

МАСС-НЕЗАВИСИМОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ SO₂ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ДЛИН ВОЛН

© 2020 г. Т. А. Веливецкая^а, *, А. В. Игнатьев^а, В. В. Яковенко^а

^аДальневосточный геологический институт ДВО РАН,
просп. 100-лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: velivetskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2020 г.

После доработки 08.04.2020 г.

Принята к публикации 02.05.2020 г.

Проведены серии фотохимических экспериментов с диоксидом серы. В качестве источников излучения использовались ксеноновая лампа ($\lambda > 200$ нм), ртутная лампа низкого давления ($\lambda = 184.9$ и 253.7 нм) и лазерная система UP-213 ($\lambda = 213$ нм). Наши исследования показали, что архейские $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношения можно воспроизвести экспериментально в процессах фотолиза SO₂ путем комбинирования таких параметров, как спектральный состав излучения, интенсивность спектральных компонентов и парциальное давление SO₂. Результаты проведенных экспериментов дают нам основание полагать, что УФ излучение с длинами волн менее 200 нм являлось определяющим фактором в продуцировании изотопных аномалий серы в архейской атмосфере.

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

DOI: 10.31857/S0016752520110102

ВВЕДЕНИЕ

Масс-независимое фракционирование изотопов серы (МНФ-S) является характерной особенностью сульфидов и сульфатов из осадочных пород архейского возраста (>2.4 млрд лет). Впервые МНФ-S сигнал в архейских породах был открыт около двадцати лет назад (Farquhar et al., 2000). Farquhar с соавт. (2001) связали аномальное содержание изотопов серы в архейских отложениях с фотохимическими процессами, происходившими в ранней атмосфере Земли. На основе экспериментальных исследований эти авторы предположили, что источник изотопной аномалии серы может быть ассоциирован с фотодиссоциацией диоксида серы (SO₂) под воздействием ультрафиолетового излучения (УФ) в атмосфере с низким содержанием молекулярного кислорода. Конечными стабильными продуктами фотолиза SO₂ являются восстановленная (элементарная сера S₈) и окисленная (H₂SO₄) формы серы, несущие положительный и отрицательный сигнал изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$, соответственно. В ходе последующих геохимических процессов изотопная аномалия могла быть привнесена в осадочные сульфиды и сульфаты (Ono et al., 2003). Согласно модельным расчетам, продуцирование МНФ-S в

атмосфере и перенос этой аномалии из атмосферы к поверхности Земли возможен лишь в том случае, если содержание свободного атмосферного кислорода было ниже 10^{-5} современного уровня концентрации O₂ в атмосфере (Pavlov, Kasting, 2002). Наличие МНФ-S сигнала в древних осадочных породах считается одним из убедительных свидетельств отсутствия свободного атмосферного кислорода в ранней атмосфере Земли.

Масс-независимое фракционирование изотопов серы в процессе фотолиза SO₂ было продемонстрировано в серии экспериментальных исследований, выполненных за последнее десятилетие (Masterson et al., 2011; Whitehill, Ono, 2012; Ono et al., 2013; Endo et al., 2016; Endo et al., 2019; Игнатьев и др., 2019). Экспериментальные факты, установленные в исследованиях, свидетельствуют о спектральной зависимости МНФ эффектов. Выявлены значительные различия в характере масс-независимого фракционирования изотопов при фотолизе SO₂ под воздействием излучения из разных спектральных диапазонов. Так для УФ-излучения в диапазоне длин волн 200–220 нм имеет место отрицательная корреляция между изотопными аномалиями $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотолиза ($\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -1.90$), а в диа-

пазоне 250–350 нм – положительная корреляция ($\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx 0.64$) (Whitehill, Ono, 2012). Величина отношения $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 может зависеть от соотношения интенсивности излучения в диапазонах 250–330 и 200–220 нм (Игнатьев и др., 2019). Установленные в экспериментах корреляционные связи между $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ величинами, однако, не совпадают с наблюдаемыми в архейских породах корреляционными зависимостями $\Delta^{36}\text{S} \approx -0.9 \times \Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S} \approx 0.9 \times \delta^{34}\text{S}$ (Ono, 2017). Поэтому вопросы, касающиеся источников и процессов, ответственных за возникновение изотопной аномалии серы в архейских породах, остаются неразрешенными.

Необходимо отметить, что вышеупомянутые экспериментальные исследования фокусировались на процессах фотолиза SO_2 в спектральном диапазоне с длинами волн от 200 нм и более. Предполагалось, что излучение коротковолновой части солнечного спектра с длинами волн менее 200 нм сильно ослаблялось в архейской атмосфере из-за поглощения газами CH_4 и CO_2 в тропосфере. Поэтому, наблюдаемые в архейских породах изотопные эффекты ассоциируют исключительно с процессами фотодиссоциации SO_2 в диапазоне длин волн более 200 нм (Lyons, 2007; Whitehill, Ono, 2012).

Результаты недавно опубликованных экспериментальных исследований, устанавливающих связь между масс-независимым фракционированием изотопов при фотолизе SO_2 и давлением буферного газа (Endo et al., 2019), дали основание этим авторам предполагать, что характер МНФ эффектов в архейских породах свидетельствует либо о низком давлении в первичной атмосфере Земли (<100 кПа), либо о протекании реакций фотолиза SO_2 преимущественно в верхних слоях атмосферы. Если принять, что фотохимические реакции с участием SO_2 наиболее интенсивно протекали в стратосфере, то мы можем ожидать активную роль коротковолнового ($\lambda < 200$ нм) солнечного УФ излучения в этих процессах.

Согласно модельным представлениям об эволюции потоков солнечной радиации (Ribas et al., 2010; Claire et al., 2012), молодое Солнце эмитировало гораздо больше энергии в коротковолновой области УФ излучения, чем современное Солнце. Следовательно, эффективность атмосферных фотохимических процессов, вызываемых действием интенсивных потоков солнечного УФ излучения, была выше в архейское время, чем сегодня. Отсюда можно предположить, что процессы фотолиза SO_2 , инициируемые излучением на длинах волн $\lambda < 200$ нм, были важной составляющей в продуцировании МНФ эффектов в архейской атмосфере. И здесь в первую очередь необходимо прояснить вопрос о характере проявления изотопных эффектов при

фотолизе SO_2 с участием коротковолнового излучения. С этой целью мы провели фотохимические эксперименты, направленные на выяснение спектральной зависимости МНФ эффектов при фотолизе SO_2 , варьируя относительную интенсивность излучения на разных длинах волн. В наших экспериментах с различными источниками УФ излучения были установлены особенности проявления корреляционных связей между $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ величинами в продуктах фотолиза. Комбинируя в экспериментах несколько источников излучения, мы продемонстрировали зависимость $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношений от спектрального состава излучения и интенсивности спектральных компонентов. Мы обсудили результаты наших экспериментальных исследований в отношении условий, ответственных за проявление архейских $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношений в процессах фотолиза SO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фотохимические эксперименты

Для проведения фотохимических экспериментов по фотолизу SO_2 была использована установка, состоящая из трех основных элементов – источник УФ-излучения, проточная реакционная камера и система подачи газов. В наших экспериментах мы применяли следующие источники излучения: (1) ксеноновая лампа (Xe лампа, 150 Вт), генерирующая сплошной спектр излучения с длинами волн $\lambda \geq 200$ нм, (2) ртутная лампа низкого давления (Hg лампа, 15 Вт) с дискретным излучением на длинах волн 184.9 и 253.7 нм, (3) лазерная система UP-213, New Wave Research (лазер YAG:Nd, длина волны излучения 213 нм). Реакционная камера изготовлена из тефлона, имеет цилиндрическую форму (внутренний диаметр 20 мм и длина 10 мм) с двумя фланцами на торцах для установки окон. Материал окон – фторид магния (MgF_2), прозрачный в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Камера имеет порты для подачи и вывода газов. В ходе экспериментов камера постоянно продувалась чистым SO_2 газом или газовой смесью SO_2 –He. Парциальное давление SO_2 ($p\text{SO}_2$) в газовой смеси варьировали от 2 до 1013 мбар.

