



УТВЕРЖДАЮ:

Директор ДВГИ ДВО РАН

к.г.м.н. И.А. Александров

"24" мая 2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения
Российской академии наук
(ДВГИ ДВО РАН)

Диссертация «Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли» выполнена в лаборатории стабильных изотопов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель Веливецкая Татьяна Алексеевна работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Дальневосточном геологическом институте Дальневосточного отделения Российской академии наук в лаборатории стабильных изотопов, в должности ведущего научного сотрудника.

Диплом кандидата наук № 028809 выдан 14 марта 1997 г. по решению диссертационного совета К.200.20.01 по геохимии от 11 декабря 1996 г. № 6 при Амурском комплексном научно-исследовательском институте Амурского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук по специальности 04.00.02 геохимия, геолого-минералогические науки.

Научный консультант – Высоцкий Сергей Викторович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, лаборатория генетической минералогии и петрологии, главный научный сотрудник, доктор геолого-минералогических наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

1. Актуальность темы.

Работа посвящена фундаментальным вопросам геохимии изотопов, познанию объективных законов в распределении изотопов лёгких химических элементов серы и кислорода в геологических системах литосфера – гидросфера – атмосфера Земли.

В настоящее время повышенный интерес вызывают изотопные эффекты, которые не могут быть описаны в рамках обычного закона фракционирования изотопов – это явления масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода. Актуальность темы диссертационного исследования обусловлена, прежде всего, проблемами, связанными с (1) происхождением масс-независимого фракционирования изотопов серы в земных породах, (2) познанием первичных процессов, определяющих циклический круговорот серы на ранних этапах развития Земли и (3) формированием кислородной атмосферы Земли. В настоящее время предложены теоретические модели, объясняющие возникновение изотопных аномалий серы в архейских породах и появление свободного молекулярного кислорода в атмосфере Земли с точки зрения атмосферных фотохимических процессов. После того, как многочисленные экспериментальные фотохимические исследования, направленные на подтверждение этих моделей, дали отрицательный результат, возникли сомнения в правомерности положений, заложенных в основу теоретических моделей. Необходимо привести в соответствие между собой результаты теоретических и экспериментальных фотохимических моделей, что весьма актуально на данном этапе развития наших знаний в области геохимии изотопов.

Решение проблем требует новых подходов, учитывающих специфику фотохимического состояния атмосферы в архейскую эру, где системообразующая роль должна была принадлежать интенсивному ультрафиолетовому излучению Солнца 2.5 и более млрд лет назад. Учёт этого обстоятельства открывает потенциальную возможность исключить существующие противоречия. Новые идеи должны получить экспериментальные доказательства.

В связи с этим исследования диссертанта были нацелены на выявление процессов, факторов и условий фотохимической трансформации серы и кислорода на ранних этапах развития Земли, путём экспериментального моделирования эффектов изотопного фракционирования серы и кислорода в фотохимических процессах с участием диоксида серы и воды, соответственно. Для получения информации о закономерностях масс-независимого фракционирования изотопов серы требовалось разработать новый метод прецизионного анализа на локальном уровне соотношений серы $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах. Применение прецизионного метода послужило основой в изучении изотопных эффектов серы в сульфидных рудах из пород архейского возраста для решения вопроса о роли атмосферных фотохимических циклов в общем круговороте серы и кислорода на ранних этапах развития Земли.

Объектом исследований явились эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в атмосферных фотохимических процессах с участием SO_2 и H_2O , а также изотопные аномалии серы в сульфидных рудах из архейских комплексов Фенноскандинавского щита и Сибирского кратона.

2. Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад автора включает выбор темы диссертационного исследования, постановку цели и формулирование задач работы. Часть результатов, изложенных в работе, получены автором совместно с научными сотрудниками лаборатории стабильных изотопов и лаборатории генетической минералогии и петрологии ДВГИ ДВО РАН. В работах по созданию нового метода автор лично разрабатывал алгоритмы тестирования и проводил отработку 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 последующему проведению измерений. 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 Сибирского кратона автор лично получил значительный объем соответствующих данных. Обсуждение данных и подготовка публикаций по результатам исследований выполнялась совместно с сотрудниками ДВГИ ДВО РАН, 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).

3. Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Достоверность результатов обеспечена применением методов экспериментального моделирования, математической обработки и анализа экспериментально полученных 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. Результаты исследований апробованы при реализации проектов РФФИ; отражены в докладах на международных, российских

конференциях, а также в публикациях в рецензируемых периодических изданиях.

4. Научная новизна результатов.

