

На правах рукописи

ВЕЛИВЕЦКАЯ Татьяна Алексеевна

**ЭФФЕКТЫ МАСС-НЕЗАВИСИМОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
ИЗОТОПОВ СЕРЫ И КИСЛОРОДА
В АРХЕЙСКОЙ АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ**

25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-
минералогических наук

Владивосток – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Дальневосточном геологическом институте Дальневосточного отделения Российской академии наук (ДВГИ ДВО РАН).

Научный консультант: **Высоцкий Сергей Викторович,**
доктор геолого-минералогических наук,
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
главный научный сотрудник, г. Владивосток.

Официальные оппоненты: **Поляков Вениамин Борисович,**
доктор химических наук, Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
главный научный сотрудник, г. Москва.

Дубинина Елена Олеговна,
доктор геолого-минералогических наук, член-корр.
РАН, Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии РАН, главный
научный сотрудник, г. Москва.

Покровский Борис Глебович,
доктор геолого-минералогических наук, Геологический
институт РАН, старший научный сотрудник, г. Москва.

Ведущая организация: Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
СО РАН, г. Новосибирск.

Защита состоится « » _____ 202_ г. в _____ часов
на заседании диссертационного совета Д 002.109.02 по геохимии на базе ФГБУН
Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии
наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте www.geokhi.ru в
разделе «Диссертации».

Автореферат разослан « » _____ 20__ г.
Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба
высылать по вышеуказанному адресу с обязательной электронной версией в формате pdf на адрес
nat-mig@yandex.ru на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.109.02,
кандидат геолого-минералогических наук

Н.А. Мигдисова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Изучение закономерностей формирования изотопных отношений серы и кислорода в природных процессах непосредственно связано с фундаментальными проблемами в области геохимии, а именно – познание объективных законов в распределении и распространённости изотопов лёгких химических элементов в геологических системах литосфера – гидросфера – атмосфера Земли. Геохимические факторы обуславливают закономерное разделение изотопов, соотношения которых содержат в себе информацию о соответствующих процессах и позволяют раскрыть важные факты в геохимической истории элементов. Повышенный интерес вызывают изотопные эффекты, характер которых не удаётся объяснить в рамках обычного закона масс-зависимого фракционирования изотопов. Распознавание процессов и механизмов, приводящих к возникновению масс-независимых изотопных эффектов, несомненно, открывает новые уникальные возможности для получения ценной информации о геохимическом поведении изотопов и позволяет по-новому осмыслить многие существующие представления о путях их миграции и трансформации в соответствующих геохимических и геологических процессах.

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

Согласно современным теоретическим представлениям, изотопные аномалии серы, наблюдаемые в древних (>2.4 млрд. лет) породах, должны были возникнуть не иначе как в атмосферных фотохимических реакциях с участием вулканогенного SO₂, а затем заархивироваться в породах путём осаждения из атмосферы изотопно-аномальной серы и её трансформации в последующих геохимических превращениях (Johnston, 2011). Позже эти модельные представления подверглись тщательной экспериментальной проверке. На этом этапе вскрылись серьёзные проблемы и противоречия. Специальные эксперименты, в которых пытались воспроизвести изотопные характеристики, свойственные сульфидной сере из архейских пород, дали отрицательный результат, не подтвердив, таким образом, саму основу фотохимической модели. Это принудило исследователей отвергнуть представление о фотохимии SO₂ в бескислородной атмосфере, как об источнике масс-независимо фракционированной серы в древних породах (Ono, 2017).

Решение этой проблемы всё же не выглядит столь безнадежным и маловероятным с точки зрения фотохимии SO₂, несмотря на отрицательный результат всех предыдущих экспериментальных исследований. В предыдущих экспериментальных моделях не учитывалась более сильная зависимость фотохимического состояния архейской атмосферы от воздействия солнечного коротковолнового ($\lambda < 200$ нм) ультрафиолета. Учёт этого обстоятельства открывает потенциальную возможность исключить существующие противоречия теоретических представлений с экспериментальными результатами. К тому же, такой подход, принимающий во внимание процессы поглощения в ближнем УФ-диапазоне, имеет тесную связь с геохимическими исследованиями, направленными на решение проблемы о происхождении кислорода в ранней атмосфере вследствие процессов фотолитиза воды (Liang et al., 2006). Если первичный источник, как молекулярного кислорода, так и изотопных аномалий серы связан с атмосферной фотохимией, то предоставляется возможность установить общий фактор, влияющий на перераспределение изотопов кислорода и серы в геохимических циклах на ранней Земле. Правомочность этих положений должна получить экспериментальные доказательства, необходимо привести в соответствие между собой результаты теоретических и экспериментальных

фотохимических моделей, что весьма актуально на данном этапе развития наших знаний в области геохимии.

Связь темы с научно-техническими программами. Исследования по теме диссертации были реализованы в рамках государственных программ: «Закономерности формирования минерального, химического и изотопного состава Земли. Космохимия планет и других тел Солнечной системы. Возникновение и эволюция биосферы Земли, биогеохимические циклы и геохимическая роль организмов» (№ программы 71), «Наноминералогия как источник генетической информации о руднопетрологических процессах и новых типах месторождений полезных ископаемых» (Номер гос. регистрации 01.2.009 02439, 2009-2011гг.), «Наноминералы: закономерности формирования и развитие новых локальных методов исследований (Номер гос. регистрации 01.2.013 54629, 2013-2016), «Этапы и характеристики магматизма и метаморфизма в истории формирования и эволюции континентальной литосферы восточной окраины Азии (0270-2016- 0002, Номер гос. регистрации АААА-А17-117092750069-9), «Этапы и характеристики магматизма и метаморфизма в истории формирования и эволюции континентальной литосферы восточной окраины Азии, 0270- 2019-0002, Номер гос. регистрации АААА-А17-117092750069-9); по программам фундаментальных исследований Президиума и Отделений РАН (№ 12-1-0-ОНЗ-04, тема проекта «Разработка и создание локального метода прецизионного измерения соотношений изотопов $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{33}\text{S}/^{34}\text{S}$ и $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ для исследования эволюции атмосферы Земли»), а также в составе исследовательских коллективов по грантам РФФИ (№№ 15-05-00740, 15-05-00794, 17-05-00469, 18-05-00102), в которых автор работы принимала личное участие.

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

Задачи исследования

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

изотопных аномалий серы на ранней Земле и раскрыть основные факторы, определяющие общую закономерность в поведении изотопных эффектов серы-33 и -36.

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

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

Научная новизна. Методом экспериментального познания природных процессов, получены новые научные знания, носящие фундаментальный характер, в области геохимии изотопов. При изучении явлений фотодиссоциации SO_2 в бескислородной атмосфере установлены новые закономерности проявления масс-независимых изотопных эффектов серы в процессах поглощения SO_2 ультрафиолетового излучения. Выявлены ключевые факторы, контролирующие соотношение между изотопными эффектами серы $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотохимических реакций SO_2 . Экспериментально доказано, что наблюдаемые в архейских породах изотопные аномалии серы можно ассоциировать с атмосферной фотохимией SO_2 . Установлена определяющая роль солнечного ультрафиолетового ($\lambda < 200$ нм) излучения в этих процессах. Получено экспериментальное доказательство формирования пероксида водорода H_2O_2 в атмосфере, не содержащей свободного молекулярного кислорода. Выявлен эффект масс-независимого фракционирования изотопов кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) при формировании H_2O_2 в бескислородных условиях, выяснен механизм его возникновения на основе теории магнитного изотопного эффекта в радикальных реакциях. Фотохимический цикл серы и кислорода является важнейшей составляющей общего круговорота этих элементов и его следует отнести к важнейшим факторам, определяющим перераспределение изотопов серы уже на начальных этапах развития Земли. Создан новый метод, позволяющий выйти на качественно новый уровень изучения природных вариаций изотопного состава серы, благодаря высокой точности локального определения соотношений всех четырех стабильных изотопов серы. На основе изучения на локальном уровне изотопных характеристик сульфидной серы в архейских толщах Сибирской платформы и Фенноскандинавского щита достоверно установлена генетическая связь серы сульфидов с фотолитической серой. Несомненно активная роль бактериальной сульфатредукции в

процессах преобразования фотолитической серы в сульфидную форму на исследуемых объектах.

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

Результаты и положения, выносимые на защиту.

1. Разработан и реализован новый метод для прецизионного анализа соотношений всех четырёх стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S в сульфидах на локальном уровне, используя технологии фемтосекундной лазерной абляции в сочетании с газовой масс-спектрометрией. Разработанный метод, по сравнению с существующими аналогами, позволил успешно преодолеть наиболее сложные проблемы (матричный эффект, эффекты изобарных наложений, размывание ионных пиков и др.) серьёзно ограничивающие точность определения изотопных аномалий серы $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$. Достигнутая точность составила $\pm 0.03\%$ для $\Delta^{33}\text{S}$ и $\pm 0.27\%$ для $\Delta^{36}\text{S}$, типичное пространственное разрешение метода порядка 80 микрон ($\sim 10\text{-}12$ наномоль анализируемого газа SF_6).
2. Представление о фотолизе SO_2 в первичной атмосфере Земли, как об источнике масс-независимого фракционирования изотопов серы в породах архейского возраста, обосновано экспериментально. Фактором, контролирующим изотопные отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 , является спектральный состав солнечного излучения, где ключевая роль принадлежит воздействию излучения с длинами волн менее 200 нм.
3. Экспериментально доказана возможность генерирования пероксида водорода в фотохимических процессах с участием воды в бескислородной первичной атмосфере Земли по механизму рекомбинации гидроксил радикалов $\text{OH}+\text{OH}+\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2+\text{M}$. Образующийся таким путём пероксид водорода характеризуется масс-независимым фракционированием изотопов кислорода, механизм которого обусловлен ядерно-спиновым изотопным эффектом. Этот экспериментальный факт составляет физическую основу для идентификации источника оксигенизации атмосферы, ассоциирующегося с фотохимическим H_2O_2 .
4. Масс-независимо фракционированная сера, обнаруженная в архейских и раннепротерозойских (> 2.4 млрд лет) толщах Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы, отражает глобальное влияние фотохимических атмосферных процессов на общий круговорот серы в системе атмосфера–океан–материк на ранних этапах развития Земли. Фотохимический атмосферный цикл серы определялся параметрами планетарного значения – составом и интенсивностью спектральных компонентов солнечного излучения. Интенсивное ультрафиолетовое ($\lambda < 200$ нм) излучение молодого Солнца играло общую системообразующую роль в фотохимическом круговороте серы, связанном с проявлением масс-независимых изотопных эффектов $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$.

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

Репрезентативность результатов подтверждается сопоставлением результатов исследования с ранее опубликованными работами по изучению изотопных аномалий в экспериментах и в архейских образованиях различных регионов мира, а также достаточным для обобщений объёмом аналитического материала, полученного в ходе лабораторных и натуральных исследований.

Научная и практическая значимость

Результаты исследований, представленные в данной работе, вносят вклад в понимание процессов масс-независимого фракционирования изотопов серы и решают проблемы, касающиеся природы изотопных аномалий серы в архейских породах. Результаты исследования фотохимических процессов с участием H_2O имеют принципиальное значение для развития представлений о возникновении свободного молекулярного кислорода в атмосфере Земли. Экспериментально полученные доказательства самой возможности генерирования H_2O_2 в результате фотодиссоциации H_2O в бескислородной атмосфере вносят ясность в теоретические модели, связывающие оксигенизацию атмосферы с фотохимией H_2O . Результаты работы никоим образом не отвергают предположений о биогенном источнике поступления кислорода в атмосферу, но они доказывают правомерность предположений о фотохимическом источнике кислорода.

В работе получило дальнейшее развитие направление исследований, связанное с разработкой «методов оценки количества и состояния химических элементов и изотопов в природных объектах». Создан новый метод для прецизионного анализа соотношений серы $^{34}S/^{32}S$, $^{33}S/^{32}S$ и $^{36}S/^{32}S$ в сульфидах на локальном уровне. Данный метод позволил развить представление о круговороте серы в архее, включая роль фотолитической серы в образовании морского сульфата и формировании архейских вулканогенно-осадочных сульфидных месторождений.

С практической точки зрения результаты исследований масс-независимого фракционирования изотопов кислорода и серы дополняют и развивают базис для геохимической интерпретации изотопных эффектов, наблюдаемых в природе. Изотопные аномалии являются собой новым трассером в выявлении и отслеживании процессов, в которые могут быть вовлечены химические элементы; дают новую возможность для идентификации источников серы и кислорода в месторождениях полезных ископаемых.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в обосновании идеи работы, постановке цели и задач исследования, формировании методологии решения проблемы, разработке инновационной технологии эксперимента и реализации исследований, анализе и обобщении полученных данных.

Часть результатов, изложенных в работе, получены автором при непосредственном сотрудничестве с научными работниками лабораторий ДВГИ ДВО РАН: лаборатории стабильных изотопов и лаборатории генетической минералогии и петрологии. В работах по созданию нового Фс-ЛА-ГХ/МС метода автор лично разрабатывал алгоритмы тестирования метода и проводил отработку его основных физико-химических параметров. В работах по моделированию процессов фракционирования изотопов серы и кислорода в фотохимических процессах автор лично обосновал общую методологию экспериментов, выполнил большую часть всего комплекса работ, включая постановку самого эксперимента, подготовку полученных экспериментальных образцов к изотопному анализу и проведение измерений изотопного состава. Обработка и интерпретация полученных экспериментальных данных, касающихся изотопных эффектов кислорода, проведена непосредственно автором. В работах по изучению изотопных эффектов серы в

сульфидных рудах Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы автор лично получил значительный объем изотопных данных. Обсуждение данных и подготовка публикаций по результатам этих исследований выполнялась совместно с сотрудниками ДВГИ ДВО РАН, Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Геологического института СО РАН и Института геологии Карельского научного центра РАН.

Апробация работы и публикации

По теме диссертации опубликовано 44 научных работ: 22 статьи из списка ВАК (в т.ч. 20 – в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus; 2 – Ринц), 22 – в сборниках материалов международных, всероссийских и региональных научных конференций.

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

Структура диссертации

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

Соответствие диссертации паспорту специальности

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

Благодарности

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

лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН за содействие в выполнении данной работы.

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

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, формулируются положения, выносимые на защиту, оценивается научное и практическое значение работы, показан личный вклад диссертанта.

Глава 1. Масс-независимое фракционирование изотопов: источники и процессы

В первой главе приводится краткий литературный обзор по теории фракционирования изотопов, излагаются последние достижения в области изотопной геохимии и развитии представлений о масс-независимом фракционировании изотопов кислорода и серы в природных процессах.

В главе рассмотрены результаты как экспериментальных, так и теоретических исследований, посвящённых выяснению природы самого явления масс-независимого изотопного эффекта. Выявлены проблемы и противоречия, возникшие при объяснении ряда явлений на основе представлений о фотохимической природе происхождения масс-независимых изотопных эффектов. Показано, например, что закономерности фракционирования изотопов серы, полученные в фотохимических экспериментах по фотолизу SO_2 , находятся в резком противоречии с теми закономерностями, которые наблюдаются в породах архейского возраста. Преодоление существующих трудностей и получение новых знаний о закономерностях и механизмах продуцирования изотопных аномальных эффектов кислорода и серы во взаимосвязи с фотохимическими процессами в бескислородной атмосфере должно внести ясность в наши представления и взгляды на природу таких явлений, как масс-независимое фракционирование изотопов серы в архейских породах и появление свободного молекулярного кислорода в первичной атмосфере Земли.

Важным шагом в продвижении этих исследований является развитие новых методов, обеспечивающих высокую точность и производительность изотопных анализов серы ($\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$) при минимальных затратах на предварительную обработку материала образцов.

Глава 2. Методы изотопного анализа, разработанные и использованные в работе

Во второй главе описаны методы, используемые в настоящей работе для определения изотопных отношений серы $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах и определения изотопных отношений кислорода $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в экспериментальных образцах.

Приведён краткий обзор существующих методов измерения изотопных отношений серы в природных образцах. Освещены основные проблемы, возникшие при измерении изотопных отношений, включающих малораспространённые изотопы ^{33}S и ^{36}S . Отмечено, что главные источники ошибок, влияющие на точность анализа, связаны с (1) матричными эффектами и эффектами лазерно-индуцированного фракционирования изотопов в методе ЛА-ИСП-МС (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией); (2) эффект пространственной ориентировки кристаллов в методе

МСВИ (масс-спектрометрии вторичных ионов); (3) эффект «размытия» ионных пиков в методе ЛА-ГХ/МС (лазерная абляция в сочетании с газовой хроматографией и масс-спектрометрией); (4) эффекты перекрёстного загрязнения образцов в классическом лазерном методе фторирования образцов серы. Все эти проблемы с очевидностью указывают на необходимость в разработке и реализации нового метода, который позволяет избежать указанные выше осложнения и предоставит возможность исследовать распределение изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S на новом уровне, способном обеспечить высокую точность и достоверность результатов исследования масс-независимых эффектов серы.