Мы провели несколько серий фотохимических экспериментов, задачей которых было оценить изменение величин $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 в зависимости от спектральных характеристик излучения. В первой серии экспериментов мы применили Xe лампу для облучения SO_2 , во второй и третьей сериях были использованы Hg лама и UP-213 лазер, соответственно. Экспериментальные параметры для этих серий приведены в табл. 1. В следующей серии экспери-

Таблица 1. Условия экспериментов с различными источниками излучения (Xe и Hg лампы, лазерная система UP-213) и результаты изотопных анализов в продуктах (элементарная сера) фотолиза SO₂

Условия эксперимента		Изотопные данные								
pSO ₂ (мбар)	SO ₂ плотность колонок, 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		»	0.08	-3.2
70	1.9E+18	108.1		8.15		-27.8		»	0.08	-3.4
73	2.0E+18	117.8		7.27		-26.7		»	0.06	-3.7
200	5.4E+18	107.7		6.61		-25.7		»	0.06	-3.9
300	8.1E+18	103.6		5.65		-23.1		»	0.05	-4.1
320	8.6E+18	105.3		5.11		-22.3		»	0.05	-4.4
333	9.0E+18	109.3		4.73		-23.2		»	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										
2.1	5.6E+16	-325.4		556.05		549.1		1	-1.71	1.0
3.7	9.9E+16	-326.6		563.19		556.4		»	-1.72	1.0
12	3.2E+17	-328.2		566.31		553.4		»	-1.73	1.0
20	5.4E+17	-330.1		566.65		547.1		»	-1.72	1.0
25	6.7E+17	-327.5		563.92		548.6		»	-1.72	1.0
45	1.2E+18	-322.2		562.41		535.2		»	-1.75	1.0
50	1.3E+18	-316.8		557.63		525.1		»	-1.76	0.9
70	1.9E+18	-323.1		556.11		528.7		»	-1.72	1.0
83	2.2E+18	-319.8	0.8	549.20	1.38	521.1	2.0	4	-1.72	0.9
200	5.4E+18	-301.9		516.83		493.5		1	-1.71	1.0
1013	2.7E+19	-226.0	3.1	349.77	4.44	334.9	7.1	2	-1.55	1.0
UP-213										
70	1.9E+18	870.9	5.9	-26.6	0.9	-391.9	4.3	2	-0.03	14.7
1013	2.7E+19	626.9	25.1	-13.6	0.2	-276.0	19.4	2	-0.02	20.3

N – количество экспериментов; σ – стандартное отклонение.

ментов было протестировано влияние суммарного воздействия Xe- и Hg-излучений на МНФ эффекты при фотолизе SO₂ (Xe–Hg эксперименты). Для этого SO₂ облучали одновременно Xe и Hg лампами, которые были, соответственно, расположены перед фронтальным и задним окном камеры. В Xe–Hg экспериментах варьировали интенсивность Hg-излучения с помощью щели, расположенной перед окном камеры, ширина ко-

торой ограничивала поток световой энергии от Hg лампы, в то время как излучение от Xe лампы оставляли неизменным. В заключительной серии экспериментов мы протестировали изменение МНФ эффектов при фотолизе SO₂ под воздействием суммарного излучения от UP-213 лазера и Hg лампы (UP-213–Hg эксперименты). В этих экспериментах, также как и в Xe–Hg экспериментах, мы варьировали интенсивность Hg-из-

Таблица 2. Условия проведения Xe–Hg и UP-213–Hg экспериментов и результаты изотопных анализов в продуктах (элементарная сера) фотолиза SO₂

Условия эксперимента				Изотопные данные								
pSO ₂ (мбар)	SO ₂ плотность колонок, молекул/см ²	% Xe лампа	% Hg лампа	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
<i>Xe–Hg эксперимент</i>												
1013	2.7E+19	100	100	–247.6		445.2		399.1		1	–1.8	0.9
»	»	»	35	–75.2		171.8		115.2		»	–2.3	0.7
»	»	»	15	–5.9		103.2		50.6		»	–17.6	0.5
»	»	»	5	45.5		44.3		–2.6		»	1.0	–0.1
170	4.6E+18	»	100	–140.7	1.4	219.7	2.0	189.6	1.6	3	–1.6	0.9
»	»	»	35	–44.1		123.5		74.1		1	–2.8	0.6
»	»	»	15	19.4		58.6		6.4		1	3.0	0.1
»	»	»	5	99.5	1.0	32.9	0.1	–12.0	0.3	2	0.3	–0.4
70	1.9E+18	»	10	76.0		75.1		23.6		1	1.0	0.3
»	»	»	5	106.7		37.6		–5.4		»	0.4	–0.1
»	»	»	2	124.2		18.5		–22.1		»	0.1	–1.2
<i>UP-213–Hg эксперимент</i>												
70	1.9E+18	100*	25	595	2.9	68.6	0.4	–248.9	2.3	2	0.1	–3.6
70	1.9E+18	»	55	261	1.8	199.3	1.5	–36.3	1.6	2	0.8	–0.2

N – количество экспериментов; σ – стандартное отклонение; * – данные для UP-213.

лучения, оставляя параметры лазерного излучения неизменными. Условия проведения Xe–Hg и UP-213–Hg экспериментов приведены в табл. 2.

При проведении фотохимических экспериментов на внутренние стенки реакционной камеры осаждались элементарная сера и оксид серы (VI) – конечные продукты реакций, образующиеся при фотолизе SO₂. Элементарная сера была извлечена из камеры путем растворения в гексане (C₆H₁₄) и дальнейшего испарения последнего. После выпаривания растворителя, вся сера была сплавлена в однородную массу. Полученный образец элементарной серы был использован для проведения изотопного анализа.

Изотопный анализ серы

Анализ изотопного состава серы в образцах элементарной серы – продукта фотохимических реакций – был проведен, используя локальный метод фторирования образцов с применением лазерной абляции (Ignatiev et al., 2018; Velivetskaaya et al., 2019). Лазерная абляция образцов серы была произведена с помощью фемтосекундного лазерного комплекса (New Wave Research Division, Portland, OR, USA). Фторирование продуктов лазерной абляции происходило в проточном никелевом реакторе при 350°C в присутствии пен-

тафторида брома (BrF₅). Образовавшийся в процессе фторирования SF₆ был очищен от других продуктов реакции методом криогенного и хроматографического разделения и затем введен в источник ионов изотопного масс-спектрометра (MAT 253, Thermo Scientific, Bremen, Germany). Для определения изотопных отношений серы в SF₆ проводили одновременное измерение ионных токов m/z 127 (³²SF₅⁺), 128 (³³SF₅⁺), 129 (³⁴SF₅⁺) и 131 (³⁶SF₅⁺). Результаты изотопных анализов в образцах приведены относительно исходного газа SO₂, используемого в фотохимических экспериментах. Изотопные данные представлены в общепринятой форме: δ^XS = (^XR_{обп}/^XR_{SO₂} – 1) × 1000, где ^XR = ^XS/³²S (X = 33, 34 или 36) в образце (R_{обп}) и исходном газе SO₂ (R_{SO₂}), соответственно. Величина отклонения от масс-зависимого изотопного фракционирования (изотопная аномалия) обозначена, как Δ и представлена в следующей форме: Δ³³S = δ³³S – 1000 × [(1 + (δ³⁴/1000)^{0.515}) – 1] и Δ³⁶S = δ³⁶S – 1000 × [(1 + (δ³⁴/1000)^{1.90}) – 1]. Воспроизводимость результатов (1σ) в повторных анализах международного стандарта IAEA-S-1 была 0.15, 0.02 и 0.3‰ для δ³⁴S, Δ³³S и Δ³⁶S, соответственно.

