

Рецензия на диссертацию
Веливецкой Татьяны Алексеевны
**Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и
кислорода в архейской атмосфере Земли,**
представленную на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук по специальности
25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Появление рассматриваемой диссертации, которая посвящена исключительно интересному и слабо разработанному направлению изотопной геохимии – масс-независимому фракционированию стабильных изотопов легких элементов, является не рядовым событием в российской науке. Ее актуальность не вызывает сомнений. На данный момент масс-независимое фракционирование изотопов серы является важнейшим инструментом изучения древней земной атмосферы, условий и времени появления на Земле свободного кислорода. Сравнительно небольшое количество работ, в которых рассматриваются масс-независимые изотопные эффекты, обусловлено тем, что мультиизотопные масс-спектрометрические измерения, включающие малораспространенные изотопы серы (^{33}S и ^{36}S) и кислорода (^{17}O) являются сложной технической процедурой, освоенной лишь в нескольких ведущих мировых лабораториях. В России такие измерения проводятся только в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН, которую представляет Т.А. Веливецкая. Что касается экспериментальных исследований изотопного фракционирования под влиянием ультрафиолетового излучения, то в этой области названная лаборатория является бесспорным мировым лидером и уже за это заслуживает всяческой поддержки.

В столь сложной и многоплановой работе объективно трудно было избежать спорных моментов, которые есть смысл обсудить в процессе защиты диссертации. Следует отметить, что больше всего вопросов возникает не к экспериментам, а к интерпретации данных, полученных в результате изучения архейских пород и к историко-геохимическим выводам, которые суммированы лишь в одном из четырех защищаемых положений.

1. Возможно, хотя я в этом и не уверен, в названии диссертации не следовало бы упоминать архейскую атмосферу, а осторожно назвать ее «Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в экспериментах и природных объектах», так как **Масс-независимое фракционирование изотопов кислорода в архейских породах не обнаружено и является чисто гипотетическим.**
2. В первой главе диссертации рассматриваются общие вопросы разделения изотопов кислорода и серы в теории, экспериментах и природных процессах с упором на масснезависимые изотопные эффекты. В целом глава написана ясно и последовательно, хотя, на мой взгляд, акценты в ней расставлены не всегда корректно. Признавая, что озонобразование является основной причиной возникновения масс-независимого фракционирования изотопов кислорода, Автор много места уделяет теоретической возможности происхождения изотопной аномалии в пероксиде водорода H_2O_2 в результате фотохимических процессов. **При этом ни слова не говорится о количественном соотношении озона и пероксида водорода, роль которого может быть пренебрежимо малой ввиду низкого содержания в земной атмосфере.**
3. В разделе 1.2. кратко рассмотрены существующие представления об эволюции земной атмосферы. На мой взгляд этот раздел слишком короткий – проблема заслуживает более детального освещения. **Вопреки утверждению Автора оксигенация атмосферы на рубеже архея и протерозоя не является общепринятой гипотезой.** Многие исследователи, начиная с В.И. Вернадского (которого Т.А. Веливецкая почему-то не упоминает как творца биогенной гипотезы оксигенации) полагали и полагают, что кислородная атмосфера возникла более 3 млрд лет назад (см. Dimroth and Kimberley, 1976;

Ohmoto, 1997; Watanabe et al., 2005; Ohmoto et al., 2006; Taylor, 2006; Hoashi et al., 2009 и др.). Вряд ли эта дискуссия исчерпана; достаточно много фактов свидетельствует о наличии кислородной атмосферы уже в архее. Геологические аргументы, которые выдвигались Холландом (отсутствие в архейских отложениях фромбоидального пирита и уранинита и др.) не однозначны: такие примеры известны. Известны и сульфатные залежи, хотя их не много. Плохо согласуется с бескислородной архейской атмосферой неизменный (если не считать кратковременных флюктуаций) изотопный состав углерода в осадочных карбонатах начиная с архея до настоящего времени.