В результате анализа достаточно большого объема научной литературы по данной тематике был предложен и реализован целый ряд идей, который позволил преодолеть указанные выше проблемы и привёл к созданию нового метода для анализа $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$ в сульфидах на локальном уровне с применением фемтосекундной лазерной абляции (Фс-ЛА) и газовой хроматографии (ГХ) в сочетании с изотопным масс-спектрометром (МС) – Фс-ЛА-ГХ/МС метод.

Фс-ЛА-ГХ/МС метод основан на следующих принципах работы. Отбор пробы из анализируемого образца сульфидной серы производится методом лазерной абляции. Воздействие лазерного импульса на образец имеет результатом образование аэрозоля (сульфидные частицы микронных размеров). Аэрозоль транспортируется газом носителем (гелий) в реактор, где происходит конвертирование серы аэрозольных частиц в форму SF_6 по реакции с пентафторидом брома (BrF_5). Очистка SF_6 от продуктов реакции осуществляется криогенным и хроматографическим методами. Очищенный SF_6 транспортируется газом носителем к интерфейсу для ввода SF_6 непосредственно в ионный источник масс-спектрометра, работающего в режиме высокого вакуума. Все эти принципы были воплощены в установке, схематически представленной на рис. 1.

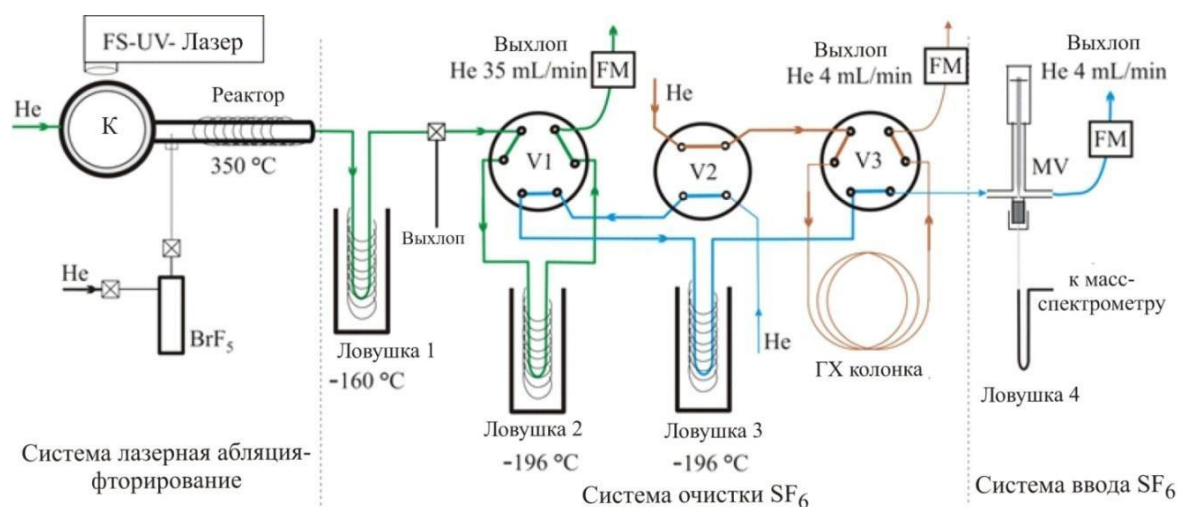


Рис. 1 – Схема установки для локального изотопного анализа серы методом Фс-ЛА-ГХ/МС. Обозначения на схеме: He – газ носитель гелий; К – камера с образцами; BrF_5 – пентафторид брома; V1, 2 и 3 – многопортовые вентили; MV – микровентиль; FM – измеритель потока газов.

Система лазерной абляции – широко известная и используемая технология, но для её успешного применения в изотопном анализе необходимо понимать специфику ключевых параметров. Длительность лазерного импульса является важным параметром, который влияет на рассеивание тепла в образце и, как следствие, может приводить к фракционированию изотопов за счёт частичного плавления, кипения и испарения образца при воздействия лазерного излучения на вещество, что уменьшает точность изотопного

анализа (Shaheen et al., 2012). Лазерные импульсы фемтосекундной длительности позволяют устранить эффект нагрева и избежать многократного взаимодействия продуктов абляции с лазерным излучением. Поэтому применение фемтосекундного лазера (NWR Femtosecond, USA) для абляции позволило избежать ряда ошибок, которые связаны с лазерно-индуцированным изотопным фракционированием, возникающим в процессе воздействия наносекундных лазерных импульсов на сульфидные минералы.

Важнейшей характеристикой Фс-ЛА-ГХ/МС метода является сочетание двух различных режимов работы: проточного режима (режим постоянной продувки гелием) и высоковакуумного режима. Все операции по переводу серы образцов в форму SF₆ (лазерная абляция, фторирование и очистка SF₆) проводятся в режиме постоянного потока гелия. Преимущество такой системы перед вакуумной системой обусловлено тем, что поток гелия позволяет в значительной степени уменьшить сорбционные эффекты на внутренних поверхностях системы особенно при анализе образцов на микро- и нано-уровне. Кроме того, проточный режим позволил реализовать процесс фторирования образцов не в камере, как это практикуется в других подобных методах, а отдельно от камеры – в Ni-реакторе. Этот момент важен, поскольку такое решение позволило исключить предварительное фторирование образцов и устранить связанные с ним эффекты, снижающие точность анализа, а именно: эффекты перекрёстного загрязнения образцов и эффекты частичного фторирования сульфидов.

Ещё одно важное преимущество, которое предоставляет проточный режим – это значительное увеличение эффективности криогенного метода очистки SF₆. При измерении отношений малораспространённых изотопов ³³S и ³⁶S анализируемый газ SF₆ должен быть очищен от малейших загрязняющих примесей. Примесь загрязнений, дающих пики на тех же массах, что и анализируемые, является источником ошибок, которые ухудшают точность анализов. Особенно трудно достигнуть полной очистки при работе с ультрамалым количеством SF₆. Эта проблема была решена путём разработки проточных терморегулируемых ловушек. На рис. 2 приведена хроматограмма, демонстрирующая криогенное разделение выхода пиков SF₆ на массах *m/z* 127, 128, 129 и 131 от примесных компонентов на массе 131. Подобный эффект достигается только при работе ловушки в проточном режиме, но не в условиях вакуума. В вакуумных условиях пики не разделяются, что приводит к ошибке при измерении изотопных отношений из-за вклада в сигнал на 131 массе.

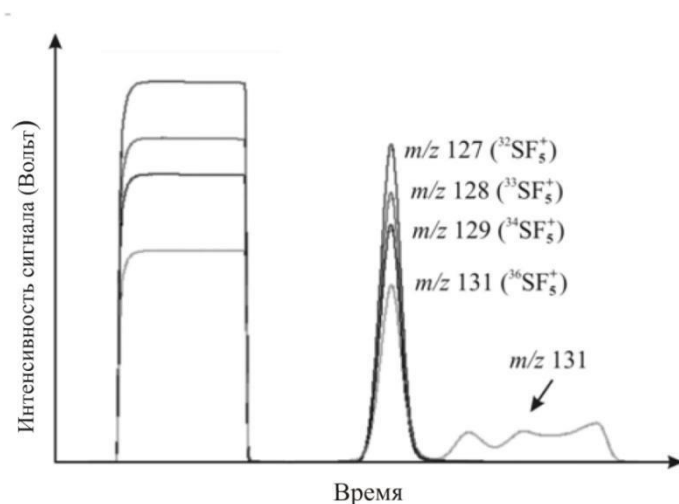


Рис. 2 – Пример разделения продуктов фторирования на криогенной проточной ловушке при температуре -130 °С. Первый пик квадратной формы – это сигнал стандартного газа SF₆ из двойной системы напуска масс-спектрометра. Второй и последующие пики – сигналы, регистрирующие выход газовых компонентов из криогенной ловушки. Пики *m/z* 127, 128, 129 и 131 регистрируют выход SF₆, за ним следуют пики примесных компонентов с массой 131.

Надо особо заострить внимание на том, что хотя проточный режим является предпочтительным вакуумному режиму выделения и очистки SF₆, он совершенно нежелателен при измерении сигналов *m/z* 127, 128, 129 и 131 на масс-спектрометре, так

как присутствие гелия в источнике ионов даёт эффект «размытия» ионных пиков и, следовательно, необходимо вводить на него поправку (Ono et al., 2006). Наиболее правильно производить измерения в высоковакуумном режиме. С этой целью была разработана оригинальная система напуска газа SF₆ в источник ионов масс-спектрометра, позволяющая вводить в масс-спектрометр нанокочество SF₆ коротким импульсом, исключив при этом попадание газ-носителя в источник ионов. Тем самым устранён источник ошибок, связанный с эффектами «размытия» ионных пиков при измерении изотопных отношений серы в присутствии гелия.

Ключевыми характеристиками изотопных методов являются погрешность измерений и количество анализируемого образца. Оценка погрешностей для $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в зависимости от количества SF₆ была получена в экспериментах с лабораторными стандартами (газ SF₆ и пирит). На рис. 3 показаны экспериментальные зависимости погрешностей измерения (σ) от количества SF₆. Очевидно, что погрешность, связанная с размером образца, будет превышать 0.1 ‰ (1 σ) для $\delta^{33}\text{S}$ и 0.03 ‰ (1 σ) для $\Delta^{33}\text{S}$, если размер лазерного кратера в пирите меньше, чем ~80 мкм в диаметре и ~40 мкм в глубину. Поэтому размер лазерного кратера 80x40 является наиболее оптимальным размером для исследования масс-независимых эффектов в сульфидах Фс-ЛА-ГХ/МС методом. Точность метода Фс-ЛА-ГХ/МС была доказана на международных стандартах сульфида серебра (IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3) и сфалерита (NBS-123), а также путём сравнения результатов анализа лабораторного стандарта классическим методом фторирования. На рис. 4 продемонстрированы лазерные кратеры в отдельных зёрнах сфалерита международного стандарта NBS-123. Выяснилось, что на результаты анализов не оказывают влияние ни рельеф зёрен, ни ориентация кристаллов относительно лазерного луча. Этот факт обуславливает преимущество метода Фс-ЛА-ГХ/МС перед методом масс-спектрометрии вторичных ионов, для которого указанные выше факторы существенно осложняют получение правильных и надёжных результатов изотопного анализа.

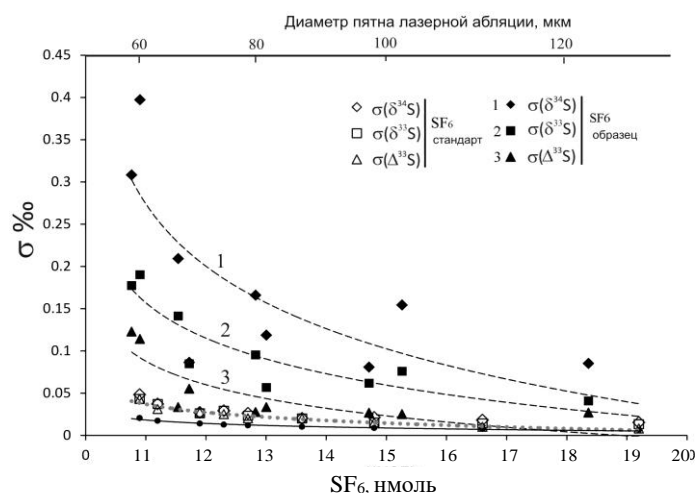


Рис. 3 – Зависимость погрешности измерений (σ) величин $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ от количества анализируемого газа SF₆. Обозначения: 1, 2 и 3 – линии трендов σ для $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, соответственно.

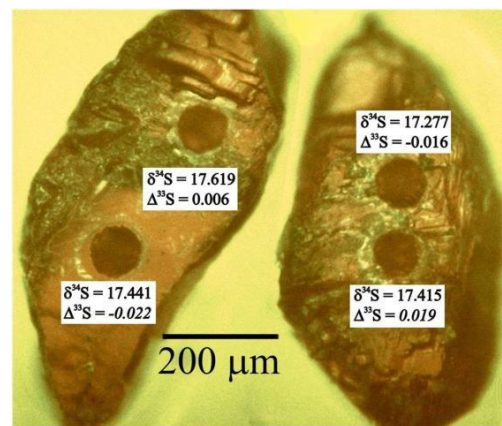


Рис. 4 – Фото отдельных зёрен сфалерита NBS-123. Показаны места лазерной абляции для проведения изотопных анализов методом Фс-ЛА-ГХ/МС

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

типичное пространственное разрешение ~ 80 мкм, оптимальный размер образца SF_6 порядка 12 наномоль, погрешность (1σ) определения величин $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ составляет $\pm 0.2\%$, $\pm 0.03\%$ и $\pm 0.27\%$, соответственно. Фс-ЛА-ГХ/МС метод имеет преимущества перед существующими в настоящее время методами локального анализа. Пространственное разрешение метода в 2 раза выше, а анализируемое количество SF_6 в 10 раз меньше по сравнению с локальным методом ЛА-ГХ/МС и, кроме того, метод не требует введения поправок на эффект «размытия ионных пиков». В отличие от метода ЛА-ИСП-МС предлагаемый метод имеет возможность анализировать отношение малораспространённого изотопа ^{36}S к изотопу ^{32}S , и он лишён такого недостатка, как матричный эффект. По сравнению с методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) результаты, полученные новым методом, не зависят от пространственной ориентировки кристалла или отдельных его участков.

Глава 3. Экспериментальное исследование эффектов масс-независимого фракционирования изотопов серы ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) в процессах фотолиза SO_2

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования эффектов масс-независимого фракционирования изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S при фотолизе SO_2 в бескислородной атмосфере в зависимости от спектрального состава УФ-излучения, температуры, состава и парциального давления газовых компонентов среды.

Проблема происхождения масс-независимого фракционирования изотопов серы, наблюдаемое в породах архейского возраста, привлекает самое пристальное внимание исследователей на протяжении двух последних десятилетий. Особенно интригующими фактами является наличие масс-независимых эффектов (т.е. ненулевые значения ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$)) в породах старше 2.4 млрд лет, но отсутствие их в более молодых породах и, кроме того, обнаружены ясно выраженные закономерности между величинами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в сульфиде и сульфатах из архейских пород. Эти закономерности показаны на рис. 5.

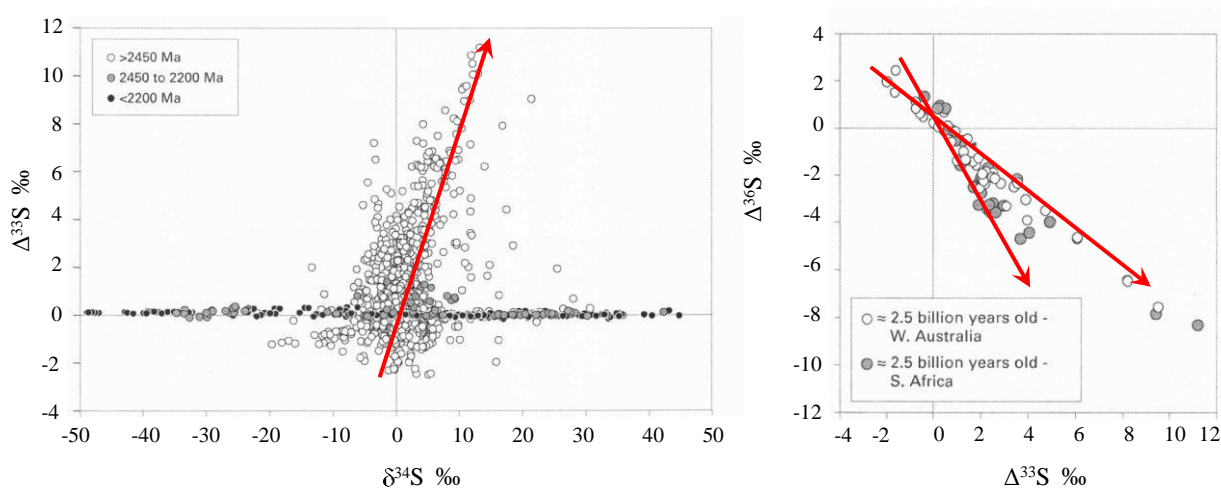


Рис. 5 – Изотопные данные $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ для сульфидов из пород различного возраста западной Австралии и южной Африки. Красными линиями показаны изотопные тренды $\Delta^{33}\text{S}$ – $\delta^{34}\text{S}$ (справа) и $\Delta^{36}\text{S}$ – $\Delta^{33}\text{S}$ (слева), характерные для осадочных пород архейского возраста. Линии архейских трендов описываются следующими соотношениями: $\Delta^{33}\text{S} = 0.9 \times \delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} = (-0.9 \text{ или } -1.5) \times \Delta^{33}\text{S}$. Рисунок модифицирован из работ Johnston, 2011; Ono, 2017.