4.1. Представление о фотолизе SO_2 в первичной атмосфере Земли, как об источнике масс-независимого фракционирования изотопов серы в породах архейского возраста, получило экспериментальное обоснование. Тем самым решена проблема о признании изотопных аномалий серы прямым свидетельством отсутствия свободного молекулярного кислорода в архейской атмосфере Земли. Впервые обоснована идея о системообразующей роли интенсивного УФ-излучения Солнца в фотохимических процессах, ответственных за возникновение феномена – эффекта масс-независимо фракционированной серы в архейских породах.

4.2. Разрешена проблема формирования пероксида водорода (H_2O_2) при фотолизе воды в бескислородных условиях. Тем самым получены доказательства в пользу гипотезы о фотохимическом источнике поступления свободного молекулярного кислорода в атмосферу Земли на рубеже архея и протерозоя. Установлены новые экспериментальные факты, указывающие на то, что генерируемый в первичной атмосфере Земли H_2O_2 являлся носителем изотопной аномалии кислорода. Это открывает новую возможность в идентификации источника оксигенизации первичной атмосферы Земли.

4.3. Впервые обнаружена масс-независимо фракционированная сера-33 и -36 в сульфидных рудах из архейских комплексов Фенноскандинавского щита и Сибирского кратона. Это предоставляет убедительные свидетельства для признания процессов, механизмов и условий фотохимического круговорота серы в примитивной атмосфере Земли явлением планетарного значения. Атмосферные фотохимические процессы играли активную роль в общем круговороте серы и кислорода в архее и являлись ключевым фактором в перераспределении изотопов на начальных этапах развития Земли.

4.4. Создан новый прецизионный метод, позволяющий выйти на качественно новый уровень изучения природных вариаций изотопного состава серы, благодаря высокой точности локального определения соотношений всех четырёх стабильных изотопов серы (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S). Новый метод, по сравнению с существующими аналогами, позволил успешно преодолеть наиболее сложные проблемы, серьёзно ограничивающие точность определения изотопных аномалий серы $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$.

5. Научная и практическая значимость.

Получены новые научные знания, носящие фундаментальный характер, в области геохимии изотопов. Результаты исследований вносят вклад в понимание процессов масс-независимого фракционирования изотопов серы и

решают проблемы, касающиеся природы изотопных аномалий серы в архейских породах. Исследования фотохимических процессов с участием H_2O имеют принципиальное значение для развития представлений о возникновении свободного молекулярного кислорода в атмосфере Земли.

В работе получило дальнейшее развитие направление исследований, связанное с разработкой методов оценки изотопных отношений 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 формировании архейских вулканогенно-осадочных сульфидных месторождений.

С практической точки зрения результаты исследований дополняют и развивают базис для геохимической интерпретации изотопных эффектов, наблюдаемых в природе. Изотопные аномалии являются собой новый трассер в выявлении и отслеживании процессов, в которые могут быть вовлечены химические элементы; предоставляют новую возможность для идентификации источников серы и кислорода в месторождениях полезных ископаемых.

6. Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите.

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.

7. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основное содержание диссертации достаточно полно изложено в 22 публикациях в ведущих рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, определенных Перечнем ВАК:

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

- 7.1. **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.
- 7.2. **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.
- 7.3. **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.
- 7.4. 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.
- 7.5. Ignatiev A., **Velivetskaia 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.
- 7.6. 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.
- 7.7. 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.
- 7.8. 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.
- 7.9. 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.

- 7.10. **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.
- 7.11. **Velivetskaya T.A.**, Ignatiev A.V., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. Mass-independent fractionation of oxygen isotopes during H₂O₂ formation by gas-phase discharge from water vapour // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016. Vol. 193. P. 54–65.
- 7.12. 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.
- 7.13. **Velivetskaya T.A.**, Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. Experimental studies of the oxygen isotope anomalies ($\Delta^{17}\text{O}$) of H₂O₂ and their relation to radical recombination reactions // *Chemical Physics Letters*. 2018. Vol. 693. P. 107–113.
- 7.14. 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.
- 7.15. 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 Синклиория (Восточная Сибирь) // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484, № 4. С. 460–463.
- 7.16. 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.
- 7.17. 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 рудопоявления 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.

- 7.18. **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.
- 7.19. 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.
- 7.20. 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.
- 7.21. 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.
- 7.22. **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.

8. Апробация результатов.

Материалы диссертации докладывались на следующих 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);

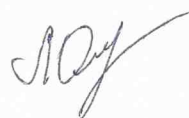
Международная конференция «XIVth Workshop of the European Society for Isotope Research» (Говора, Румыния, 2017);

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).

Диссертация «Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли» Веливецкой Татьяны Алексеевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Заключение принято на заседании Ученого совета ДВГИ ДВО РАН. Присутствовало на заседании 15 человек. Результаты голосования: "за" – 15 человек, "против" – 0 человек, "воздержавшихся" – 0 человек, протокол № 2 от 8 апреля 2021 г.

Ученый секретарь ДВГИ ДВО РАН
к.г.-м.н.



Лихачева О. Ю.