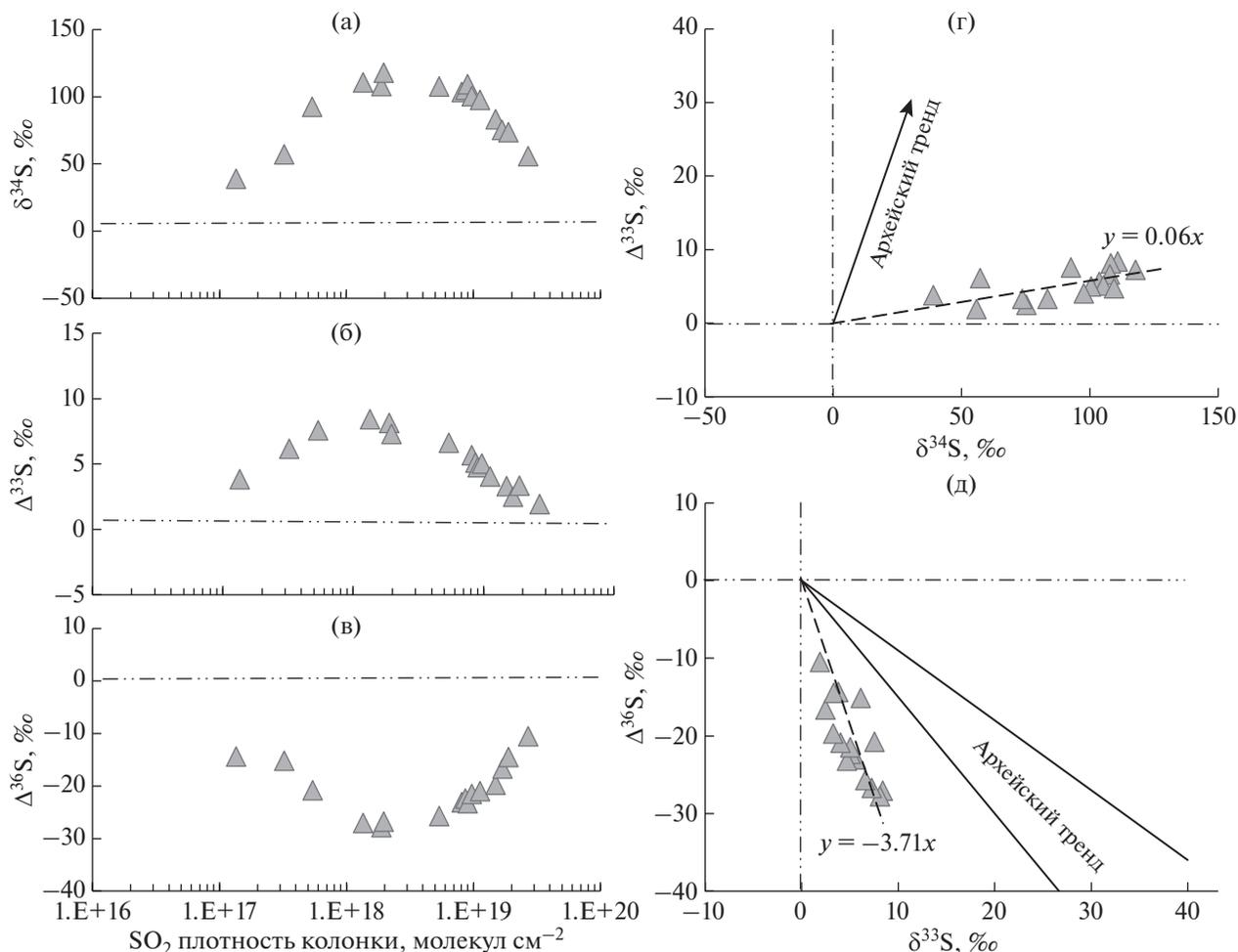


Рис. 1. Результаты фотохимических экспериментов с Хе лампой. (а–в) вариации $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в элементарной сере (продукт фотолиза SO_2) в зависимости от плотности колонки SO_2 в фотохимической камере. (г) корреляция $\Delta^{33}\text{S}-\delta^{34}\text{S}$ и (д) $\Delta^{36}\text{S}-\Delta^{33}\text{S}$ в элементарной сере. Пунктирной линией на рис. 1г и 1д показаны экспериментальные изотопные тренды. Сплошной линией представлены архейские тренды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-независимое фракционирование изотопов серы в экспериментах с Хе лампой и Hg лампой низкого давления

В серии экспериментов с Хе лампой получена четкая зависимость изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ от парциального давления SO_2 в системе (табл. 1) и определены корреляционные зависимости в виде $\Delta^{33}\text{S} = 0.06 \times \delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} = -3.7 \times \Delta^{33}\text{S}$ (рис. 1). Эти экспериментальные зависимости сходны по своему характеру с теми, что были установлены в аналогичных экспериментах с Хе лампой в работах Whitehill с соавт. (2012) ($\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = 0.15$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -1.9$) и Оно с соавт. (2013) (в $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = 0.08$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -4.6$). Отметим, что наших опытах с Хе лампой не стояла задача получения каких-либо новых экспериментальных фактов. Результаты этих опытов явились

лишь базисом в данном исследовании для проведения последующих экспериментов и, соответственно, оценки изотопных эффектов.

В табл. 1 представлены результаты экспериментов с Hg лампой. В этих экспериментах, также как и в серии экспериментов с Хе лампой, наблюдалась зависимость фракционирования изотопов серы от $p\text{SO}_2$; магнитуа изотопных эффектов заметно уменьшалась в области сравнительно высоких значений $p\text{SO}_2$ (рис. 2). Различие в изотопных данных для экспериментов с Hg и Хе лампами состоит в следующем. Магнитуа фракционирования изотопов существенно больше в опытах с Hg лампой, чем с Хе лампой (рис. 1, 2). В экспериментах с Hg лампой значения $\delta^{34}\text{S}$ имеют отрицательный знак, а в экспериментах с Хе лампой – положительный знак. Значения $\Delta^{36}\text{S}$ имеют также противоположные знаки в Hg и Хе опытах. Поэтому и