4. Вместе с тем наличие в архее фотосинтезирующих организмов – доказанный и общепризнанный факт. **Существование «кислородных оазисов» в бескислородной атмосфере – нонсенс. Как могли десятки и даже сотни миллионов лет существовать газовые оазисы в атмосфере, которая полностью перемешивается за несколько месяцев или в океане, который перемешивается максимум за первые десятки тысяч лет?**
5. Развиваемая Автором гипотеза - обогащение атмосферы кислородом за счет диссоциации пероксида водорода, накопленного в ледниковых щитах – интересна и перспективна. Однако здесь опять возникает вопрос о количестве пероксида (см. замечание №2). **К сожалению, никаких количественных оценок и расчетов в диссертации не приводится.** Под влиянием космических лучей много чего генерируется – например радиоуглерод. Но его доля ничтожна ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}=10^{-12}$) и никакой роли в биологических процессах он не играет.
6. В разделе 1.3. рассмотрена история открытия масс-независимого фракционирования изотопов серы и основные причины этого явления. Отмечены противоречия между экспериментами и эмпирическими наблюдениями, а также факты, которые пока не нашли объяснения в рамках гипотезы бескислородной архейской атмосферы, в частности, относительно низкая амплитуда аномалий ^{33}S в архейских сульфидах по сравнению с ранне-протерозойскими.
7. В соответствие с основной темой диссертации основное внимание в ней уделено фотохимическим реакциям и особенностями их протекания в архейской бескислородной атмосфере. **К сожалению, автор не обращает должного внимания на то, что масс-независимое фракционирование изотопов серы может иметь место не только в результате фотохимических реакций и не только в бескислородной атмосфере.** Отмечалось, в частности, что некоторые типы бактериальной сульфат редукции сопровождаются масс-независимым фракционированием изотопов (Jonston et al., Am. J. Sci., 2005. V. 305. (6-8) P. 645-660); Crockford, et al., Chemical Geology, 2019, 513, 200–225). Термохимическая сульфат редукция при определённых условиях также может иметь результатом масс-независимое фракционирование изотопов серы – на стр. 205 диссертации это упоминается как-то мельком, а следовало бы рассмотреть детальней. **На стр. 203 автор достаточно осторожно пишет: «принято считать, что процессы биологической сульфатредукции не приводят к масс-независимому фракционированию изотопов серы».** Есть какие-основания в этом сомневаться? Если они подтвердятся, интерпретация эмпирического материала может поменяться кардинальным образом. Лично у меня сложилось впечатление, что слабые (в пределах 0.5‰) отклонения от линии масс-зависимого фракционирования могут быть связаны не с фотохимическими реакциями, а с кинетическими процессами.
8. В продуктах извержения влк. Пинатубо, который в 1991 г. выбрасывал пепел и газы на высоту 34 км, величина $\Delta^{33}\text{S}$ достигала 0.66‰ (Ono et al., 2003), что не слишком сильно отличается от архейских аномалий. Вулканическая активность на границе архея и протерозоя (~2.5 млрд лет), когда аномалии ^{33}S достигали максимальной амплитуды, была много выше, чем сейчас. **Коль скоро допускается существование кислородных оазисов в бескислородной атмосфере, почему нельзя допустить, что существовали «оазисы»**

масс-независимого фракционирования, связанные с вулканическими центрами или оазисы нетипичной бактериальной сульфат-редукции?

9. К главе 2, в которой описаны разработанные и использованные Автором методы изотопных анализов, у меня нет замечаний и вопросов. Высокий технический уровень работы не вызывает сомнений.
10. В главе 3 излагаются результаты экспериментов по влиянию фотохимических реакций на фракционирование изотопов серы. Нельзя не признать, что проделана огромная работа по изучению влияния излучения различных спектров на изотопное фракционирование – это непреходящая заслуга Автора. К интерпретации результатов, однако, возникает ряд вопросов.
11. Прежде всего отметим, что утверждение: «В течение фотохимических экспериментов на стенках реакционной ячейки конденсировались продукты фотохимических реакций: элементарная сера (S^0) и SO_3 » не вполне корректно: здесь имеют место 2 процесса, которые оба могут сопровождаться изотопным фракционированием – 1) фотохимические реакции и 2) конденсация продуктов из газовой фазы. Возникает вопрос: **какими изотопными эффектами сопровождается конденсации (S^0) и SO_3 из газовой фазы.**
12. Автор делает вывод о принципиальном сходстве изотопных аномалий в архейских породах и тех, которые получены в экспериментах при которых фотохимические реакции инициированы излучением, спектр которого включает в себя коротковолновый ($\lambda < 200$ нм) и длинноволновый ($\lambda > 200$ нм) диапазон излучений. Этому вывод вызывает сомнения по двум причинам: 1) на «архейский тренд» попадает не результат конкретного эксперимента, а некоторая условная смесь-экстраполяция различных экспериментов; 2) «архейский тренд» показанный на рис. 3.16 является некорректной прямолинейной экстраполяцией эмпирических данных в область не встречающихся в архейских породах очень высоких значений $\Delta^{33}S$ и $\delta^{34}S$.
13. В рамках гипотезы «молодого солнца», спектр которого был сдвинут по сравнению с современным в коротковолновую область, не находит объяснения относительно низкая амплитуда архейских аномалий ^{33}S по сравнению с ранним палеопротерозоем (~2500-2400 млн лет), когда солнце уже несколько «состарилось».
14. В главе 4 описаны проведенные Автором эксперименты по образованию H_2O_2 в процессах фотолиза H_2O при отсутствии молекулярного кислорода и сопровождающее этот процесс масс-независимое фракционирование изотопов кислорода. **Возможность генерирования H_2O_2 в архейской бескислородной атмосфере можно считать доказанной. Однако возможность и реализация этой возможности – не одно и то же.** Т.А Веливецкая явно увлекается, когда пишет (стр. 174), что кто-то «определил» достаточно высокую скорость продуцирования H_2O_2 в архейской атмосфере для возникновения кислородной атмосферы. Это модельные расчеты, различающиеся у разных авторов на несколько порядков и в диссертации не верифицируются. Чтобы доказать если не реальность, то по крайней мере высокую вероятность появления на Земле кислорода из пероксида водорода, накопленного в ледниках во время глобальных ранне-докембрийских оледенений, в разделе 4.4. Т.А Веливецкая касается историко-геологических данных о ранне-докембрийских оледенениях. Но здесь определенности еще меньше. Достаточно сказать, что гипотеза «Snowball earth», согласно которой ледники во время докембрийских оледенений полностью покрывали землю, уже не пользуется популярностью. Более 20 лет она была выдвинута для ранне-вендского оледенения на основе палеомагнитных данных, которые в дальнейшем были дезавуированы. В архее палеомагнитка еще менее надежна. К тому же существует неплохо обоснованная гипотеза, согласно которой не ледники, а магнитный полюс располагался вблизи экватора (Шацило и др.. Физика Земли, 2019, № 6, с. 34–58).
15. Глава 5 посвящена результатам изучения геохимии изотопов серы в архейских породах Карельского кратона и Шарыжалгайский выступа фундамента Сибирского кратона. Автором проделана огромная работа: в таблицах содержится около сотни прецизионных

