Francis D., Cartigny P., Wing B.A. (2015) Atmospheric record in the Hadean Eon from multiple sulfur isotope measurements in Nuvvuagittuq Greenstone Belt (Nunavik, Quebec). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **112**(3), 707–712.
- Ueno Y., Ono S., Rumble D., Maruyama S. (2008) Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**(23), 5675–5691.
- Whitehouse M.J., Kamber B.S., Fedo C.M., Lepland A. (2005) Integrated Pb- and S-isotope investigation of sulphide minerals from the early Archean of southwest Greenland. *Chem. Geol.* **222**(1–2), 112–131.
- Whitehill A.R., Jiang B., Guo H., Ono S. (2015) SO<sub>2</sub> photolysis as a source for sulfur mass-independent isotope signatures in stratospheric aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 1843–1864.
- Whitehill A.R., Ono S. (2012) Excitation band dependence of sulfur isotope mass-independent fractionation during photochemistry of sulfur dioxide using broadband light sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* **94**, 238–253.
- Zerle A.L., Claire M.W., Domagal-Goldman S.D., Farquhar J., Poulton S.W. (2012) A bistable organic-rich atmosphere on the Neoproterozoic Earth. *Nat. Geosci.* **5**(5), 359–363.

**EFFECT MASS INDEPENDENT ISOTOPE FRACTIONATION OF SULFUR ( $\Delta^{33}\text{S}$  AND  $\Delta^{36}\text{S}$ ) DURING PHOTOLYSIS  $\text{SO}_2$  IN EXPERIMENTS WITH BROADBAND LIGHT SOURCE**

© 2019 A. V. Ignatiev<sup>a,\*</sup>, T. A. Velivetskaya<sup>a,\*\*</sup>, V. V. Yakovenko<sup>a,\*\*\*</sup>

<sup>a</sup>Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Prospect 100-letya Vladivostoku, 159, Vladivostok 690022, Russia  
e-mail: ignatiev@fegi.ru, \*\*velivetskaya@mail.ru, \*\*\*yakovenko\_v.v@mail.ru

Received: 05.07.2018

Received version received: 29.10.2018

Accepted: 30.10.2018

This paper presents the results of experimental studies to examine the behavior of mass-independent isotope effects of sulfur  $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$  during photochemical processes initiated by broadband ultraviolet radiation. Experiments were performed in a flow photochemical reactor using a high pressure mercury lamp which is a source of radiation of a wide range with a maximum radiation intensity in the wavelength range 270–330 nm and weaker in the range 190–250 nm. We present measurements of the temperature and  $\text{SO}_2$  pressure dependence of the sulfur isotope ratios in the elemental sulfur products. Based on a comparative analysis of our isotope data with data from previous experimental studies with xenon and hydrogen lamps, it was shown that the character of the correlation dependences between the values of  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$  in elemental sulfur depends on the relative spectral distribution of the radiation intensity. Based on a comparison of our isotope data with data from previous experimental studies with xenon and hydrogen lamps, it was shown that the character of the correlation dependencies between the values of  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$  in elemental sulfur depends on the relative spectral distribution of the radiation intensity. The results of our experiments allow the possibility that photochemical processes in the range 250–330 nm could play a significant role in the production of an isotope sulfur anomaly in the Archean atmosphere. The conditions in which radiation in the 250–330 nm region prevail over the radiation in the 190–220 nm region are consistent with the assumption that the level of solar radiation reaching the Earth's surface in Archean was several orders of magnitude larger in the wavelength range 200–300 nm compared with the current level of radiation in this range.

**Keywords:** mass-independent fractionation, sulfur isotopes, early Earth atmosphere, archaea, photochemistry, sulfur dioxide

(**For citation:** Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Yakovenko V.V. Effect Mass Independent Isotope Fractionation of Sulfur ( $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$ ) During Photolysis  $\text{SO}_2$  in Experiments with Broadband Light Source. *Geokhimiya*. 2019;64(7):689–699. DOI: 10.31857/S0016-7525647689-699)