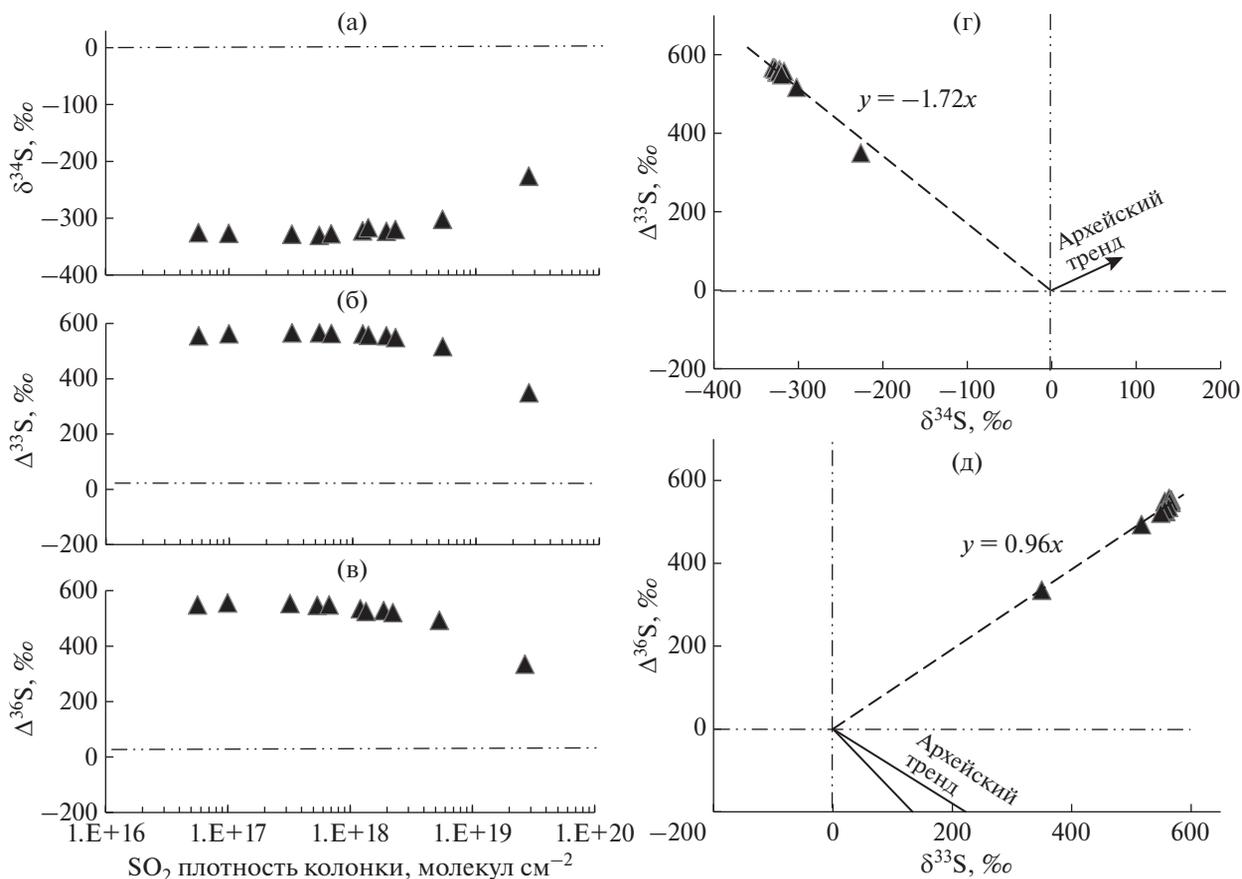


Рис. 2. Результаты фотохимических экспериментов с Hg лампой. (а–в) вариации $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в элементарной сере (продукт фотолиза SO_2) в зависимости от плотности колонки SO_2 в фотохимической камере. (г) корреляция $\Delta^{33}\text{S}$ – $\delta^{34}\text{S}$ и (д) $\Delta^{36}\text{S}$ – $\Delta^{33}\text{S}$ в элементарной сере. Пунктирной линией на рис. 1г и 1д показаны экспериментальные изотопные тренды. Сплошной линией представлены архейские тренды.

корреляционные зависимости $\Delta^{33}\text{S} = -1.72 \times \delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} = 0.96 \times \Delta^{33}\text{S}$, полученные в Hg опытах, совершенно иные, чем в Хе опытах (рис. 1, 2). Результаты этих опытов подтвердили, что фракционирование изотопов серы при фотолизе SO_2 определяется спектральными характеристиками воздействующего излучения.

Спектр Hg лампы низкого давления содержит две наиболее интенсивные резонансные линии на длинах волн 253.7 и 184.9 нм, причем более чем 80% излучения ртутной лампы приходится на линию 253.7 нм. Однако именно излучение с длиной волны 184.9 нм определяет характер изотопных эффектов в Hg опытах. Поскольку поглощение излучения в области 185 нм молекулами SO_2 почти на два порядка выше, чем в области 254 нм, то фотохимические процессы, инициируемые излучением 185 нм, могут оказывать преимущественное влияние на характер проявления изотопных эффектов. Это проверено в дополнительных экспериментах с Hg лампой, в которых был

применен оптический фильтр для изоляции излучения $\lambda \approx 185$ нм. Фильтр располагался между Hg лампой и входным окном фотохимической камеры. Отсутствие излучения 185 нм отразилось в изменении характера продуцируемых изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S} = -23.3\text{‰}$, $\Delta^{33}\text{S} = 6.4\text{‰}$ и $\Delta^{36}\text{S} = 23.1\text{‰}$. Таким образом, методом исключения мы пришли к выводу, что линия 184.9 нм обуславливает поведение изотопных эффектов в экспериментах с Hg лампой.

Магнитуда МНФ эффектов и наклоны изотопных трендов ($\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} \approx -1.7$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx 1.0$), наблюдаемые в наших Hg-экспериментах, хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований (Farquhar et al., 2001), полученных в аналогичных экспериментах с Hg лампой резонансного излучения ($\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} \approx -1.7$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx 0.6$). В отличие от предыдущих исследований (Farquhar et al., 2001), мы протестировали зависимость МНФ эффектов от парциального давления SO_2 в широком диапазоне значений

$p\text{SO}_2$ от 1013 до 5 мбар. Изотопные данные, полученные в наших экспериментах, показали, что процессы фотолиза SO_2 , инициируемые Hg-излучением, не способны воспроизвести характерные особенности проявления изотопных аномалий, сохранившиеся в архейских породах. Экспериментально установленные значения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} \approx -1.7$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx 1.0$ в продуктах фотолиза существенно отличаются от таковых в архейских породах ($\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} \approx 0.9$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -1.0$).

Следует заметить, что Hg-эксперименты дают представление о величине МНФ эффектов при фотолизе SO_2 в относительно узком диапазоне длин волн. Вопрос о применимости результатов из экспериментов с узкополосными источниками света для объяснения МНФ эффектов в архейских породах рассматривался в ряде работ (Lyons 2009; Claire et al., 2014). Было показано, что непосредственное сравнение экспериментальных результатов с архейскими трендами не имеет физического смысла в случае использования в экспериментах источника света с узким диапазоном длин волн (менее 1 нм). Речь шла о монохроматическом источнике света, применение которого может иметь результатом избирательное (селективное) возбуждение одного из изотопов серы при фотолизе SO_2 . Избирательное возбуждение обусловлено разницей между энергетическими уровнями вибрационных состояний молекул, содержащих атомы разных изотопов. Поэтому излучение с определенной длиной волны λ будет избирательно поглощаться молекулами одного изотопного вида, переводя их в возбужденное состояние, и не взаимодействовать с молекулами другого изотопного вида. Для избирательного возбуждения необходимо, чтобы сдвиг между колебательными уровнями энергии для разных изотопных молекул был больше, чем ширина их энергетических уровней. Молекула SO_2 обладает структурированным электронно-вибрационным спектром поглощения (Manatt, Lane, 1993). Спектры поглощения изотопно-замещенных форм молекул $^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$ и $^{36}\text{SO}_2$ не идентичны между собой, имеется небольшая разница в позиции пиков, их ширины и амплитуды для разных SO_2 изотопологов (Danielache et al., 2008; Endo et al., 2015). Разница в спектре SO_2 изотопологов является вполне достаточной, чтобы обеспечить обогащение или обеднение продуктов фотолиза SO_2 определенным изотопом, если воздействующее на молекулы SO_2 излучение имеет очень узкую ширину спектральной линии (<1 нм), например лазерное излучение. Claire с соавт. (2014) показали на основании расчетов, что смещение длины волны ArF-эксимерного лазера (193 нм) лишь на 0.5 нм (192.5 нм) будет иметь результатом смену положительного знака на отрицательный для