мультиизотопных анализов. К сожалению, качество этой работы снижено из-за неясных и противоречивых геологических описаний, которые подчас плохо увязаны с изотопными данными. Остановимся на некоторых моментах.

16. На стр. 189 указывается, что на рудопроявлении Лекса присутствуют «*две основные ассоциации дометаморфического осадочного сульфида: сингенетическая и диагенетическая. Сингенетическая ассоциация представляет собой глобулярные агрегаты и оолитовые стяжения – конкреции округлой формы с ясно выраженной концентрической зональностью. Диагенетическая ассоциация представлена пиритом фрамбоидальным, микросферическим и идиоморфными микрокристаллами...*». Возникает вопрос: какой смысл вкладывается в эти термины. Сульфидные конкреции не могут осадочными – они все диагенетические. Их зональность связана с неравномерным подтоком диагенетических растворов, чего не может быть в водной толще, которая интенсивно перемешивается. Возраст диагенетических конкреций может практически не отличаться от возраста осадконакопления, почему геологи, по видимому, и называют их синседиментационными. Однако с точки зрения геохимии седиментация и диагенез, который литологи называют «вторым рождением породы» - совершенно разные процессы.
17. Далее ситуация еще более запутывается. Коль скоро выделены различные ассоциации сульфидов, читатель ожидает, что к этим ассоциациям будут как-то привязаны изотопные данные, однако в обсуждении и таблице 5.1 фигурируют совершенно другие характеристики образцов: «полумассивные (густовкрапленные) сульфиды, Параллельно-слоистая массивная и полумассивная колчеданная руда, тонкая жила массивного Ру в полумассивном Ру, идиоморфный кристалл» и т.д. Это метаморфические образования - какое отношение они имеют к конкрециям и фрамбоидам. Каким образом метаморфические идиоморфные кристаллы могут «обрастать» диагенетическую конкрецию – это образования совершенно разных стадий преобразования породы. Минеральный состав других рудопроявлений, рассмотренных в диссертации, существенно отличается от Лексы. В некоторых присутствуют сфалерит, халькопирит, галенит, арсенопирит – минералы не характерные для диагенеза. Значит ли это, что месторождения имеют различный генезис?
18. Основной вывод о наличии в сульфидной минерализации Карельской гранит-зеленокаменной области серы фотохимического происхождения, поступавшей из атмосферы в океан и подвергавшейся в бактериальной сульфат-редукции, представляется достаточно обоснованным. Менее убедительно выглядит объяснение различного знака величины $\Delta^{33}\text{S}$ в конкреции ($\Delta^{33}\text{S} < 0\text{‰}$) и в идиоморфных кристаллах, которые ее обрастают ($\Delta^{33}\text{S} > 0\text{‰}$). Опираясь на экспериментальные данные, источник серы в конкреции Автор связывает с сульфатом, а в кристаллах – с элементарной серой, образующимися одновременно в ходе фотохимических реакций. Формально такое объяснение имеет право на существование. Но каким образом сульфаты и элементарная сера дифференцируются в осадочном процессе? В этой связи интересно было бы обсудить идею (Maupard et al. / Chemical Geology 362 (2013) 74–81), согласно которой восстановление фотохимических сульфатов происходило как в океанах, так и на континентах, а элементарной серы – только в океанах.
19. В разделе 5.1.2 рассматриваются мультиизотопные характеристики серы раннепротерозойских Мончегорская и Мончетундровская базит-гипербазитовых расслоенных интрузий Кольского полуострова. В них обнаружены сравнительно небольшие отрицательные аномалии $\Delta^{33}\text{S}$, которые Автор связывает с ассимиляцией базитовой магмой вмещающих метаосадочных гранулитов. Этот вывод не вызывает возражений. Однако у читателя, который только что ознакомился с разделом 5.1.1. (см. предыдущее замечание), где описаны и отрицательные и положительные аномалии $\Delta^{33}\text{S}$, не может не возникнуть вопрос: почему в кольских гранулитах нет положительной