По современным представлениям, источник изотопных аномалий серы в архейских породах связан с фотохимическими процессами в атмосфере, а именно с процессами фотодиссоциации SO_2 в бескислородной атмосфере. С этой точки зрения легко связать исчезновение изотопных аномалий серы в породах < 2.4 млрд лет с переходом атмосферы от восстановительного к окислительному состоянию. Однако специальные экспериментальные исследования, в которых пытались воспроизвести особенности архейский трендов, дали отрицательный результат, принудив, таким образом, исследователей признать несостоятельность представления о фотохимии SO_2 как об основном источнике изотопных аномалий в архейских породах (Ono, 2017). Тем не менее вполне правомерна постановка вопроса о возможных неучтённых факторах, под влиянием которых изотопные эффекты при фотолизе SO_2 будут именно такими, какими мы их наблюдаем в архейских породах. В разрешении рассматриваемой проблемы существенным фактором должно быть излучение молодого Солнца, спектр излучения которого в архейскую эру отличался от современного Солнца (Ribas et al., 2010; Claire et al., 2012). А поскольку поведение изотопных эффектов, генерируемых при фотодиссоциации SO_2 , определяется спектральными характеристиками излучения, то очень важно было детально изучить закономерности разделения изотопов серы при фотолизе SO_2 под воздействием излучения разных спектральных диапазонов. Исследования масс-независимых изотопных эффектов в зависимости от этих факторов дадут наиболее полные и реальные основания для внесения ясности в решение проблемы – действительно ли фотолиз SO_2 можно ассоциировать с источником изотопных аномалий серы в архейских породах.

Для исследования закономерностей фракционирования изотопов серы (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S) в процессах фотолиза SO_2 были применены методы экспериментального моделирования фотохимических процессов в бескислородной атмосфере. Фотохимические реакции проводили в реакционной ячейке, изготовленной из оптического кварцевого стекла. Через реакционную ячейку пропускали постоянный поток газовой смеси, например $\text{SO}_2 + \text{He}$. Содержание SO_2 в газовой смеси $\text{SO}_2 + \text{He}$ контролировали с помощью прецизионных редукторов газового давления и капиллярных трубок.

В работе были исследованы эффекты изотопного фракционирования серы при фотолизе SO_2 действием излучения с длинами волн $\lambda > 200$ нм, а именно в спектральном интервале 200–400 нм. Были изучены корреляционные зависимости между величинами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в элементарной сере – конечный стабильный продукт фотохимической реакции $\text{SO}_2 + h\nu \rightarrow \text{SO}_3 + \text{S}$, где $h\nu$ – энергия фотона (кванта света). В этих экспериментах для облучения SO_2 применяли разрядные трубки серийно выпускаемых ламп различных типов: ксеноновая лампа, дейтериевая лампа, ртутные лампы высокого давления и металлогалогенные лампы. На рис. 6 представлены типичные спектры распределения интенсивности излучения этих типов ламп, для сравнения приведен спектр поглощения SO_2 в УФ области. Из рис. 6 видно, что молекулы SO_2 имеют доминантную полосу поглощения в интервале длин волн $\sim 200\text{--}240$ нм (область выделена сиреневым цветом) и более слабую полосу в интервале $\sim 250\text{--}330$ нм (желтая область). Изучая изотопные эффекты серы, производимые фотохимическими реакциями SO_2 в этих спектральных областях, было выяснено, что характер корреляционных зависимостей между величинами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотолиза SO_2 зависит лишь от распределения интенсивности излучения по спектральным интервалам и практически не зависит от параметров среды (температура, состава и парциального давления газовых компонентов).

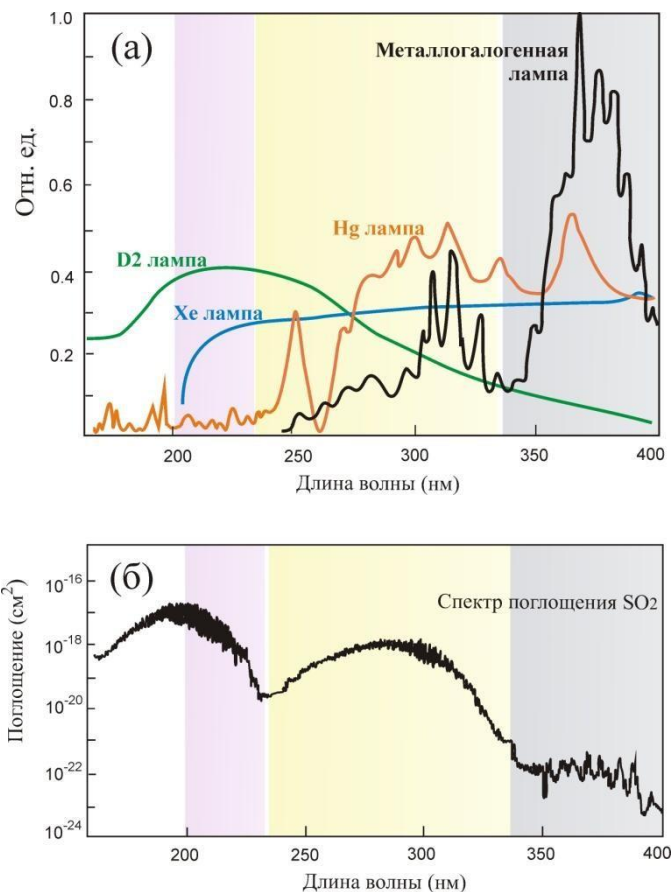


Рис. 6 – (а) Спектральное распределение излучения: ртутной лампы высокого давления (Hg-лампа), дейтериевой лампы (D2 лампа), ксеноновой (Xe) лампы и металлогалогенной лампы. Спектр Xe лампы довольно однороден в диапазоне 200–400 нм. У дейтериевой лампы наблюдается заметное повышение интенсивности в области 300–200 нм. В спектре излучения ртутных и металлогалогенных ламп преобладает излучение с длинами волн > 250 нм. (б) – Спектр поглощения SO₂. Цветом выделены диапазоны длин волн, соответствующие основным полосам поглощения SO₂, для визуального сопоставления со спектральными характеристиками применяемых источников излучения.

Результаты экспериментального моделирования, продемонстрированные на рис. 7, показали, что корреляционная зависимость между величинами $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ во всём диапазоне давлений $p\text{SO}_2$ может быть описана прямой линией с наклоном $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -3.78$, если излучение равномерно во всем спектральном диапазоне (эксперименты с Xe лампой). Однако эта зависимость приобретает другой наклон $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -1.69$ при увеличении интенсивности излучений в диапазоне длин волн > 250 нм (эксперименты с Hg лампой).

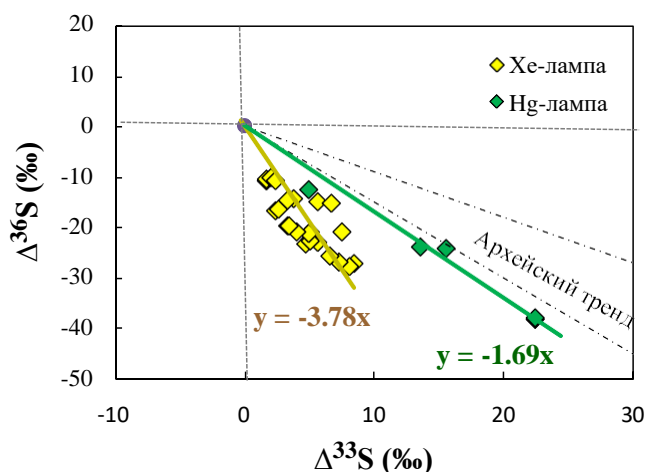


Рис. 7 – Экспериментальные данные $\Delta^{36}\text{S}$ относительно $\Delta^{33}\text{S}$ для элементарной серы, продукта фотохимических реакций SO₂, полученной в экспериментах с Xe и Hg источниками излучений. Для сравнения приведены архейские тренды, обозначенные пунктирными линиями с наклоном $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -0.9$ и -1.5 .

Вывод о зависимости наклона изотопных трендов от относительного распределения интенсивности излучения по спектру был подтверждён в экспериментах с другими типами источников. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 8.

Эксперименты проведены в ограниченном диапазоне давлений SO_2 ($40 \leq p\text{SO}_2 \leq 80$ мбар), поскольку, как следует из ранее полученных данных, коэффициент наклона изотопных трендов не зависит от парциального давления SO_2 .

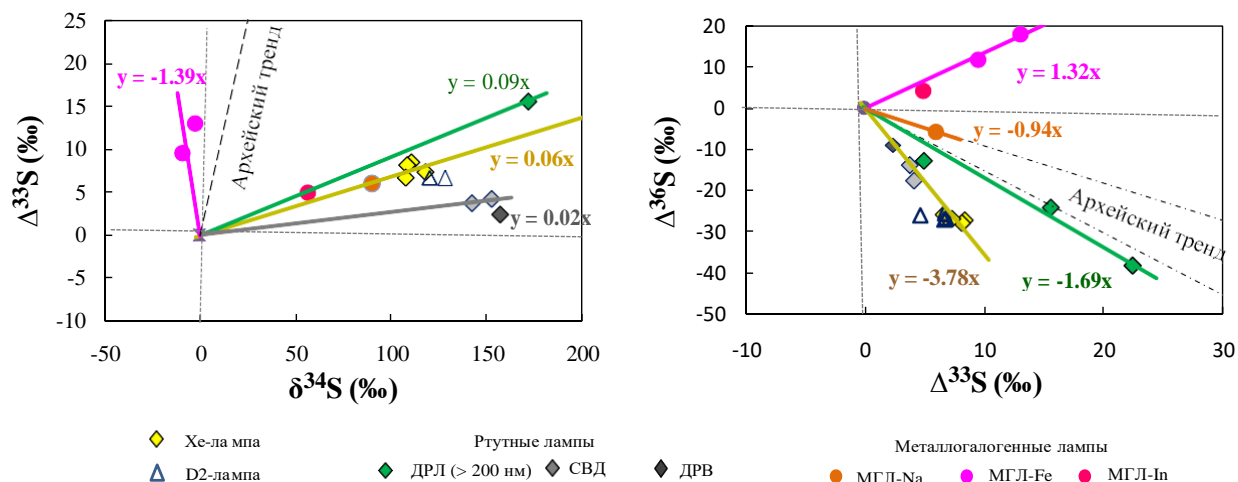


Рис. 8 – Экспериментальные данные $\Delta^{36}\text{S}$ относительно $\Delta^{33}\text{S}$ (а) и $\Delta^{33}\text{S}$ относительно $\delta^{34}\text{S}$ (б) для элементарной серы, полученной в фотохимических экспериментах с различными источниками излучения ($\lambda > 200$ нм).

Были выявлены общие тенденции в поведении изотопных трендов: при последовательном смещении максимума интенсивности излучения в сторону длинных волн (от 200–220 нм \rightarrow 250–330 нм \rightarrow 350–400 нм) угловой коэффициент меняет свой знак, так что линии изотопных трендов $\Delta^{36}\text{S}$ – $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ – $\delta^{34}\text{S}$ демонстрируют поворот вокруг начала координат против часовой стрелки. В данных экспериментах было выяснено, что наклоны экспериментальных изотопных трендов могут совпадать с наклонами архейских трендов либо для $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, либо для $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ отношений. Воспроизвести же одновременно и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ архейские отношения в одних и тех же условиях невозможно. Тем самым доказано, что изотопные аномалии серы в архейских породах не могут быть следствием фотохимических реакций SO_2 , инициируемых воздействием излучения исключительно в диапазоне длин волн $\lambda > 200$ нм. Это даёт основание для пересмотра принятого постулата (Whitehill and Ono, 2012; Ono et al., 2013) о пренебрежимо малой роли коротковолнового излучения ($\lambda < 200$ нм) для фотохимических реакций SO_2 в архейской атмосфере.

Возможность распознать источник изотопных аномалий в архейских породах существенно расширяется при переходе к фотохимическим реакциям SO_2 , инициируемым коротковолновым ($\lambda < 200$ нм) излучением. В данной работе были исследованы эффекты изотопного фракционирования серы при фотолизе SO_2 действием коротковолнового ($\lambda < 200$ нм) излучения. Для этого были проведены эксперименты по фотолизу SO_2 с применением ртутной лампы низкого давления, генерирующей дискретное излучение на длинах волн 184.9 нм и 253.7 нм. Результаты экспериментов приведены на рис. 9. Оказалось, что характеристики изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ существенно изменяются при переходе из спектральной области $\lambda > 200$ нм в коротковолновую область $\lambda < 200$. Так фотолиз SO_2 в области длин волн $\lambda > 200$ нм продуцирует элементарную серу, обогащённую изотопом ^{34}S ($\delta^{34}\text{S} > +100\text{‰}$) по отношению к исходному SO_2 , а фотолиз SO_2 в области длин волн $\lambda < 200$ нм, напротив, продуцирует обеднённую изотопом ^{34}S ($\delta^{34}\text{S} < -300\text{‰}$) элементарную серу. Магнитуда изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в 30-40 раз больше при фотолизе SO_2 в области $\lambda < 200$ нм, чем в области излучения с длинами волн $\lambda > 200$ нм.

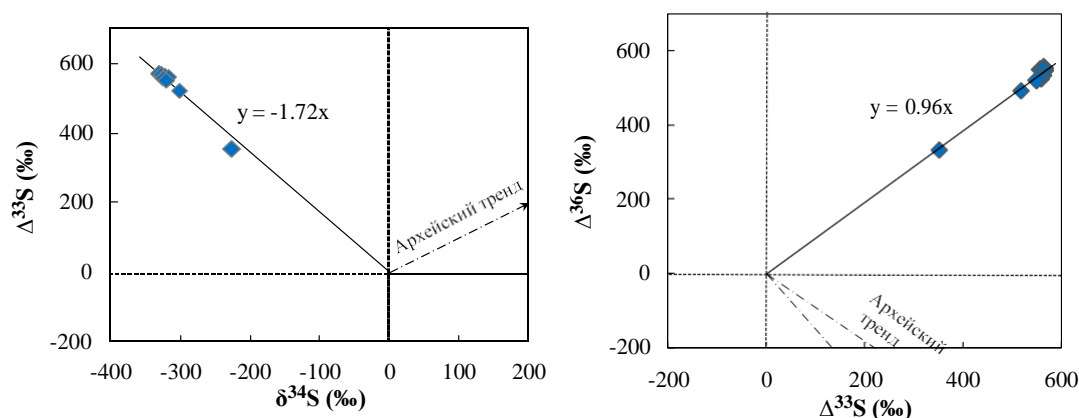


Рис. 9 – Экспериментальные данные $\Delta^{33}\text{S}$ относительно $\delta^{34}\text{S}$ (а) и $\Delta^{36}\text{S}$ относительно $\Delta^{33}\text{S}$ (б) из экспериментов по фотолизу SO_2 в коротковолновой ($\lambda \approx 184.9$ нм) области излучений. Для сравнения показаны архейские тренды штрихпунктирными линиями.

Это говорит о том, что спектральный состав излучения и интенсивность спектральных компонентов являются ключевыми факторами, влияющими на характер распределения изотопов серы в фотохимических реакциях SO_2 . Кроме того, эти эксперименты показали, что корреляционные зависимости между величинами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ при фотолизе SO_2 в коротковолновом диапазоне, равно как и в более длинноволновом диапазоне излучений, не согласуются с таковыми, имеющими место в архейских породах. Однако, эти экспериментальные факты не являются однозначным опровержением представления о фотолизе SO_2 , как о фотохимическом источнике изотопных аномалий в древних породах. Напротив, они дают объективные предпосылки для успешного разрешения проблемы за счёт сложения изотопных эффектов, возникающих при фотолизе SO_2 в разных спектральных областях.