$\Delta^{33}\text{S}$ величин в продукте фотолиза SO_2 . Фотохимическое лазерное разделение изотопов требует высоко монохроматического и интенсивного излучения. В этом отношении ртутная газоразрядная лампа, используемая в наших Hg-экспериментах, хотя и имеет узкий спектральный диапазон, не является строго монохроматическим источником излучения. Резонансное излучение ртутной лампы покрывает несколько длин волн от разных изотопов ртути; например сверхтонкая изотопическая структура резонансной линии ртути 253.7 нм имеет несколько взаимно перекрывающихся линий на спектральном участке порядка 5 нм (Вязовецкая и Вязовецкий, 2013). Следовательно, наблюдаемые в Hg-экспериментах МНФ эффекты не являются результатом воздействия монохроматического излучения на молекулы SO_2 ; использование Hg лампы вполне допустимо для исследования условий продуцирования МНФ эффектов в архейских породах.

Если сопоставить изотопные данные, полученные в экспериментах с Hg лампой низкого давления (дискретное излучение $\lambda = 184.9$ и 253.7 нм), с данными, полученными ранее в экспериментах с Hg лампой высокого давления (сплошной спектр излучения) (Игнатъев и др., 2019), то разницы в поведении изотопных эффектов не обнаружится для этих экспериментов. То есть, как в случае резонансного излучения, так и в случае сплошного излучения, наличие линии 184.9 нм отвечает за характерное проявление изотопных эффектов с отношениями $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = -1.7$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = 0.9$. Это обстоятельство привело нас к следующему предположению. Если линия 184.9 нм присутствует в сплошном спектре излучения, то магнитуда изотопных эффектов и величина отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ должны зависеть от интенсивности этой линии. Интенсивность излучения влияет на величину выхода продуктов фотодиссоциации, и, следовательно, оказывает опосредованное влияние на величину суммарного изотопного эффекта при фотолизе SO_2 в рассматриваемом спектральном диапазоне.

В серии экспериментов с двумя источниками излучения – Хе лампа и Hg лампа низкого давления – мы исследовали вариации $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношений при разных режимах облучения SO_2 .

Масс-независимое фракционирование изотопов серы в Хе–Hg и UP-213–Hg экспериментах

Результаты Хе–Hg экспериментов представлены в табл. 2 и изображены на рис. 3 (а, б). Проведено три серии Хе–Hg экспериментов при $p\text{SO}_2 = (1013, 170 \text{ и } 70)$ мбар. В каждой из этих серий изменяли интенсивность Hg-излучения при постоянном Хе-излучении. Экспериментальные зако-

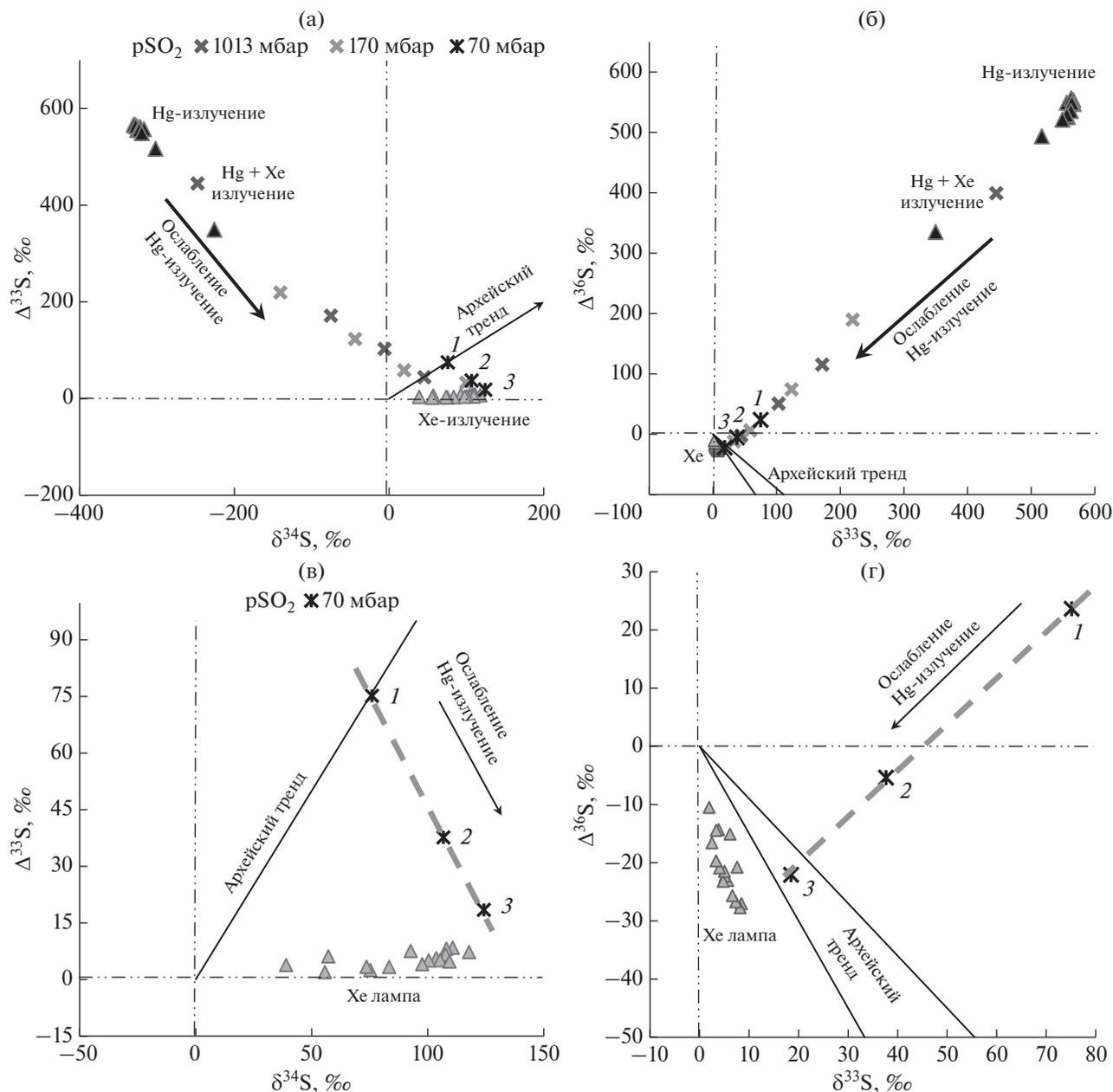


Рис. 3. Отношение между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ (а) и отношение между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ (б) для элементарной серы (продукт фотолиза SO_2), полученной в экспериментах с применением Hg и Xe ламп одновременно (Xe–Hg эксперименты). В экспериментах уменьшали 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). Рис. 3в и рис. 3г представляют в увеличенном масштабе данные из Xe–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 (Xe и Hg лампы). Сплошной линией представлены архейские тренды.