Для решения этой проблемы были изучены закономерности фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 , инициируемом действием излучения из коротковолнового и длинноволнового диапазонов совместно. С этой целью были выполнены эксперименты, в которых применялись следующие источники излучений: (1) Hg лампа низкого давления совместно с Xe лампой (Hg+Xe эксперименты) и (2) Hg лампа низкого давления совместно с лазерной системой UP-213 (Hg+UP-213 эксперименты). В экспериментах установлены закономерности поведения изотопных эффектов $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в зависимости от интенсивности Hg-излучения. Результаты Hg+Xe экспериментов, представленных на рис. 10, получены для трёх значений парциального давления SO_2 (1013, 170 и 70 мбар). Эксперименты показали, что, во-первых, имеет место линейная зависимость между отношением изотопных эффектов и интенсивностью спектральных компонентов при осуществлении фотолиза SO_2 в спектральной области, покрывающей как длинноволновый, так и коротковолновый диапазон излучений. Во-вторых, экспериментальные тренды имеют пересечение с линиями архейских трендов. В работе показано, что обнаруженная зависимость объясняется сложением изотопных эффектов, отвечающих процессам фотолиза SO_2 по механизму прямой диссоциации молекул SO_2 в результате взаимодействия с фотонами $\lambda < 200$ нм, по механизму преддиссоциации при взаимодействии SO_2 с фотонами $\lambda = 200\text{--}220$ нм и механизму фотовозбуждения SO_2 излучением с длинами волн $\lambda = 250\text{--}400$ нм. При этом общий изотопный эффект определяется скоростью фотохимических реакций SO_2 в соответствующих спектральных диапазонах излучения.

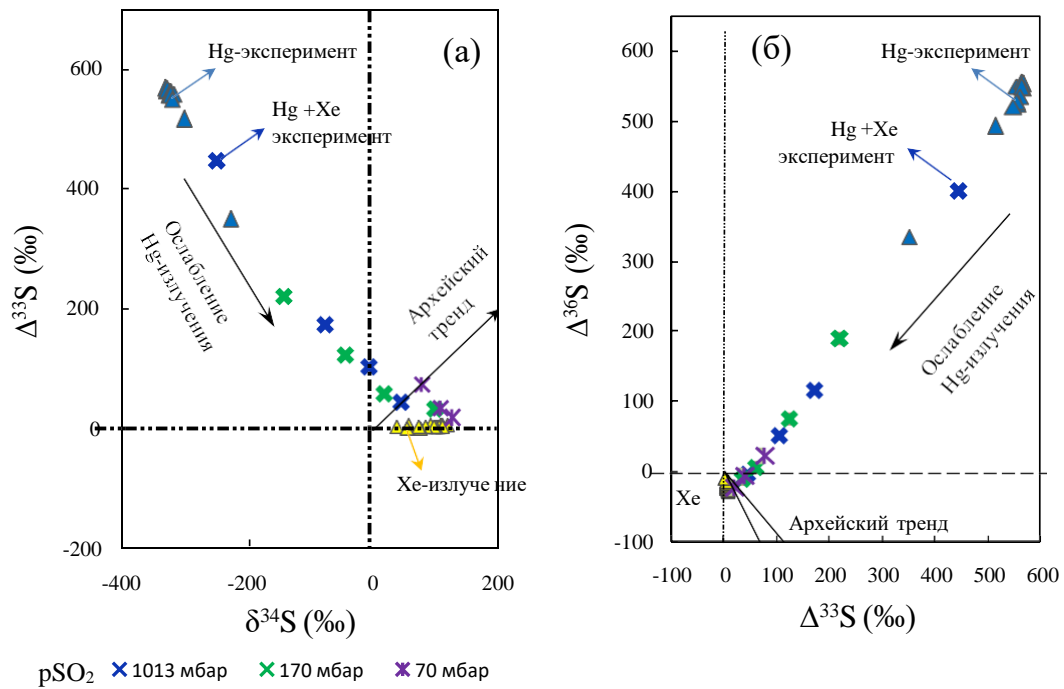


Рис. 10 – Отношение между $\Delta^{33}S$ и $\delta^{34}S$ (а) и отношение между $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$ (б) для элементарной серы (продукт фотолиза SO_2), полученной в экспериментах с применением Hg и Xe ламп одновременно (Xe+Hg эксперименты). В экспериментах уменьшали интенсивность Hg-излучения, оставляя постоянным Xe-излучение. Показаны изотопные данные из трех серий Xe+Hg экспериментов, проведенных при $pSO_2=1013$ мбар (синие крестики), $pSO_2=170$ мбар (зелёные крестики) и $pSO_2=70$ мбар (фиолетовые звездочки). Для сравнения приведены изотопные данные из экспериментов с Hg лампой (синие треугольники) и Xe лампой (жёлтые треугольники), а также линии архейских трендов.

Аналогичные по своей сути результаты были получены и в Hg+UP-213 экспериментах. Это даёт возможность по начальному состоянию фотохимической системы определить те значения параметров, при которых должно наблюдаться согласие между экспериментально полученными и архейскими отношениями $\Delta^{33}S/\delta^{34}S$ и $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S$. Поэтому, опираясь на установленные в Hg+Xe и Hg+UP-213 экспериментах общие закономерности, а также воспользовавшись данными из экспериментов по фотолизу SO_2 действием излучения $\lambda = 193$ нм (Farquhar et al., 2001), удалось показать, что изотопные эффекты, продуцируемые в фотохимических реакциях SO_2 , действительно хорошо удовлетворяют архейским соотношениям $\Delta^{33}S/\delta^{34}S$ и $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S$ при определённых условиях (рис. 11).

В работе доказано, что воздействие излучения с длинами волн $\lambda < 200$ нм на SO_2 является обязательным условием для продуцирования изотопных эффектов, подобных тем, которые наблюдаются в архейских породах. Это условие вполне реалистично для архейской атмосферы, что обусловлено более сильной эмиссией УФ излучения молодого Солнца по отношению к современному Солнцу. Вместе с тем полученные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что в архейское время содержание SO_2 в столбе атмосферного воздуха могло составлять 1.9×10^{18} молекул/см². Именно такое содержание SO_2 отвечает парциальному давлению SO_2 в экспериментальном моделировании ($pSO_2 = 70$ мбар) при котором были получены архейские характеристики изотопных эффектов $\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$. Это вполне реалистичное содержание SO_2 в атмосфере на ранних этапах развития Земли в периоды активного вулканизма (Kaltenegger and Sasselov, 2010).

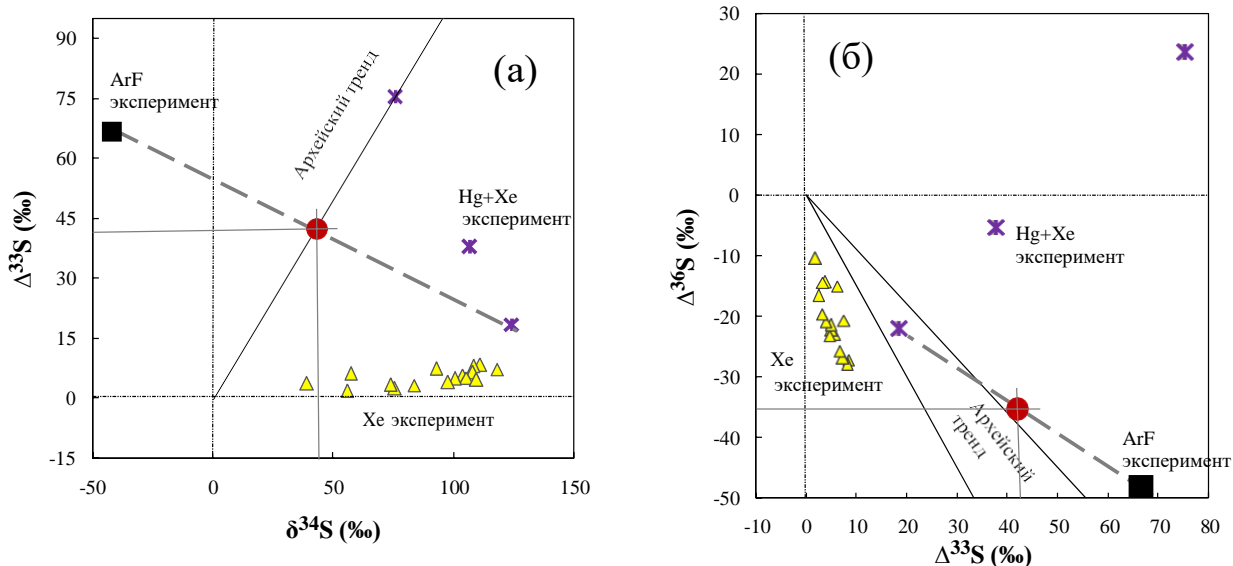


Рис. 11 – Изотопные эффекты (а) $\Delta^{33}\text{S}$ относительно $\delta^{34}\text{S}$ и (б) $\Delta^{36}\text{S}$ относительно $\Delta^{33}\text{S}$, продуцируемые при фотолизе SO_2 в экспериментах с Хе лампой, в Hg+Xe экспериментах и в ArF-лазер экспериментах. Пунктирная линия представляет линию фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 с использованием трех источников (Хе+Hg+ArF) света. Линия фракционирования и линия архейского тренда пересекаются при $\Delta^{33}\text{S} = 43\text{‰}$ (круг красного цвета).

Таким образом, методом экспериментального моделирования фотохимических реакций SO_2 в бескислородной атмосфере доказано, что процессы фотолиза SO_2 могут быть ассоциированы с источником изотопных аномалий серы в осадочных породах архейского возраста. Тем самым дано опровержение сложившемуся представлению о невозможности объяснить происхождение масс-независимых изотопных эффектов в архейских породах в рамках атмосферных фотохимических процессов с участием SO_2 . Экспериментальные доказательства того, что изотопные аномалии серы имеют фотохимическую природу своего происхождения, позволили преодолеть сомнения и затруднения в признании их свидетельством и признаком отсутствия свободного молекулярного кислорода в архейской атмосфере. Выяснено, что изотопные отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, значения которых удовлетворяют архейским характеристикам, обусловлены совокупностью фотохимических процессов, где ключевая роль принадлежит воздействию излучения с длинами волн менее 200 нм. Доступность коротковолнового излучения для фотохимии SO_2 в архейской атмосфере объясняется особенностями спектральных характеристик излучения молодого Солнца. Восстановительные и инертные газы, предположительно входившие в состав архейской атмосферы, могли влиять лишь на эффективность формирования конечных продуктов фотолиза SO_2 , но не на их изотопный состав.

Глава 4. Экспериментальное исследование эффектов масс-независимого фракционирования изотопов кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) при формировании H_2O_2 в фотохимических процессах

В четвёртой главе представлены результаты изучения закономерностей фракционирования изотопов кислорода ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O в процессах фотолиза H_2O в бескислородных атмосферных условиях.

Как было показано в предыдущей главе, УФ излучение в коротковолновой ($\lambda < 200$ нм) области рассматривается как ключевой фактор в иницировании фотохимических процессов в архейской атмосфере. Это допускает возможность протекания интенсивных

процессов фотолиза H_2O в бескислородной архейской атмосфере, имеющих результатом образование пероксида водорода H_2O_2 – конечного стабильного продукта фотохимических реакций с участием молекул H_2O . Пероксид водорода считается важнейшим компонентом геохимических циклов в архейскую эру: источником H_2O_2 могли быть атмосферные фотохимические реакции с участием паров воды, а стоком – процессы окисления двухвалентного железа в аноксидных морских бассейнах (Kasting et al., 1984; Kasting et al., 1985). В геохимическом аспекте роль H_2O_2 имеет принципиально важное значение для понимания и объяснения процессов, связанных с возрастанием свободного молекулярного кислорода в ранней атмосфере и её переходом от восстановительного к окислительному состоянию на рубеже архея и протерозоя (Liang et al., 2006). Гипотеза Ляна (Liang et al., 2006) предполагает фотохимическую природу происхождения O_2 в первичной атмосфере Земли. Суть гипотезы заключается в том, что под действием жесткого ультрафиолетового излучения, проникающего до поверхности Земли в отсутствие кислорода и озонового слоя, происходили фотохимические реакции с участием молекул воды, приводящие к образованию пероксида водорода. Во время общепланетарного похолодания, H_2O_2 конденсировался и накапливался в замороженном состоянии в ледяном покрове Земли. При наступлении потепления и таяния ледников, H_2O_2 высвобождался и диссоциировал на O_2 и H_2O , тем самым обогащая атмосферу кислородом.

Гипотеза получила бы веское подтверждение, если бы удалось на опыте доказать, что H_2O_2 действительно может быть синтезирован в газо-фазных процессах фотолиза H_2O в бескислородной атмосфере. Имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о принципиальной возможности образования H_2O_2 в процессах фотолиза H_2O , но для его стабилизации необходимы экстремально низкие температуры, не выше -180°C (Rodebush and Wahl, 1933; Rodebush et al., 1947; Jones et al., 1969; Arnau and Giguère, 1975; Savarino and Thiemens, 1999). Неясным остаётся вопрос, существуют ли пути и механизмы формирования H_2O_2 в условиях, отвечающим протеканию фотохимических реакций H_2O в бескислородной архейской атмосфере, то есть в газо-фазных фотохимических реакциях при реалистичных, а не экстремально низких температурах стабилизации H_2O_2 . Кроме того, логично предположить, что фотолиз H_2O , так же как и фотолиз SO_2 , будет иметь результатом продуцирование масс-независимых изотопных эффектов в конечном продукте H_2O_2 . Если это так, то кислород, поступающий в атмосферу за счёт разложения H_2O_2 , должен наследовать масс-независимую изотопную метку источника своего происхождения. Сохранение этой метки в оксидах из палеопротерозойских железорудных отложений представляет собой потенциальную возможность для идентификации конкретных процессов, ответственных за оксигенизацию первичной атмосферы Земли. Поэтому очень важно было изучить возможные пути формирования H_2O_2 в бескислородной атмосфере и оценить возникающие при этом эффекты фракционирования изотопов кислорода ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O .

В данной работе были применены методы экспериментального моделирования процессов фотолиза H_2O . В экспериментальных системах были смоделированы условия образования H_2O_2 в присутствии следующих отдельных атмосферных газов: молекулярный кислород, диоксид углерода, метан, аргон. Содержание газовых компонентов в моделируемой атмосфере варьировали от сотых долей % до 100%. В экспериментах были задействованы следующие методы иницирования фотохимической реакции: под действием электрического разряда и под действием коротковолнового УФ-излучения на молекулы H_2O . В природе газовый разряд и солнечная радиация являются основными естественными мощными источниками излучения, которое обуславливает протекание атмосферных фотохимических процессов. В данной работе были также проведены исследования различных реакционных систем ($\text{H}_2\text{O}-\text{He}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$) на изотопном уровне для выявления особенностей изотопных

эффектов кислорода при диссоциации H_2O , а также факторов, контролирующих характер и степень фракционирования изотопов ^{18}O , ^{17}O и ^{16}O .

В результате экспериментов по диссоциации H_2O в электрическом разряде был установлен важный факт – возможность формирования пероксида водорода H_2O_2 при нормальных условиях; стабилизация H_2O_2 не зависела от температуры, она происходила даже при комнатной температуре. Этот факт объясняется тем, что в наших экспериментах, в отличие от предыдущих, возбуждённый промежуточный комплекс $[HOON]^*$ имел возможность передать избыток своей энергии парам воды и стабилизироваться. Присутствие H_2O служило ловушкой для гидрофильного пероксида водорода (Locke and Shih, 2011), где он имел возможность стабилизироваться (Thevenet et al., 2010). В этом случае весь процесс образования и стабилизации H_2O_2 завершается уже в реакционной камере, а не на холодных ($< -180^\circ C$) стенках ловушки, используемой для сбора продуктов реакции. Поэтому мы могли наблюдать в своих экспериментах образование H_2O_2 , не прибегая к экстремально низким температурам. Это объясняет казалось бы противоречивые результаты между настоящей и более ранними экспериментальными работами.

В работе показано, что диссоциация молекул воды приводит к появлению гидроксильных радикалов OH , рекомбинация которых даёт H_2O_2 через образование неустойчивого промежуточного комплекса $HOON$:

$OH + OH + M \rightarrow HOON + M \rightarrow H_2O_2 + M$, где M – третье тело, необходимое для стабилизации образовавшегося комплекса $HOON$.