номерности, установленные в Xe–Hg экспериментах, состоят в следующем. С ослаблением интенсивности Hg-излучения величины $\delta^{34}\text{S}$ переходят из области отрицательных значений в положительную область, а значения величин $\Delta^{36}\text{S}$, напротив, — из положительной в отрицательную

область значений, при этом магнитуда изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ уменьшалась. Изотопные данные из трех серий Xe–Hg экспериментов для $p\text{SO}_2 = (1013, 170 \text{ и } 70)$ мбар формируют в итоге $\delta^{34}\text{S}$ – $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ – $\Delta^{36}\text{S}$ тренды, соединяющие исходные данные из Xe-экспериментов и Hg-экспериментов

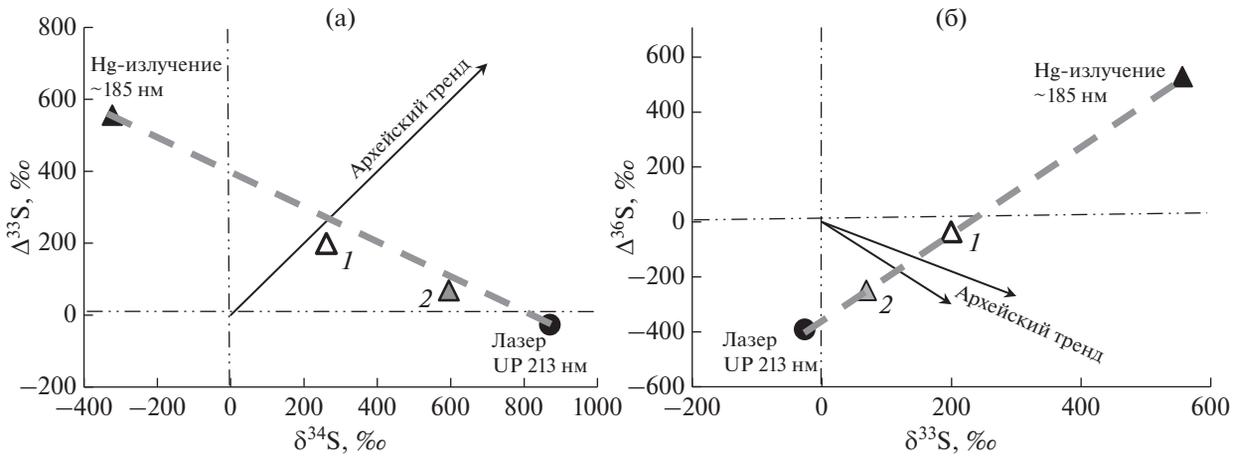


Рис. 4. Отношение между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ (а) и отношение между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ (б) для элементарной серы (продукт фотолиза SO_2) из экспериментов с применением лазерной системы UP-213 (черные кружки) и UP-213–Hg экспериментов (треугольники 1 и 2). Пунктирная линия представляет линию фракционирования изотопов серы в UP-213–Hg экспериментах при изменении интенсивности Hg-излучения и неизменном UP-213 излучении.

(рис. 3а, 3б). Значения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношений изменялись от -1.8 до 0.1 и от 0.9 до -1.2 , соответственно.

Результаты Хе–Hg экспериментов показали, что именно совокупность таких параметров как спектральный состав излучения, интенсивность спектральных компонентов и парциальное давление газовых компонентов определяет величину вариаций для МНФ эффектов и для $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношений. При определенной комбинации значений этих параметров можно ожидать, что МНФ эффекты, продуцируемые в процессе фотолиза SO_2 , покажут соизмеримые с архейскими значениями отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} \approx 0.9$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -0.9$. В наших Хе–Hg экспериментах при постоянном $p\text{SO}_2 = 70$ мбар, отношения между $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ имели схожие с архейскими значения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = 1.0$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -1.2$ при ослаблении светового потока от Hg лампы до 10 и до 2%, соответственно (рис. 3в, 3г). Эксперименты продемонстрировали, что МНФ аномалии, наблюдаемые в архейских породах, можно объяснить, если принять во внимание ранее не учитывающиеся процессы фотохимических реакций SO_2 с коротковолновым излучением (<200 нм). Соотношение интенсивности спектральных компонентов из коротковолновой и более длинноволновой области должно обуславливать величину суммарного эффекта изотопного фракционирования в продукте, производимом при фотолизе SO_2 в разных спектральных областях. Зависимость МНФ эффектов от интенсивности спектральных компонентов продемонстрирована в следующих UP-213–Hg экспериментах.

В UP-213–Hg экспериментах, в отличие от Хе–Hg экспериментов, был использован лазерный источник излучения вместо Хе лампы, т.е. есть

по сути мы заменили сплошное излучение с $\lambda > 200$ нм на монохроматическое излучение с длиной волны $\lambda = 213$ нм. Результаты этих экспериментов представлены в табл. 2. Наши UP-213–Hg эксперименты установили зависимости $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ значений от интенсивности Hg излучения. Значения отношений $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ лежат вдоль соответствующих прямых линий, которые соединяют исходные данные из Hg-экспериментов с данными из экспериментов с лазером (рис. 4а, 4б), и имеют пересечение с областью архейских трендов. Такое поведение МНФ эффектов представляет общую закономерность, проявляющуюся в опытах с лазерным источником излучения и Хе лампы. Существенное различие состоит только в том, что в экспериментах с лазерным излучением (213 нм) величина изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ почти на порядок больше, чем в экспериментах с широкополосным излучением (>200 нм).

Результаты рассматриваемых экспериментов выявили, вместе с тем, и общую проблему. Экспериментально продуцируемые МНФ эффекты показывают хорошее согласие с архейскими трендами либо для $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ отношений, либо для $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношений, но не для обоих отношений одновременно при заданной комбинации параметров в эксперименте. Например, как упоминалось выше, комбинируя параметры излучений в Хе–Hg экспериментах ($p\text{SO}_2 \approx 70$ мбар и Hg лампа $\approx 10\%$) можно прийти к хорошему согласию $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ отношений с архейскими значениями ($\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S} = 1.0$), но при этом $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношения находятся вне области архейских значений (рис. 3в, 3г). И наоборот, если хорошее согласие выполняется для $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношений, то оно не выполняется для $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ отношений

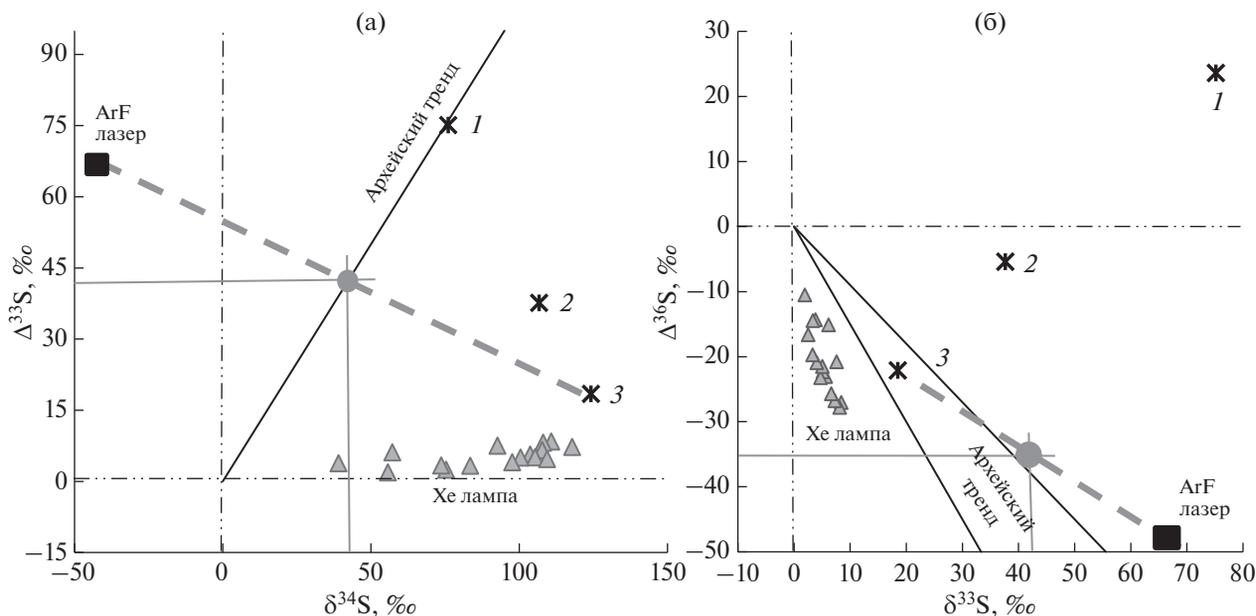


Рис. 5. Представлены изотопные данные для элементарной серы, полученные в наших Хе–Нг экспериментах (звездочки), вместе с изотопными данными, полученными в фотохимических экспериментах (Farquhar et al., 2001) с ArF эксимерным лазером $\lambda = 193$ нм (черные квадраты). Номера 1, 2 и 3 представляют данные, такие же, как на рис. 3. Пунктирная линия представляет линию предсказанного фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 с использованием трех источников света (Хе и Нг лампы совместно с ArF эксимерным лазером). Линия фракционирования и линия архейского тренда пересекаются при $\Delta^{33}\text{S} = 43\text{‰}$ (рис. 5а). Соответствующее отношение между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ (рис. 5б) лежит близ архейской области.

(рис. 3в, 3г). Это обстоятельство затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов в отношении условий продуцирования МНФ эффектов в ранней атмосфере Земли.

Синхронное совпадение экспериментальных $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ значений с архейскими трендами является обязательным условием для идентификации источника МНФ сигнала в архейских породах. Основываясь на наших экспериментальных результатах можно смоделировать условия, при которых такое синхронное совпадение становится возможным. Воспользуемся результатами фотохимических экспериментов, которые были получены Farquhar с соавт. (2001) при фотолизе SO_2 с использованием ArF эксимерного лазера ($\lambda = 193$ нм). Этими авторами были получены следующие изотопные данные для элементарной серы (продукт фотохимических реакций): $\delta^{34}\text{S} = -42.0\text{‰}$, $\Delta^{33}\text{S} = 67.2\text{‰}$, $\Delta^{36}\text{S} = -48.4\text{‰}$ (табл. 1 в публикации Farquhar et al., 2001). Нанесем эти данные на наш график с результатами из Хе–Нг экспериментов при $p\text{SO}_2 \approx 70$ мбар и соединим прямой линией данные Farquhar с соавт. (2001) с нашими данными (точка “3” на рис. 5а, 5б). Опираясь на закономерности поведения МНФ эффектов, полученные нами в (UP-213–Нг) и (Хе–Нг) экспериментах, логично полагать, что $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ значения будут лежать

вдоль соответствующих прямых линий, если менять интенсивность излучения ArF эксимерного лазера. На графике $\delta^{34}\text{S} - \Delta^{33}\text{S}$ (рис. 5а) прямая линия имеет пересечение с архейским трендом в точке $\delta^{34}\text{S} = 43\text{‰}$ и $\Delta^{33}\text{S} = 43\text{‰}$. Следовательно, на графике $\Delta^{33}\text{S} - \Delta^{36}\text{S}$ (рис. 5б) значению $\Delta^{33}\text{S} = 43\text{‰}$ будет соответствовать $\Delta^{36}\text{S} = -35\text{‰}$, точка на прямой, которая лежит близ архейской области. То есть архейские характеристики для обоих $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношений воспроизводятся, если принимать во внимание фотохимические реакции SO_2 с коротковолновым излучением.

Конечно, можно считать, что полученное согласие носит случайный характер, поскольку не учтено воздействие излучения на других длинах волн из диапазона $\lambda < 200$ нм. Тем не менее, экспериментально показана возможность воспроизвести архейские $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношения при фотолизе SO_2 в диапазоне УФ-излучения, включающем $\lambda < 200$ нм, что представлялось затруднительным в экспериментах по фотолизу SO_2 в диапазоне $\lambda \geq 200$ нм при разных условиях (Masterson et al., 2011; Whitehill, Ono, 2012; Ono et al., 2013). Поэтому мы полагаем, что воздействие излучения с длинами волн $\lambda < 200$ нм на SO_2 является обязательным условием продуцирования изотопных аномалий в архейской атмосфере.

Если рассматривать Хе–Hg эксперименты как имитирование фотохимического состояния ранней атмосферы, то можно оценить вероятные условия, при которых воспроизводятся архейские $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношения. В нашем случае таким условиям удовлетворяют значения экспериментальных параметров $p\text{SO}_2 \approx 70$ мбар и интенсивность светового потока Hg лампы $\approx 2\%$. В табл. 2 даны значения парциального давления SO_2 в экспериментальной камере для различных серий и соответствующие им расчетные значения содержания молекул SO_2 в столбе атмосферного воздуха (плотность колонки SO_2 в единицах молекул на см^2). При $p\text{SO}_2 \approx 70$ мбар плотность колонки SO_2 составляет 1.9×10^{18} молекул/ см^2 . Это довольно высокое содержание SO_2 , которое может наблюдаться в современной атмосфере в районах активной вулканической деятельности. Например, во время извержения вулкана Пинатубо в 1991 г. концентрация SO_2 в воздухе достигала порядка 1 ppm и выше, что соответствует 2×10^{19} молекул/ см^2 . Вполне вероятно, что в периоды активного вулканизма содержание SO_2 могло достигать уровня сотен частей на миллион (ppm) (Kaltenegger, Sasselov, 2010). Ориентируясь на эти данные можно сделать вывод, что оцененное из опытов содержание SO_2 не является необычным для атмосферных условий и не противоречит представлению о взаимосвязи между продуцированием МНФ эффектов в ранней атмосфере и поступлением SO_2 в большом количестве в атмосферу во время активных вулканических событий. Таким образом, серия экспериментов, в которой парциальное давление SO_2 составляло порядка 70 мбар, может представлять архейские атмосферные условия. Производимые в этих условиях эффекты фракционирования изотопов серы явно зависят от спектрального состава излучения. Что касается характеристик УФ излучения, то, исходя из спектрального распределения мощности излучения для Хе и Hg ламп и экспериментальных параметров облучения, следует, что интенсивность солнечного УФ излучения в коротковолновой области ($\lambda < 200$) должна быть выше архейское время, чем в настоящее время. Этот результат согласуется с модельными представлениями о том, что интенсивность излучения молодого Солнца в УФ области была выше по сравнению с современным Солнцем (Ribas et al., 2010; Claire et al., 2012). Поэтому мы не исключаем, что излучение с длинами волн короче, чем 200 нм являлось определяющим фактором в продуцировании изотопных аномалий серы в архейской атмосфере. Это предположение может показаться правдоподобным для фотолиза SO_2 в стратосфере, но не приемлемым в тропосфере, где предполагается сильное ослабление УФ излучения с $\lambda < 200$ нм из-за поглощения

атмосферным диоксидом углерода и метаном. С другой стороны, SO_2 поглощает сильнее и в гораздо более широком диапазоне, чем CO_2 и CH_4 . При достаточно высоком уровне содержания SO_2 в атмосфере, вполне вероятно, что ослабление УФ излучения происходило за счет поглощения молекулами SO_2 в равной или даже в большей степени, чем молекулами CO_2 и CH_4 (Ranjan, 2017). Следовательно, не исключено, что МНФ эффекты, ассоциирующиеся с воздействием УФ излучения < 200 нм на молекулы SO_2 , могли иметь место не только в стратосфере, но и в тропосфере.