Другим важным результатом экспериментальных исследований является обнаружение эффекта масс-независимого фракционирования изотопов кислорода ($\Delta^{17}O$) при формировании H_2O_2 в бескислородных условиях. Эффект характеризуется положительной величиной отклонения от линии масс-зависимого фракционирования, магнитуа $\Delta^{17}O$ в среднем составила $\sim 1.4\%$. На рис. 12 представлены данные из экспериментов с использованием образцов воды известного изотопного состава кислорода, отличающегося по своим значениям $\delta^{18}O$.

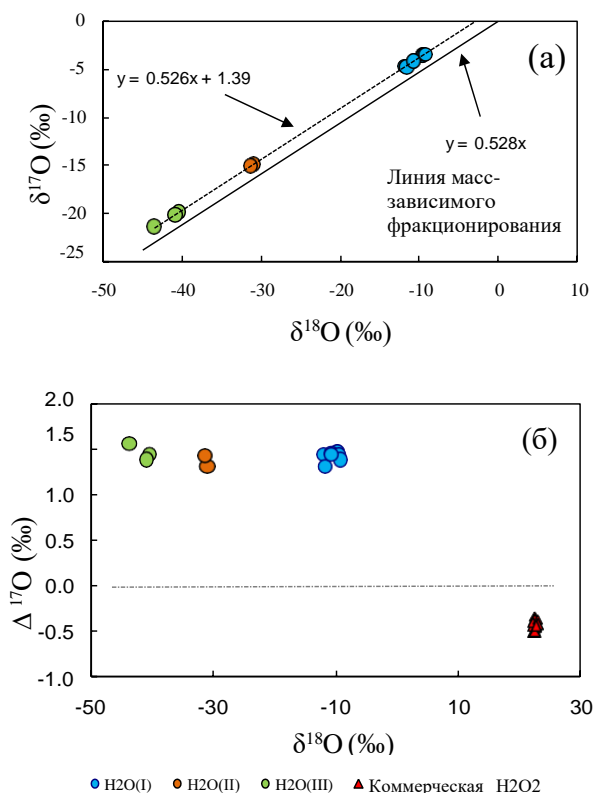


Рис. 12 – (а) - Фракционирование изотопов кислорода ($\delta^{17}O$ относительно $\delta^{18}O$) при формировании H_2O_2 из образцов воды

$H_2O(I)$, $H_2O(II)$ и $H_2O(III)$ разного изотопного состава. Экспериментальные данные лежат на линии $\delta^{18}O = 0.526 \times \delta^{17}O + 1.39$. Для сравнения приведена линия масс-зависимого фракционирования изотопов кислорода $\delta^{18}O = 0.528 \times \delta^{17}O$. (б) - График, демонстрирующий магнитуа изотопной аномалии $\Delta^{17}O$ в образцах H_2O_2 , полученных в экспериментах с искровым разрядом в парах воды $H_2O(I)$, $H_2O(II)$ и $H_2O(III)$. В среднем магнитуа $\Delta^{17}O \approx +1.4\%$. Для сравнения показаны данные, полученные для коммерческой перекиси водорода, магнитуа изотопной аномалии $\Delta^{17}O \approx -0.4\%$.

Поскольку изотопные данные из экспериментов демонстрируют стабильно высокие значения $\Delta^{17}\text{O}$, примерно в три раза превышающие оценку $\Delta^{17}\text{O}$ кинетического фракционирования, то надо принять, что при формировании H_2O_2 фракционирование изотопов кислорода имело масс-независимый характер. Что касается фракционирования изотопов ^{18}O при формировании H_2O_2 , то данные исследований свидетельствуют об умеренном обогащении H_2O_2 этим изотопом по отношению к изотопному составу $\delta^{18}\text{O}$ в исходной воде, разница составила около 2–4‰.

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

В работе были выяснены механизмы и факторы, влияющие на величину эффекта масс-независимого фракционирования изотопов кислорода при формировании H_2O_2 . Прежде всего надо было решить вопрос: имеет ли место зависимость величины $\Delta^{17}\text{O}$ от энергии активации молекул H_2O при соударении их с электронами или поглощении ими энергии света. От энергии активации молекул H_2O зависит механизм их диссоциации. Поэтому потенциально можно ожидать, что это отразится на величине изотопных эффектов в продуктах диссоциации H_2O . Этот вопрос был решён в экспериментах по диссоциации H_2O действием искрового, барьерного и тлеющего разрядов, а также действием УФ излучения. В работе было показано, что пероксид водорода характеризуется наличием изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ вне зависимости от применяемого способа возбуждения и диссоциации молекул воды, то есть в результате передачи энергии при непосредственном столкновении молекул H_2O с электронами и ионами (электрический разряд), или в результате поглощения энергии фотонов (фотодиссоциация под действием УФ-излучения). В обоих случаях фракционирование изотопа кислорода-17 проявляет общий характер: отклонение от линии масс-зависимого фракционирования ($\Delta^{17}\text{O}$) имеет положительный знак; значения $\Delta^{17}\text{O}$ довольно близки между собой; общий диапазон вариаций $\Delta^{17}\text{O}$ заключен в узких пределах от 1.2‰ до 1.5‰. Эти результаты указывают на отсутствие зависимости изотопных масс-независимых эффектов $\Delta^{17}\text{O}$ от энергии активации молекул воды и, соответственно, путей их диссоциации.

Для прояснения вопроса о влиянии газовых компонентов на $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 были выполнены эксперименты по диссоциации H_2O действием электрического разряда в присутствии таких газовых компонентов как O_2 , CO_2 или Ar в различных концентрациях. Содержание O_2 в газовой смеси варьировали от 0.005% до 25% при проведении $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ экспериментов; содержание CO_2 – от 0.6% до 100% в $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ экспериментах и содержание Ar – от 0.08% до 100% в $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ экспериментах. На рис. 13 и 14 продемонстрированы результаты этих экспериментов.

Результаты экспериментов свидетельствуют о следующем. Во-первых, эффективность продуцирования H_2O_2 не становится ниже, если в атмосфере присутствуют окислительные газы – молекулярный кислород на уровне от 0.005% до 25% или диоксид углерода вплоть до 100%. Во-вторых, наличие окислительных газов не только не подавляет магнитуа изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 , но, напротив, благоприятствует её возрастанию при увеличении концентрации O_2 до 0.2% и CO_2 до 45%. На основе экспериментальных данных и количественных оценок, сделанных путем построения кинетической модели рассматриваемых процессов с использованием программы KINTECUS, показано, что для реакционной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ именно озон является дополнительным источником изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 . Процессы формирования озона и деактивирования атомарного кислорода $\text{O}(^1\text{D})$ молекулярным кислородом обуславливают нелинейный характер проявления изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 в ответ на повышение концентрации O_2 .

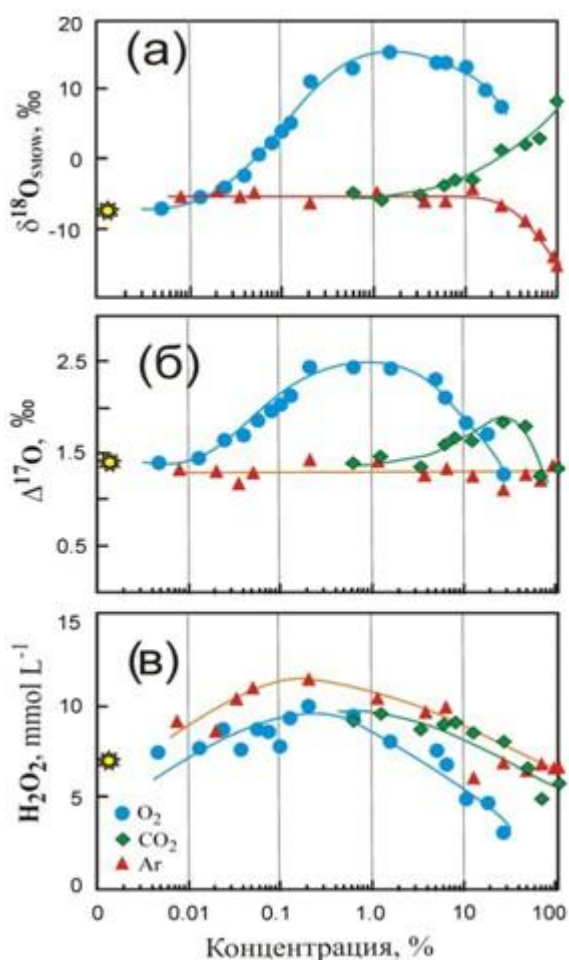


Рис. 13 – Графики, показывающие (а) изменение изотопного состава $\delta^{18}\text{O}$, (б) магнитуды изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ и (в) содержание H_2O_2 в образцах из экспериментов по диссоциации H_2O в зависимости от присутствия O_2 , CO_2 и Ar в различных концентрациях. Данные из экспериментов с чистым H_2O показанные в виде желтой звезды.

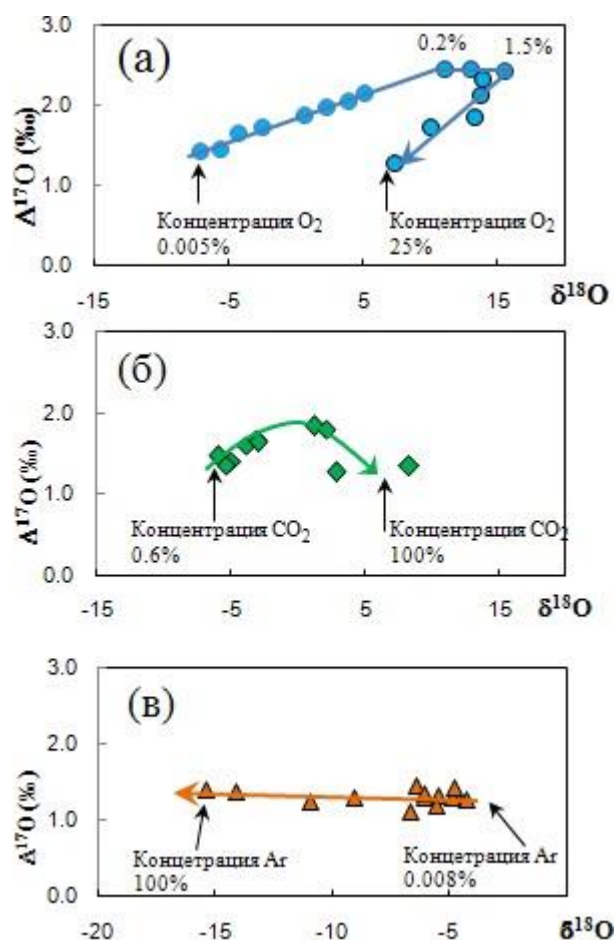


Рис. 14 – Графики, демонстрирующие отношение между $\Delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O_2 , из экспериментов по диссоциации H_2O в присутствии: (а) – O_2 , (б) – CO_2 и (в) – Ar . Сплошная линия, оканчивающаяся стрелкой, представляет изотопный тренд $\Delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$, отвечающий повышенной концентрации газовых компонентов в соответствующих экспериментах.

В реакционной системе H_2O – CO_2 , напротив, принципиальный источник, ответственный за изменение магнитуды $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 , связан с процессами диссоциации $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$. Также выяснено, что Ar , имеющий способность влиять на магнитуду изотопного эффекта $\Delta^{17}\text{O}$ при формировании озона, не вызывает изменений в магнитуде $\Delta^{17}\text{O}$ при формировании H_2O_2 . Присутствие Ar сопряжено лишь с эффектами масс-зависимого фракционирования изотопов кислорода в H_2O_2 . Вместе с тем, результаты H_2O – Ar экспериментов убедительно показывают, что решение вопроса о механизме, приводящем к масс-независимому фракционированию ^{17}O в H_2O_2 , должно лежать вне рамок хорошо разработанного представления о коллизионной стабилизации возбуждённых комплексов промежуточных продуктов реакции. Если бы стабилизация HOON имела результатом масс-независимое фракционирование изотопов, то изотопный эффект $\Delta^{17}\text{O}$ показал бы зависимость от партнёра по столкновению. Механизм возникновения изотопной аномалии $\Delta^{17}\text{O}$ в H_2O_2 , очевидно, существенно отличается от механизма коллизионной стабилизации.

В работе дано обоснование, что решение вопроса о механизме, ответственном за возникновение эффектов масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в H_2O_2 , находится в рамках теории магнитного изотопного эффекта в радикальных реакциях (Turro and Kraeutler, 1980; Buchachenko, 2001; Brocklehurst, 2002). Основная концепция теории радикальных пар состоит в том, что взаимодействия между парой радикалов зависят от электронных состояний радикалов и ядерных спиновых состояний. В данной работе было показано, что термомолекулярная реакция рекомбинации радикалов $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$ приводит к масс-независимому фракционированию изотопов кислорода в H_2O_2 , где селективное обогащение изотопом ^{17}O в H_2O_2 обязано наличию ненулевого спина у изотопа ^{17}O и, следовательно, обусловлено ядерно-спиновым изотопным эффектом.

Экспериментальные факты, установленные при изучении явлений формирования H_2O_2 в бескислородной среде, имеют следующее наиболее важное значение для развития представлений о процессах в условиях ранней атмосферы Земли. Это касается, прежде всего, экспериментального обоснования некоторых модельных теоретических расчётов по оценке скорости продуцирования H_2O_2 в архейской атмосфере. Отметим, что в рамках фотохимической модели, предложенной в работе (Pecoits et al., 2015), авторы априори отвергают пути формирования H_2O_2 по механизму рекомбинации OH радикалов и считают основным механизмом рекомбинацию пероксильных радикалов HO_2 (Kasting et al., 1984). Поскольку продуцирование H_2O_2 по второму механизму серьёзно ограничивается таким фактором, как крайне низкое содержание кислорода ($<10^{-5}$) в первичной атмосфере, то и поток H_2O_2 гипотетически поступающий из архейской атмосферы на земную поверхность был оценен менее, чем 10^6 молекул $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Это на несколько порядков меньше чем значение $\approx 10^{11}$ молекул $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ – расчётная скорость продуцирования H_2O_2 , необходимая для обеспечения полного окисления железа, растворённого в древних океанах, и повышения уровня свободного молекулярного кислорода в атмосфере до 0.1 бар (Liang et al., 2006; Pecoits et al., 2015). На этом основании авторы работы (Pecoits et al., 2015) приходят к заключению, что эффективность формирования H_2O_2 в архейской атмосфере была недостаточной. Данный вывод противоречит результатам работ (McKay and Hartman, 1991; Liang et al., 2006; Haqq-Misra et al., 2011), в которых авторы определили вполне достаточную скорость продуцирования H_2O_2 в архейской атмосфере, учитывая в своих фотохимических моделях процессы рекомбинации OH радикалов. Без экспериментальных исследований невозможен однозначный выбор между двумя различными подходами к решению вопроса о механизмах появления H_2O_2 в первичной атмосфере Земли. Полученные в настоящей работе экспериментальные факты являются, по существу, достаточным основанием для выбора в пользу фотохимических моделей, учитывающих процессы формирования H_2O_2 по механизму рекомбинации OH радикалов, а значит и признания важной роли H_2O_2 как контролирующего фактора эволюции газового состава атмосферы на ранних этапах развития Земли.

Помимо того, что процессы формирования H_2O_2 по механизму радикальных реакций $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$ подтверждены экспериментально, надо понимать, что их протекание в архейской атмосфере может быть обеспечено только при определённых условиях. Условием, благоприятствующим образованию OH радикалов в атмосфере, является доступность УФ ($\lambda < 200$ нм) излучения для диссоциации молекул воды $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{OH}$. В работе было показано, что условие доступности коротковолнового УФ излучения справедливо не только для протекания процессов фотолиза SO_2 , конечным результатом которого является образование элементарной серы S_8 и SO_3 с характерным масс-независимым изотопным эффектом, но и для протекания процессов фотолиза H_2O , имеющих результатом образование H_2O_2 , как оказалось также с масс-независимым изотопным эффектом. Протекание обоих процессов должно быть объединено общей первопричиной – УФ излучение молодого Солнца, превосходящее современный уровень,

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

Таким образом, сочетание экспериментальных фактов, установленных при моделировании процессов фотолиза H_2O и SO_2 , дают доказательства в поддержку гипотезы о фотохимическом источнике оксигенизации первичной атмосферы Земли, ассоциирующимся с процессами диссоциации молекул воды (McKay and Hartman, 1991; Liang et al., 2006; Haqq-Misra et al., 2011). Следовательно, нет принципиальных запретов на то, чтобы рассматривать переход от восстановительного к окислительному состоянию атмосферы (свидетельством чему является исчезновение изотопной аномалии серы в породах), как следствие процессов декомпозиции H_2O_2 , накопленного в ледниках во время глобального оледенения Земли, и поступления большого количества O_2 в атмосферу по реакции диспропорционирования H_2O_2 : $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (Liang et al., 2006).

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

Высказываются разные точки зрения по вопросу взаимосвязи между глобальным оледенением и появлением свободного молекулярного кислорода в атмосфере. Согласно предположениям, высказанным в работах (Pavlov et al., 2000; Kasting et al., 2001; Kasting, 2005; Kopp et al., 2005), глобальному оледенению предшествовало окисление атмосферы. Источник возникновения атмосферного O_2 в данном случае ассоциируют с биогенным источником. Отметим, что в данной диссертационной работе не стояла цель разрешить споры о первоисточнике – биогенном или абиогенном происхождении O_2 в первичной атмосфере Земли. Однако в работе приведены убедительные экспериментальные доказательства в пользу гипотезы абиогенного происхождения O_2 в результате радикальных реакций в первичной атмосфере Земли. Эксперименты продемонстрировали возможность образования H_2O_2 в результате газо-фазных реакций рекомбинации ОН радикалов, инициируемых процессами диссоциации воды в бескислородной атмосфере, подтвердив, таким образом, саму основу фотохимической модели.

Весьма ценным фактом, с точки зрения идентификации происхождения O_2 , явилось открытие масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в реакциях рекомбинации ОН радикалов. Этот факт даёт основание полагать, что фотохимически генерируемый H_2O_2 в бескислородной атмосфере архея должен иметь изотопную метку - избыточное содержание ^{17}O , которая могла передаваться и сохраняться в других кислород-содержащих соединениях в результате окислительных процессов с участием H_2O_2 , что открывает, по существу, новую потенциальную возможность идентифицировать первоисточник поступления O_2 в атмосферу на ранних этапах развития Земли.

Глава 5. Изотопные свидетельства происхождения сульфидной серы в архейских толщах Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы

В пятой главе представлены результаты исследования мультиизотопного состава серы ($\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) в сульфидах из пород и руд Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы с целью выяснить пространственно-временные закономерности проявления эффектов масс-независимого фракционирования изотопов серы. Особое внимание было уделено вопросам, относящимся к источникам серы колчеданного рудопроявления в рассматриваемых объектах. Новые факты в совокупности обеспечат развитие наших представлений о круговороте серы в архее, включая роль сульфата морской воды и соответствующих микробных процессов в формировании архейских вулканогенно-осадочных сульфидных месторождений.

В пределах Фенноскандинавского (Балтийского) щита был исследован изотопный состав серы сульфидов рудопроявлений, локализованных в Карельской и Кольской провинциях.

Карельская провинция – это наиболее крупный архейский кратон в восточной части Фенноскандинавского щита. Она представляет собой типичную гранит-зеленокаменную область, в зеленокаменных комплексах которой заархивирована информация об условиях окружающей среды архея. Здесь в зеленокаменных поясах Сумозерско-Кенозерском, Ведлозерско-Сегозерском, Гимольско-Костомукшском и др. известны мезо-неоархейские (3.1-2.7 млрд лет) осадочно-вулканогенные комплексы (Слабунов и др., 2006). В пределах поясов выделяют отдельные структуры. Одна из них - Каменноозерская - в составе Сумозерско-Кенозерском пояса, рассматривается в данной работе (рис. 15). Она состоит из двух тектонически совмещенных толщ. Нижняя (базальт-коматиитовая) - представлена метаморфизованными толеитовыми базальтами (преобладают) и коматиитами. Предполагается, что эта толща образовалась в океанических условиях и трактуется как фрагмент океанического плато с возрастом ~2.9 млрд лет (Puchtel et al., 1999). Верхняя (базальт-андезит-риолит-дацитовая) толща сложена метаморфизованными туфогенно-осадочным породам и лавами риолитов, дацитов, андезитов, андезито-базальтов, встречаются прослой углеродсодержащих сланцев. Возраст кислых вулканитов и субвулканических риолитов оценивается 2875 ± 2 млн лет и 2876 ± 5 млн лет, соответственно (Puchtel et al., 1999). Характерной составляющей верхней толщи являются горизонты колчеданных руд, послужившие объектом настоящего исследования. Образцы для исследования взяты из керна скважин следующих рудопроявлений – Лекса, Золотые Пороги, Центрально-Вожминское и Северо-Вожминское (рис. 15). Большинство анализируемых образцов представлены пиритом различной генерации, реже марказитом, пирротинном, сфалеритом и арсенопиритом. Для изотопного анализа использовали мономинеральные кристаллы сульфидов, за редким исключением, когда пирит наблюдался в сростании с марказитом. Изотопный анализ серы сульфидов выполнен с применением локального метода, описанного в главе 2.

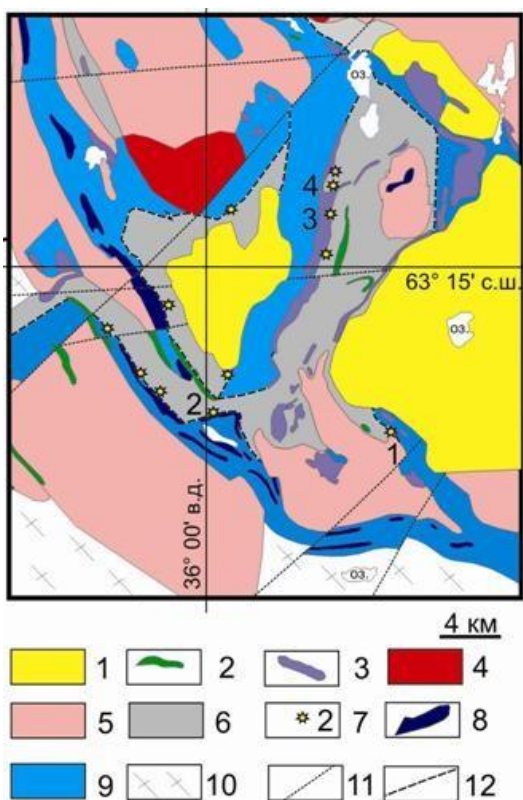


Рис. 15 – Схема геологического строения Каменноозерской зеленокаменной структуры и расположение изученных рудопроявлений (составили Слабунов А.И. и Кулешевич Л.В. по данным (Вулканизм..., 1981; Кулешевич, 1992; Кулешевич и др., 2005; Рыбаков, 1987; Puchtel et al., 1999).

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

На рис. 16 представлены результаты проведённых изотопных исследований серы в рудопроявлениях Лекса, Золотые Пороги, Центральное-Вожминское и Северо-Вожминское. Было обнаружено, что сульфидная минерализация в исследуемых объектах характеризуется масс-независимым фракционированием изотопов серы. Значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфидах показывают, в целом, диапазон вариаций от -1.45‰ до $+2.64\text{‰}$, что однозначно указывает на присутствие серы, которая была вовлечена в фотохимические процессы, происходившие в бескислородной архейской атмосфере.

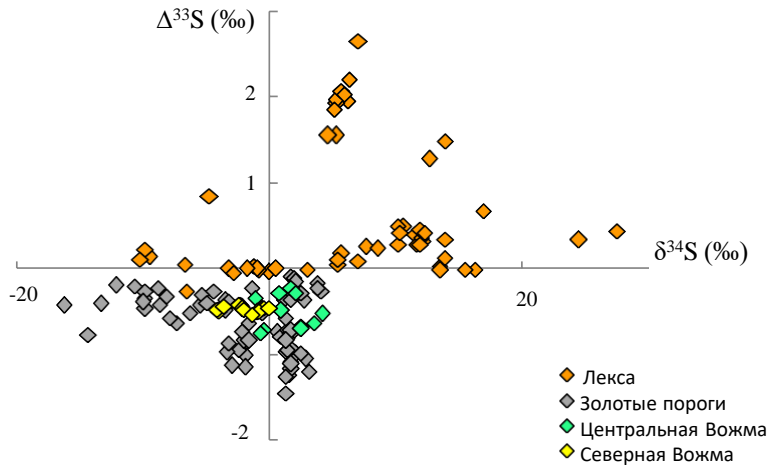


Рис. 16 – Изотопные эффекты (магнитуа изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ относительно изотопного состава серы $\delta^{34}\text{S}$) в сульфидах рудопроявлений Центральная Вожма, Северная Вожма, Золотые пороги и Лекса.

Как видно из рис. 16, диапазоны вариаций величин $\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$, относящиеся к разным рудопроявлениям, существенно различаются между собой. Во-первых обращает на себя внимание тот факт, что для руд Золотые пороги, Центральная и Северная Вожма характерны отрицательные значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, а для руд Лекса, напротив, – преимущественно положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$. Во-вторых, есть систематическая разница между значениями $\delta^{34}\text{S}$. Значения $\delta^{34}\text{S}$ показывают узкий диапазон вариаций в рудопроявлениях Центральная Вожма (от -1.1‰ до $+4.2\text{‰}$) и Северная Вожма (от -4.1‰ до $+0.0\text{‰}$). Широкий диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ характерен для рудопроявлений Золотые пороги (от -16.2‰ до $+4.1\text{‰}$) и Лекса (от -10.2‰ до $+27.5\text{‰}$).

Исследование изотопных отношений серы $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в комплексе с изотопными отношениям $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах дают более полную информацию для идентификации источников серы в рудообразующих системах. Традиционный подход, основанный исключительно на использовании изотопных данных $\delta^{34}\text{S}$ для выяснения происхождения серы, вовлечённой в процессы рудообразования, является вполне достаточным во многих случаях, но не в случае с рудопроявлениями Северная и Центральная Вожма, для которых данные по $\delta^{34}\text{S}$ не дают однозначной идентификации резервуаров серы. Значения $\delta^{34}\text{S}$, показывающие небольшие вариации вблизи нуля, оставляют неопределённость в решении вопроса о роли сульфата морской воды при формировании сульфидных отложений. Затруднения устранены путём исследования изотопных отношений серы $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$, обнаруженные в сульфидах Северная и Центральная Вожма, достоверно устанавливают генетическую связь серы сульфидов с фотолитической сульфатной серой. Это однозначно доказывает участие сульфата морской воды в процессах рудообразования и решает вопрос об источнике серы для этих рудопроявлений.

Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$, обнаруженные в сульфидном рудопроявлении Золотые пороги (см. рис. 16), свидетельствуют о вовлечении сульфатной серы фотолитического происхождения в процессы рудоотложения, равно как и в рудопроявлениях Северная и Центральная Вожма. Помимо наличия изотопной аномалии серы был выявлен ещё один факт, имеющий важное значение, а именно: пиритная сера в

рудопроявлении Золотые пороги характеризуется значительными вариациями величин $\delta^{34}\text{S}$, при этом значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ сохраняются практически неизменными. Данный факт проиллюстрирован на рис. 17 на примере одной из конкреций.

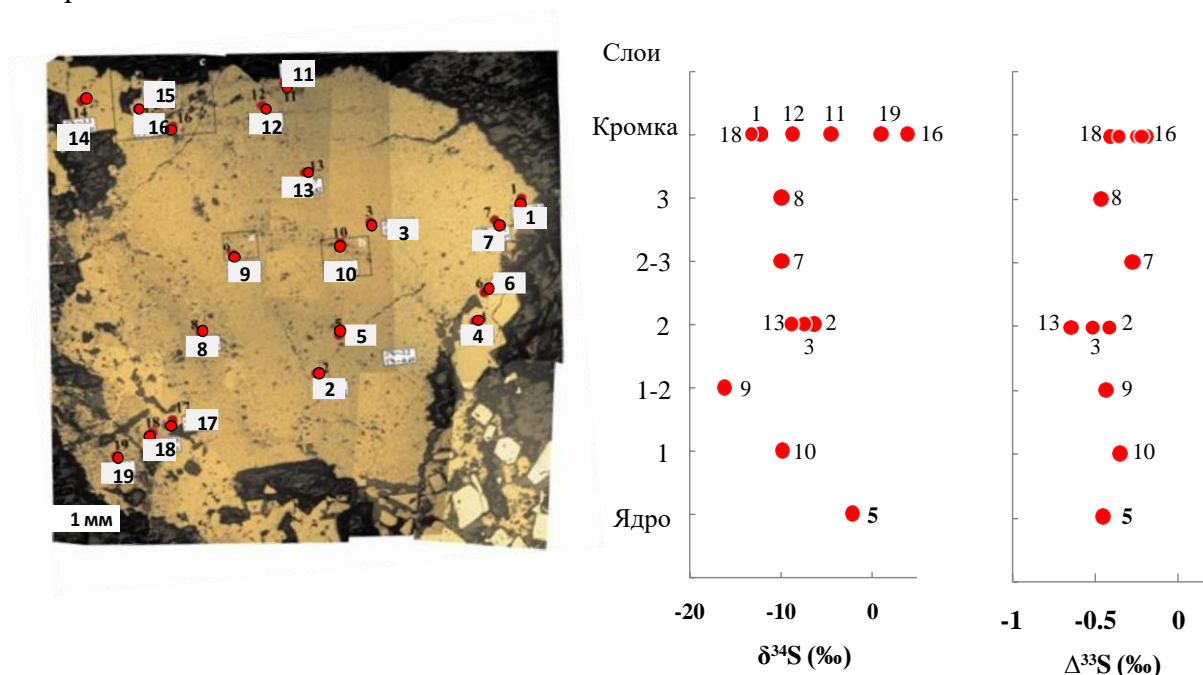


Рис. 17 – Фото пиритовой конкреции с неярко выраженной слоистостью (полированный аншлиф, отраженный свет) рудопроявления Золотые пороги. Красными точками обозначены места лазерной абляции для определения изотопного состава серы. На графиках продемонстрированы вариации $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ в конкреции послойно от ядра к кромке. Нумерация точек на графиках согласуется с их нумерацией на фото. Диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ составляет 20‰ (от -16.2‰ до $+3.8\text{‰}$), в то время как значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ варьируют от -0.64‰ до -0.20‰ .

Значительные вариации изотопного состава серы $\delta^{34}\text{S}$ обычно рассматриваются как признак бактериальной деятельности в сульфидах современных и древних (неопротерозой–фанерозой) морских осадков (Canfield et al., 2010; Jia et al., 2015; Meister et al., 2019; Lang et al., 2020). В породах старше 2 млрд лет значительные вариации $\delta^{34}\text{S}$ практически отсутствуют (Canfield, 1998), что дало основание поставить под сомнение бактериальную деятельность в качестве существенного фактора для биологического круговорота серы в архее (Strauss, 2003). Так авторы публикации (Strauss, 2003) утверждают: «Напротив, магматические/гидротермальные процессы, сопровождающие быструю переработку мантийного и корового материала на молодой Земле, рассматриваются в качестве наиболее ответственных за осаждение сульфидов в обстановках осадконакопления архейского времени». В этом плане данные по изотопному составу пиритной серы в рудопроявлении Золотые пороги, представляют особый интерес. В данной работе доказано, что изотопные характеристики пиритной серы обусловлены вовлечением серы морского сульфата в процессы рудоотложения при участии сульфат редуцирующих бактерий. Активность сульфатредуцирующих бактерий установлена по характеру изменения изотопных отношений $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ в пиритной сере, которые демонстрируют большое фракционирование $\delta^{34}\text{S} > 20\text{‰}$, а также отрицательные значения изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$. Необходимо подчеркнуть, что сам факт выявления в архейских породах Карельского кратона больших вариаций $\delta^{34}\text{S}$ в сочетании с изотопными аномалиями серы заслуживает особого внимания, так как обнаружение изотопных свидетельств, дошедших до наших дней, о вовлечении серы в биогенные процессы на

ранних этапах развития Земли является само по себе редким событием. Результаты исследования вариаций $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ на локальном уровне в образцах пиритной серы месторождения Золотые пороги дают новые доказательства существования микробиальных процессов в архейском океане. Сульфат морской воды, имеющий преимущественно отрицательные значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, являлся основным источником серы в процессах образования сульфидных конкреций. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ морского сульфата указывают на его происхождение, связанное с фотохимическими процессами в бескислородной архейской атмосфере.