Следует отметить, что характер экспериментальной зависимости МНФ эффектов от спектрального состава излучения, установленный в наших фотохимических экспериментах, не должен существенно измениться в случае проведения реакций фотолиза SO_2 в восстановительной атмосфере. В предыдущих фотохимических экспериментах, выполненных в присутствии CO_2 , H_2O , CH_4 , (Farquhar et al., 2001; Whitehill, 2015), не наблюдалось существенной разницы между изотопными эффектами, производимыми в процессах фотолиза с чистым SO_2 (в атмосфере гелия или азота) и в присутствии дополнительных газов. Вариации в спектральном составе излучения производят значительно больший эффект на магнитуду и характер фракционирования изотопов серы, чем присутствие или отсутствие некоторых газовых компонентов в атмосфере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены серии фотохимических экспериментов с применением различных источников излучения – Хе лампа, Hg лампа низкого давления и лазерная система UP-213 – и установлены особенности проявления изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 в зависимости от спектральных характеристик излучения, интенсивности спектральных компонентов и парциального давления SO_2 . В экспериментах продемонстрировано, что характер корреляций ($\delta^{34}\text{S}-\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}-\Delta^{36}\text{S}$), проявленный в процессах фотолиза SO_2 в диапазоне $\lambda > 200$ нм, существенно отличен от такового при фотолизе SO_2 , инициируемом излучением $\lambda \approx 185$ нм. Подтверждено, что процессы фотолиза SO_2 в этих отдельно взятых спектральных областях не способны воспроизвести МНФ эффекты, наблюдаемые в архейских породах. Однако, как следует из экспериментов с использованием одновременно нескольких источников УФ-излучения в различной комбинации, наблюдаемые архейские значения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношений могут быть обусловлены совокупностью фотохимических процессов, инициируемых излучением из коротко-

волновой ($\lambda < 200$ нм) области и более длинноволновой области УФ излучения. Спектральный состав излучения и интенсивность спектральных компонентов являются ключевыми параметрами, которые определяют вариации $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ отношений. Хорошее согласие между архейскими и экспериментально полученными значениями $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ достигается только при условии участия коротковолнового излучения ($\lambda < 200$ нм) в фотохимических реакциях диссоциации SO_2 . Следовательно, продуцирование изотопных аномалий серы в архейской атмосфере могло быть обязано поглощению излучения в коротковолновой области ($\lambda < 200$ нм). Не исключено, что в ранней атмосфере Земли такие процессы могли протекать как в стратосфере, так и в тропосфере.

Авторы благодарят рецензентов В.Б. Полякова и Е.О. Дубинину за их комментарии и советы, которые значительно улучшили качество этой рукописи.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вязовецкая Н.В., Вязовецкий Ю.В. (2013) Получение изотопов ртути фотохимическим методом. *Перспективные материалы*. **514**, 93-99.
- Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А., Яковенко В.В. (2019) Эффект масс-независимого фракционирования изотопов серы ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) при фотоллизе SO_2 в экспериментах с широкополосным источником света. *Геохимия*. **64**(7), 689-699.
- Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Yakovenko V.V. (2019) Effect of mass-independent isotope fractionation of sulfur ($\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$) during SO_2 photolysis in experiments with a broadband light source. *Geochem. Int.* **57**(7), 751-760.
- Claire M.W., Kasting J.F., Domagal-Goldman S.D., Stüeken E.E., Buick R., Meadows V.S. (2014) Modeling the signature of sulfur mass-independent fractionation produced in the Archean atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **141**, 365-380.
- Claire M.W., Sheets J., Cohen M., Ribas I., Meadows V.S., Catling D.C. (2012) The evolution of solar flux from 0.1 nm to 160 μm : Quantitative estimates for planetary studies. *Astrophys. J.* **757**(1).
- Danielache S.O., Eskebjerg C., Johnson M.S., Ueno Y., Yoshida N. (2008) High-precision spectroscopy of ^{32}S , ^{33}S , and ^{34}S sulfur dioxide: Ultraviolet absorption cross sections and isotope effects. *J. Geophys. Res. Atmos.* **113**, 1-14.
- Endo Y., Danielache S.O., Ueno Y. (2019) Total pressure dependence of sulfur mass-independent fractionation by SO_2 photolysis. *Geophys. Res. Lett.* **46**, 483-491.
- Endo Y., Danielache S.O., Ueno Y., Hattori S., Johnson M.S., Yoshida N., Kjaergaard H.G. (2015) Photoabsorption cross-section measurements of ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , and ^{36}S sulfur dioxide from 190 to 220 nm. *J. Geophys. Res. Atmos.* **120**, 2546-2557.
- Endo Y., Ueno Y., Aoyama S., Danielache S.O. (2016) Sulfur isotope fractionation by broadband UV radiation to optically thin SO_2 under reducing atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **453**, 9-22.
- Farquhar J., Bao H., Thiemens M. (2000) Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. **289**, 756-759.
- Farquhar J., Savarino J., Airieau S., Thiemens M.H. (2001) Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO_2 photolysis: Implications for the early atmosphere. **106**, 32829-32839.
- 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.
- Kaltenegger L., Sasselov D. (2010) Detecting planetary geochemical cycles on exoplanets: Atmospheric signatures and the case of SO_2 . *Astrophys. J.* **708**(2), 1162-1167.
- Lyons J.R. (2007) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes by isotope-selective photodissociation of SO_2 . *Geophys. Res. Lett.* **34**, 1-5.
- Lyons J.R. (2009) Atmospherically-derived mass-independent sulfur isotope signatures, and incorporation into sediments. *Chem. Geol.* **267**, 164-174.
- Manatt S.L., Lane A.L. (1993) A compilation of the absorption cross sections of SO_2 from 106 to 403 nm. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **50**, 267-276.
- 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**, 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**, 301-329.
- Ono S., Eigenbrode J.L., Pavlov A.A., Kharecha P., Rumble D., Kasting J.F., Freeman K.H. (2003) New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.* **213**, 15-30.
- 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**, 2444-2454.
- Pavlov A.A., Kasting J.F. (2002) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in archean sediments: Strong evidence for an anoxic archean atmosphere. *Astrobiology*. **2**, 27-41.
- Ranjan S. (2017) The UV environment for prebiotic chemistry: connecting origin-of-life scenarios to planetary environments. Doctoral dissertation, Harvard University, Graduate School of Arts & Sciences. <http://nrs.harvard.edu/urn-3:HUL.InstRepos:41142052>
- 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. (2010) Evolution of the solar activity over time and effects on planetary atmospheres. II. $\kappa 1$ Ceti, an analog of the sun when life arose on earth. *Astrophys. J.* **714**, 384-395.
- Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. (2019) 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.* **33**, 1722-1729.
- Whitehill A.R. (2015) Mass-independent sulfur isotope fractionation during photochemistry of sulfur dioxide. Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology.
- 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.