На активную бактериальную деятельность указывают так же изотопные характеристики серы в конкрециях и кристаллах рудопоявления Лекса. Образцы сульфидов, изученные в данной работе, характеризуются, в целом, широким диапазоном вариаций $\delta^{34}\text{S}$ от -10.2‰ до $+27.5\text{‰}$ и наличием изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, значения которой изменяются от -0.30‰ до $+2.64\text{‰}$ (см. рис. 16). Факт обнаружения изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ говорит о том, что сера сульфидов рудопоявления Лекса, так же как и на рассмотренных выше рудопоявлениях Сумозерско-Кенозерского пояса Карелии, заархивировала метку атмосферных фотохимических процессов, имеющих результатом масс-независимое фракционирование изотопов серы. Однако, изотопные аномалии серы рудопоявления Лекса имеют, по большей части, положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ в отличие от рудопоявлений Северная Вожма, Центральная Вожма и Золотые пороги (см. рис. 16). Это различие объясняется тем, что во время формирования руд Лекса происходили активные процессы, вовлекающие элементарную серу фотохимического происхождения в процесс образования сульфидной серы, в то время как на других рассматриваемых рудопоявлениях в этот процесс был вовлечён, в основном, сульфат фотохимического происхождения.

При изучении изотопных аномалий серы в сульфидных образованиях Лекса был выявлен ряд важных закономерностей. Так, магнитуда изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ ассоциирует с типоморфными особенностями сульфидов. Наибольшие положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ (до $+2.64\text{‰}$) характерны для идиоморфных кристаллов. В отличие от кристаллов, для конкреций характерны маленькие, но достоверно отличимые от нуля положительные и отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$, которые изменяются от -0.30‰ до $+0.44\text{‰}$. Показателен в этом отношении образец, представляющие собой зональную конкрецию, обрамлённую идиоморфными кристаллами. Фото образца и его изотопные характеристики, полученные на локальном уровне, продемонстрированы на рис. 18.

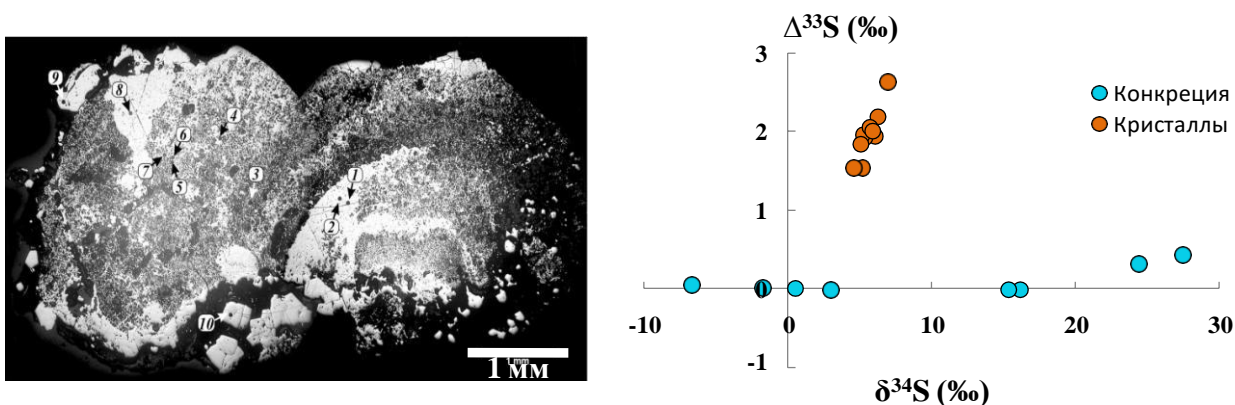


Рис. 18 – Фото зональной сульфидной конкреции (полированный аншлиф, отраженный свет). Конкреция окаймлена идиоморфными кристаллами пирита. На графике показаны значения изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ относительно изотопного состава серы $\delta^{34}\text{S}$, полученные в конкреции и идиоморфных кристаллах.

В работе показано, что причиной наблюдаемых различий в изотопных характеристиках серы ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$) для конкреций и кристаллов является поступление

серы из разных источников. При формировании конкреций происходило вовлечение как сульфатной (SO_4^{2-}), так и элементарной (S^0) форм серы фотохимического происхождения в микробные процессы. При формировании кристаллов элементарная сера S^0 явилась доминантным источником серы, трансформация которой в сульфидную форму происходило так же при участии бактерий.

Общим итогом изотопных исследований серы ($\delta^{34}S$ и $\Delta^{33}S$) на локальном уровне в сульфидах рудопроявлений Центрально-Вожминское, Северо-Вожминское, Золотые Пороги и Лекса, расположенных в пределах Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса Карельского кратона явилось следующее. Во-первых, сульфидная минерализация, локализованная в пределах вулканогенно-осадочных образований зеленокаменного пояса, характеризуется масс-независимым фракционированием изотопов серы. Присутствие масс-независимо фракционированной серы в породах большинства древних блоков, в том числе и в породах Фенноскандинавского щита, предполагает глобальный в пространственном аспекте масштаб действия механизма, вызвавшего аномалии. Во-вторых, процессы бактериального восстановления элементарной серы и сульфатной серы, содержащейся в морской воде, являлись основными процессами, определяющими рудообразование на исследуемых объектах. Это даёт новые аргументы в пользу развития представлений о существовании бактериальной активности в архейском океане и вовлечении серы в биогенный круговорот ещё до появления свободного молекулярного кислорода в атмосфере.

В работе также были проведены изотопные исследования на некоторых объектах Мончегорского интрузивного комплекса, расположенного в центральной части Кольского полуострова на границе Кольской и Беломорской провинций Фенноскандинавского щита. Геохронологические исследования Мончеплутона показывают, что возраст этого массива отвечает временному интервалу 2508–2493 млн лет (Рундквист и др., 2014; Расслоенные..., 2004; Чащин и др., 2016). Были изучены образцы, представляющие сульфидную Cu-Ni-минерализацию Мончеплутона из Донной зоны массивов Ниттис, Кумужья, Травяная (НКТ) и Сопча, из «Критического горизонта» массива Нюд, а так же образцы из Волчьегундровского массива Главного хребта (рис. 19).

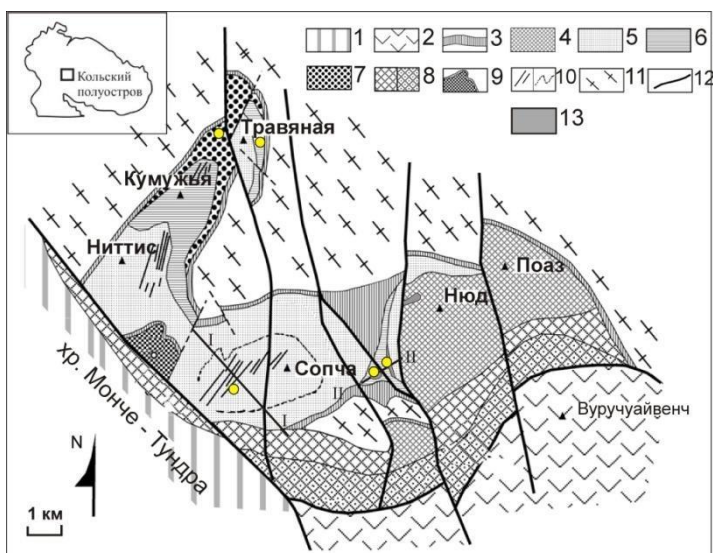


Рис. 19 – Схематическая карта Мончегорского плутона (Шарков, Чистяков, 2014). 1 – габбро-нориты и габбронорит-анортозиты; 2 – вулканогенно-осадочные комплексы; 3–9 – образования Мончегорского плутона: 3 – Краевая зона, 4 – Норитовая зона, 5 – Пироксенитовая зона, 6 – Перидотитовая зона, 7 – нижняя часть этой зоны, 8 – метаморфизованные породы; 9 – линза дунитов, 10 – сульфидное Cu-Ni-(ЭПГ)-оруденение; 11 – образования архейской рамы плутона; 12 – тектонические нарушения; 13 – породы «Критического горизонта». Жёлтые точки маркируют места отбора проб.

В работах (Гриненко и др., 1967; Расслоенные ..., 2004; Гроховская и др., 2009; Sharkov, Chistyakov, 2012; Шарков, Чистяков, 2014) было показано, что оруденение, представленное сульфидной Cu-Ni-ЭПГ-минерализацией в практически неизменённых частях Мончегорского массива, имеют магматогенную природу. Поэтому логично

Варзуга. С учётом этих фактов и фактов обнаружения изотопных аномалий серы в породах Кольской гранулит-гнейсовой области (Кольской провинции или кратона) становится ясно, что интенсивный атмосферный фотохимический цикл серы был установлен на значительной части обширной территории Фенноскандинавского щита. На основании изотопных данных можно уверенно утверждать, что фотохимия SO_2 в архейской атмосфере являла собой общий опосредованный источник серы, которая в последующем была вовлечена в круговорот окислительно-восстановительных процессов и фиксировалась в виде сульфидов в породах и рудах исследуемых объектов. Являясь архивом масс-независимо фракционированной серы, Фенноскандинавский щит предоставляет новый аргумент и фактическую основу для доказательства того, что процессы фотохимической трансформации серы в бескислородной атмосфере имели планетарное значение. В совокупности с данными о присутствии изотопных аномалий серы в древнейших породах Канадского, Австралийского и Центрально-Африканского щитов можно уже с более полной определённой говорить, что такой феномен, как генерирование изотопно-аномальной серы в земных условиях – это не просто событие, обусловленное случайным стечением обстоятельств, это явление, получившее в архейскую эру весьма широкое распространение в планетарном масштабе.

В диссертационной работе также приведены данные мультиизотопных исследований для архейских пород Сибирской платформы, которые, как ожидалось, заархивировали условия окружающей среды посредством масс-независимого характера фракционирования изотопов серы. Конкретно, были проведены изотопные исследования колчеданного рудопроявления в пределах архей-раннепротерозойского Шарыжалгайского выступа Сибирской платформы (рис. 21)

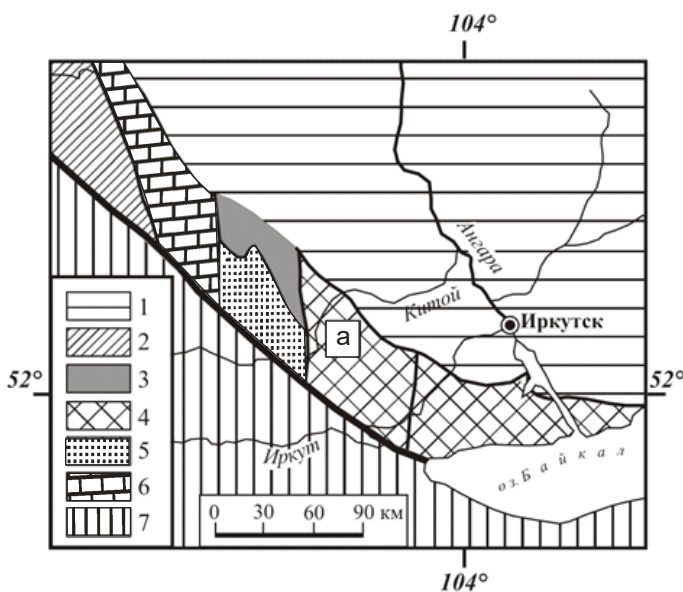


Рис. 21 – Схема геологического строения Шарыжалгайского выступа Сибирской платформы (по [Высоцкий и др., 2019](#)). 1 – осадочный чехол Сибирской платформы; 2 – раннепротерозойские породы Урикско-Ийского грабена; 3–6 – архейские комплексы Шарыжалгайского выступа: 3 – Онотский гранит-зеленокаменный блок, 4 – Иркутский гранулит-гнейсовый блок, 5 – Китойский гранулит-гнейсовый блок, 6 – Булунский гранит-зеленокаменный блок; 7 – террейны Центрально-Азиатского складчатого пояса; а – район исследований.

Материалом для изотопных исследований явились сульфиды, отобранные из керна пяти поисково-картировочных скважин (глубиной до 500 м), пробуренных в северо-восточной части Иркутского блока. Сам блок сложен магматическими и осадочными породами, метаморфизованными в условиях гранулитовой фации с наложенным регрессивным метаморфизмом амфиболитовой фации. Породы черемшанской толщи, откуда были отобраны пробы на изотопные исследования, представлены метаосадочными биотитовыми, амфибол-биотитовыми, гранат-биотитовыми, гранат-кордиерит-биотитовыми гнейсами. Протолиты метаосадочных пород были сформированы в мезоархее ~3.0 млрд лет ([Туркина и др., 2010](#); [Turkina et al., 2013](#); [Высоцкий и др., 2020](#)).

Первичное сульфидное оруденение подвергалось различным преобразованиям в результате процессов метаморфизма.

На рис. 22 и 23 отображены изотопные данные, полученные в данной работе.

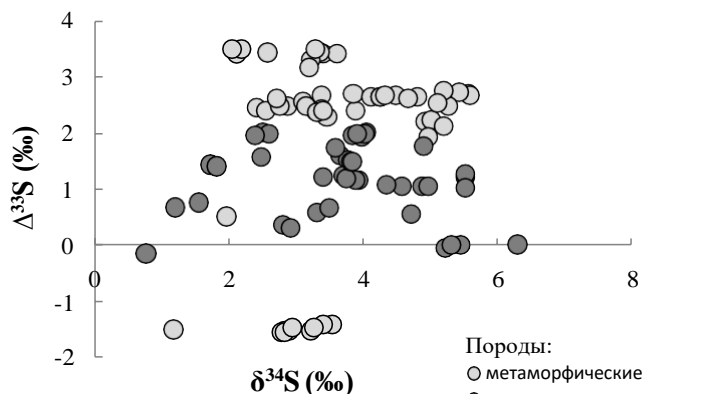


Рис. 22 – Изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$ и магнитуда изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, измеренные в сульфидах из пород черемшанской толщи Иркутного блока Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирской платформы. Данные сгруппированы с привязкой к типу пород, вмещающих сульфидную минерализацию.

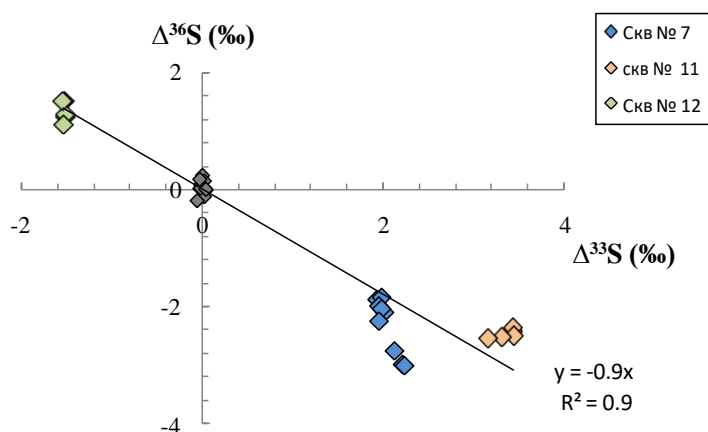


Рис. 23 – Соотношение между изотопными аномалиями серы $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в сульфидах из пород Шарыжалгайского выступа. Прямая линия визуализирует отрицательную корреляцию между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$, которая описывается уравнением вида $\Delta^{36}\text{S} = -0.9\Delta^{33}\text{S}$. Для сравнения приведены данные с обычным масс-зависимым соотношением изотопов, где $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} \approx 0\text{‰}$ (серые ромбы).

Были установлены следующие характерные особенности. Во-первых, изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов довольно однороден на всей площади опробования, а также по глубине скважин; среднее значение $\delta^{34}\text{S} \approx +3.6\text{‰}$. Во-вторых, сульфидная сера обладает изотопной аномалией по сере-33 и -36. Установлено, что магнитуда $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ варьирует в пределах от -1.49‰ до $+3.50\text{‰}$ и от -3.03‰ до $+1.51\text{‰}$, соответственно.

Положительные значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, заархивированные в сульфидах черемшанской толщи, безусловно связаны с поступлением серы, прошедшей фотохимический цикл преобразований в бескислородной архейской атмосфере, и непосредственно свидетельствуют о вовлечении в рудообразующие процессы фотолитической элементарной серы, которой присущи положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$. Сульфиды, показывающие отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$, сохранили следы участия фотолитической сульфатной серы, несущей отрицательные значения изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$.

Интересный результат, касающийся сохранности изотопных аномалий серы, получен при сравнении изотопного состава сульфидной серы из пород метаморфического и ультраметаморфического этапов образования. Было обнаружено, что сульфиды с наибольшей положительной и отрицательной магнитудой $\Delta^{33}\text{S}$ отмечаются в породах метаморфического этапа (двупироксеновые плагиогнейсы, кордиеритовые гнейсы,

кварцитогейсы и кварциты). В породах ультраметаморфического этапа (интенсивно мигматизированные сланцы и гнейсы, плагиоклазовые и калишпатовые мигматиты) сульфидная сера характеризуется значениями $\Delta^{33}\text{S}$ ниже, чем +2.0‰, а в самых поздних метасоматических породах это значение не превышает +0.5‰, то есть по мере преобразования пород магнитуда изотопной аномалии серы становится меньше. В работе было показано, что существенные изменения величин $\Delta^{33}\text{S}$, произошедшие на стадии ультраметаморфического этапа, вызваны главным образом, процессами смешения серы с положительными и отрицательными величинами $\Delta^{33}\text{S}$. Хотя нельзя с полной уверенностью исключить привнос серы из дополнительных источников. Разделить эти два процесса (привнос и смешение) не представляется возможным, так как оба процесса, по сути, приводят к изменению магнитуды изотопных аномалий в одном направлении, т.е. к её уменьшению.

Что касается взаимоотношений между значениями изотопных аномалий серы $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в сульфидах черемшанской толщи, то здесь прослеживается чёткая отрицательная корреляционная зависимость, которая хорошо аппроксимируется прямой линией с наклоном $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -0.9$ (рис. 22). Такой наклон является типичным для изотопных трендов серы в осадочных породах возрастом до 2.4 млрд лет (см. рис. 5). Вопросы о том, какие процессы и факторы в первую очередь определяли значение отношений $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, наблюдаемые в сульфидной сере, были решены непосредственно в данной работе на основе экспериментального моделирования фотохимии SO_2 в бескислородных условиях (глава 3). Решающими факторами в контроле отношений $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ являются спектральный состав и интенсивность спектральных компонентов солнечного излучения при более активной роли коротковолнового ($\lambda < 200$ нм) излучения в процессах диссоциации атмосферного SO_2 . Характер связи между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ и, соответственно, отношение $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ напрямую отражают условия атмосферной фотохимии SO_2 . Очевидно, любое значимое изменение фотохимических условий должно отразиться на изменении соотношения $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, так величина изотопных эффектов зависит от специфики и механизма реакций диссоциации SO_2 при воздействии УФ излучения.

В природных образцах сульфидной серы пока ещё не наблюдалось больших вариаций в величине отношений $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, напротив, фиксируется удивительно узкий диапазон изменения $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, ограниченный значениями от -1.5 до -0.9. С чем это связано и о чём может говорить? С одной стороны, нельзя исключать, что данная ситуация связана с недостаточно представительной выборкой проб сульфидной серы из архейских пород и дополнительные изотопные исследования нарушат закономерность, вырисовывающуюся на данный момент. С другой стороны, можно считать, что имеющиеся данные представляют объективную закономерность, обусловленную общностью фотохимического состояния земной атмосферы, которая, в свою очередь, непосредственно связана с особенностями излучения молодого Солнца. Что касается установленных в данной работе отношений $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, то они никак не нарушают общей закономерности, а, напротив, предоставляют новые доказательства для её лучшего обоснования. Если учесть высокую чувствительность величин $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ к изменению фотохимических условий в атмосфере, связанное с доступностью коротковолнового УФ-излучения при фотолизе SO_2 , то весьма близкое сходство в отношениях $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ изотопных аномалий серы в сульфидах из пород, слагающих фундамент древних кратонов Каапвааль на юге Африки, Пилбара в западной Австралии, Сьюпириор в северной Америки и Сибирского кратона на юге восточной Сибири, представляется отнюдь не случайным явлением. Из того факта, что корреляционная связь между $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ одинакова (или точнее, вариация $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ проявляется в сравнительно узких границах от -1.5 до -0.9) в сульфидах из архейских комплексов различных кратонов, неизбежно следует вывод: формирование изотопных аномалий серы и обуславливающие их фотохимические процессы должны были происходить по одинаковому механизму, что подразумевает наличие общего фотохимического режима атмосферы и действие одних и

тех же спектральных параметров, определяющих фракционирование серы в ходе её круговорота в первичной атмосфере Земли. Это даёт основание утверждать, что характер проявления взаимосвязи между изотопными аномалиями серы $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ обусловлен, главным образом, влиянием параметров общепланетарного значения, а не локальными удачно сложившимися геохимическими обстановками местного уровня. Повторяемость изотопной пропорции $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ в разных точках планеты определяется протеканием однотипных процессов фотохимической трансформации серы в архейской атмосфере, сопровождающихся, соответственно, однотипным фракционированием изотопов серы.

В работе показано, что исследования закономерностей распределения изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S в сульфидных минералах из архейских пород разных кратонов, в совокупности с экспериментальными закономерностями, установленными при изучении изотопного фракционирования серы в фотохимических процессах SO_2 , составляют базис, позволяющий с единой точки зрения объяснить довольно широкую распространённость изотопных аномалий серы в архейских породах, приняв процессы, механизмы и условия фотохимического круговорота серы в примитивной атмосфере, как явление планетарного значения, движущей силой которого были интенсивные потоки УФ-излучения от Солнца в архейскую эру.

Подытоживая результаты исследования отметим, что новые факты и закономерности, установленные при изучении мультиизотопных характеристик сульфидной серы из архейских пород Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы, в совокупности с наблюдаемыми в настоящее время закономерностями проявления изотопных аномалий серы в древних (> 2.4 млрд лет) осадочных породах Африки, Австралии и Америки дают убедительные доводы для признания процессов, механизмов и условий фотохимического круговорота серы в примитивной атмосфере Земли явлением планетарного значения, движущей силой которого следует считать излучение молодого Солнца, дающего больше энергии в УФ области по сравнению с современным Солнцем. Доминирующее атмосферное влияние на глобальный цикл серы в условиях раннего периода развития Земли позволяет с единой точки зрения объяснить повсеместное присутствие в осадочных породах возрастом до 2.4 млрд лет масс-независимо фракционированной серы, демонстрирующей общий характер корреляционной взаимосвязи между величинами $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, вне зависимости от узколокальных условий формирования сульфидной минерализации.

Заключение

В заключении отражены наиболее значимые результаты комплексных (экспериментальных и эмпирических) взаимодополняющих исследований явлений масс-независимого фракционирования стабильных изотопов серы и кислорода, которые определяет системный подход к развитию представлений о геохимии изотопов серы и кислорода в архейскую эру.

Изотопные характеристики серы древнейших осадочных пород (> 2.4 млрд лет) предоставляют возможность распознать геохимические условия среды, преобладавшие на поверхности Земли в периоды её раннего развития, посредством изучения закономерностей фракционирования всех четырех стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S . Измерение вариаций в соотношении наиболее распространённых изотопов $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ и изотопных пар, включающих малораспространённые изотопы $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$, требует исключительно высокой точности для достоверного выявления изотопных аномалий серы $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, сохранившихся в древних породах, а так же для раскрытия объективных закономерностей во взаимоотношениях между изотопными эффектами серы $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$. В этом плане разработанный новый метод изотопной масс-спектрометрии с фемтосекундной лазерной абляцией (Фс-ЛА-ГХ/МС) обеспечивает наилучшие возможности для исследования *in situ* соотношения всех четырёх стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S в сульфидных минералах.

Проведённые исследования эффектов фракционирования изотопов серы (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S) в фотохимических процессах позволили разрешить проблему источника изотопных аномалий серы ($\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$) в архейских породах с точки зрения фотохимии SO_2 в бескислородных условиях архейской атмосферы. Экспериментальные факты позволяют обосновано полагать, что интенсивное УФ излучение молодого Солнца определяло пути трансформации серы в фотохимических реакциях SO_2 и влияло, в конечном итоге, на характер перераспределения её изотопов. Тем самым дано опровержение сложившемуся представлению о невозможности объяснить происхождение масс-независимых изотопных эффектов в архейских породах в рамках атмосферных фотохимических процессов с участием SO_2 . Это означает, в свою очередь, что нет никаких принципиальных преград считать изотопные аномалии серы прямым свидетельством восстановительного состояния атмосферы на ранней Земле.

Представлено экспериментальное обоснование и развитие существующих представлений о фотохимическом источнике поступления кислорода в атмосферу. Получен целый ряд экспериментальных фактов, позволяющих ассоциировать глобальные окислительные процессы с фотохимическим источником кислорода – генерированием пероксида водорода H_2O_2 вследствие фотохимической диссоциации молекул воды в ранней атмосфере Земли под воздействием интенсивного жёсткого УФ излучения молодого Солнца. Внесена ясность в решение вопроса о путях формирования H_2O_2 в ранней бескислородной атмосфере Земли, а именно по механизму рекомбинации гидроксил радикалов $\text{OH}+\text{OH}+\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2+\text{M}$. Установлено, что реакция рекомбинации гидроксил радикалов OH имеет результатом масс-независимое разделение изотопов кислорода. Этот эффект объяснён на основе теории спиновой селективности химических реакций. Полученные данные приводят к выводу, что кислород, имеющий фотохимическое происхождение, должен обладать уникальной изотопно-аномальной меткой.

Проведённые исследования дают основание полагать, что в атмосферных процессах трансформации серы и кислорода, вовлекаемых в глобальный круговорот на ранних этапах развития Земли, центральная системообразующая роль должна была принадлежать солнечному УФ излучению, характеристики которого определяют динамику и механизмы реакций, а также производимые в них изотопные эффекты.

Распознавание источников изотопных аномалий обеспечило дополнительный метод выяснения путей превращения серы в глобальном круговороте на ранних этапах развития Земли. Получены веские аргументы для признания генетической связи сульфидной серы в архейских вулканогенно-осадочных месторождениях с сульфатной серой фотохимического генезиса. Свидетельства о вовлечении серы в биогенные процессы на ранних этапах развития Земли представляет особую ценность для доказательства существования биогенного круговорота серы ещё до появления свободного молекулярного кислорода в атмосфере Земли.

Обнаружение изотопных аномалий серы в архейских толщах Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы свидетельствует в пользу признания представлений о том, что масс-независимые изотопные эффекты серы – это явление глобального масштаба, контролируемое параметрами общепланетарного значения – УФ излучение молодого Солнца. Всё это даёт представление о преобладающем атмосферном влиянии на глобальный цикл серы в условиях ранней Земли.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Монографии

Isotope ratio mass spectrometry of light gas-forming elements / **Т.А. Velivetskaya**, A. Ignatiev, S. Kiyashko. CRC Press, 2016. Book Chapter, P.119–134. ISBN 9781466594074

Статьи в журналах, включенных ВАК в Перечень ведущих рецензируемых журналов

1. **Velivetskaya Т.А.**, Ignatiev A.V., Reize M.V., Kiyashko S.I. Open tube combustion method of organic samples for stable carbon isotope analysis // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2007. Vol. 21. P. 2451–2455.
2. **Velivetskaya Т.А.**, Ignatiev A.V., Gorbarenko S.A. Carbon and oxygen isotope microanalysis of carbonate // *Rapid communications in mass spectrometry*. 2009. Vol. 23. P. 2391–2397.
3. **Velivetskaya Т.А.**, Ignatiev A.V., Gorbarenko S.A. An Installation for the Preparation of Foraminifera Micro Samples for the Isotopic Analysis of Carbon and Oxygen // *Journal of Analytical Chemistry*. 2010. Vol. 65, № 13. P. 1356–1363.
4. Высоцкий С.В., Игнатъев А.В., Левицкий В.И., Будницкий С.Ю., **Веливецкая Т.А.** Новые данные по стабильным изотопам минералов корундоносных образований северной Карелии (Россия) // *Доклады Академии наук*. 2011. Т. 439, № 1. С. 95–98.
5. Ignatiev A., **Velivetskaya Т.**, Sugimoto A., Ueta A. A soil water distillation technique using He-purging for stable isotope Analysis // *Journal of hydrology*. 2013. Vol. 498. P. 265–273.
6. Ханчук А.И., Гроховский В.И., Игнатъев А.В., **Веливецкая Т.А.**, Кияшко С.И. Первые данные изотопного состава кислорода, углерода и серы метеорита “Челябинск” // *Доклады Академии наук*. 2013. Т. 452, № 3. С. 317–320.
7. Высоцкий С.В., Яковенко В.В., Игнатъев А.В., **Веливецкая Т.А.**, Нечаев В.П. Изотопный состав кислорода как индикатор генезиса рубинов и сапфиров // *Вестник ДВО РАН*. 2014. № 4. С. 25–31.
8. Высоцкий С.В., Игнатъев А.В., Левицкий В.И., Нечаев В.П., **Веливецкая Т.А.**, Яковенко В.В. Геохимия стабильных изотопов корундоносных образований Северной Карелии как индикатор необычных условий формирования // *Геохимия*. 2014. № 9. С. 843–853.
9. Vysotskiy S.V., Nechaev V.P., Kissin A.Yu., Yakovenko V.V., Ignat'ev A.V., **Velivetskaya Т.А.**, Sutherland F.L., Agoshkov A.I. Oxygen isotopic composition as an indicator of ruby and sapphire origin: A review of Russian occurrences // *Ore Geology Reviews*. 2015. Vol. 68. P. 164–170.
10. **Веливецкая Т.А.**, Игнатъев А.В., Яковенко В.В., Будницкий С.Ю., Высоцкий С.В. Масс-независимый изотопный эффект в роли индикатора антропогенного и природного источников перекиси водорода в природных водах // *Вестник ДВО РАН*. 2016. Т. 5. С. 5–10.
11. **Velivetskaya Т.А.**, Ignatiev A.V., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. Mass-independent fractionation of oxygen isotopes during H₂O₂ formation by gas-phase discharge from water vapour // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016. Vol. 193. P. 54–65.
12. Игнатъев А.В., академик РАН Ханчук А.И., Высоцкий С.В., **Веливецкая Т.А.**, Левицкий В.И., Терехов Е.Н. Первые данные масс-независимого фракционирования изотопов серы в сульфидах из пород восточной части

- Фенноскандинавского щита // Доклады Академии наук. 2016. Т. 469, № 6. С. 714–716.
13. **Velivetskaya T.A.**, Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. Experimental studies of the oxygen isotope anomalies ($\Delta^{17}\text{O}$) of H_2O_2 and their relation to radical recombination reactions // *Chemical Physics Letters*. 2018. Vol. 693. P. 107–113.
 14. Ignatiev A.V., **Velivetskaya T.A.**, Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution // *Chemical Geology*. 2018. Vol. 493. P. 316–326.
 15. Горячев Н.А., Игнатъев А.В., **Веливецкая Т.А.**, Будяк А.Е., Тарасова Ю.И. Опыт применения локального анализа изотопного состава серы сульфидов руд крупнейших месторождений Бодайбинского Синклинория (Восточная Сибирь) // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484, № 4. С. 460–463.
 16. Высоцкий С.В., Игнатъев А.В., Левицкий В.И., **Веливецкая Т.А.**, Асеева А.В., Левицкий И.В., Мехоношин А.С. Источники серы сульфидной минерализации в архейских толщах Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона по мультиизотопным данным // *Геология и геофизика*. 2019. Т. 60, № 8. С. 1091–1107.
 17. Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Кулешевич Л.В., Игнатъев А.В., Слабунов А.И., **Веливецкая Т.А.** Мультиизотопный состав серы сульфидов и микрофоссилии мезоархейского колчеданного рудопроявления лекса карельского кратона: новые данные о роли абиогенных и биогенных факторов при формировании древнейших руд // Доклады Академии наук. 2019. Т. 485 № 5, С. 65–69.
 18. **Velivetskaya T.A.**, Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. An improved femtosecond laser-ablation fluorination method for measurements of sulfur isotopic anomalies ($\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$) in sulfides with high precision // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2019. Vol. 33. P. 1722–1729.
 19. Игнатъев А.В., **Веливецкая Т.А.**, Яковенко В.В. Эффект масс-независимого фракционирования изотопов серы ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) при фотолизе SO_2 в экспериментах с широкополосным источником света // *Геохимия*. 2019. Т. 64, №7. С. 689–699.
 20. Buikin A.I., Kuznetsova O.V., **Velivetskaya T.A.**, Sevastyanov V.S., Ignatiev A.V. An isotope ratio mass spectrometry-based method for hydrogen isotopic analysis in sub-microliter volumes of water: application for multi-isotope investigations of gases extracted from fluid inclusions // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2020. Vol. 34, № 22. P. e8923.
 21. Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Левицкий В.И., Демонтерова Е. И., Левицкий И.В., Игнатъев А.В., **Веливецкая Т.А.** Новые данные о возрасте гранулитов Черемшанской толщи Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирской платформы // Доклады Академии наук. 2020. Т. 491, № 2. С. 60–65.
 22. **Веливецкая Т.А.**, Игнатъев А.В., Яковенко В.В. Масс-независимое фракционирование изотопов серы в фотохимических процессах SO_2 под воздействием УФ излучения различных длин волн // *Геохимия*. 2020. Т. 65, № 11. С. 1080–1091.