мультиизотопных анализов. К сожалению, качество этой работы снижено из-за неясных и противоречивых геологических описаний, которые подчас плохо увязаны с изотопными данными. Остановимся на некоторых моментах.

16. На стр. 189 указывается, что на рудопроявлении Лекса присутствуют «*две основные ассоциации дометаморфического осадочного сульфида: сингенетическая и диагенетическая. Сингенетическая ассоциация представляет собой глобулярные агрегаты и оолитовые стяжения – конкреции округлой формы с ясно выраженной концентрической зональностью. Диагенетическая ассоциация представлена пиритом фрамбоидальным, микросферическим и идиоморфными микрокристаллами...*». Возникает вопрос: какой смысл вкладывается в эти термины. Сульфидные конкреции не могут осадочными – они все диагенетические. Их зональность связана с неравномерным подтоком диагенетических растворов, чего не может быть в водной толще, которая интенсивно перемешивается. Возраст диагенетических конкреций может практически не отличаться от возраста осадконакопления, почему геологи, по-видимому, и называют их синседиментационными. Однако с точки зрения геохимии седиментация и диагенез, который литологи называют «вторым рождением породы» - совершенно разные процессы.
17. Далее ситуация еще более запутывается. Коль скоро выделены различные ассоциации сульфидов, читатель ожидает, что к этим ассоциациям будут как-то привязаны изотопные данные, однако в обсуждении и таблице 5.1 фигурируют совершенно другие характеристики образцов: «полумассивные (густовкрапленные) сульфиды, Параллельно-слоистая массивная и полумассивная колчеданная руда, тонкая жила массивного Ру в полумассивном Ру, идиоморфный кристалл» и т.д. Это метаморфические образования - какое отношение они имеют к конкрециям и фрамбоидам. Каким образом метаморфические идиоморфные кристаллы могут «обрастать» диагенетическую конкрецию – это образования совершенно разных стадий преобразования породы. Минеральный состав других рудопроявлений, рассмотренных в диссертации, существенно отличается от Лексы. В некоторых присутствуют сфалерит, халькопирит, галенит, арсенопирит – минералы не характерные для диагенеза. Значит ли это, что месторождения имеют различный генезис?
18. Основной вывод о наличии в сульфидной минерализации Карельской гранит-зеленокаменной области серы фотохимического происхождения, поступавшей из атмосферы в океан и подвергавшейся в бактериальной сульфат-редукции, представляется достаточно обоснованным. Менее убедительно выглядит объяснение различного знака величины $\Delta^{33}\text{S}$ в конкреции ($\Delta^{33}\text{S} < 0\text{‰}$) и в идиоморфных кристаллах, которые ее обрастают ($\Delta^{33}\text{S} > 0\text{‰}$). Опираясь на экспериментальные данные, источник серы в конкреции Автор связывает с сульфатом, а в кристаллах – с элементарной серой, образующимися одновременно в ходе фотохимических реакций. Формально такое объяснение имеет право на существование. Но каким образом сульфаты и элементарная сера дифференцируются в осадочном процессе? В этой связи интересно было бы обсудить идею (Maupard et al. / Chemical Geology 362 (2013) 74–81), согласно которой восстановление фотохимических сульфатов происходило как в океанах, так и на континентах, а элементарной серы – только в океанах.
19. В разделе 5.1.2 рассматриваются мультиизотопные характеристики серы раннепротерозойских Мончегорская и Мончетундровская базит-гипербазитовых расслоенных интрузий Кольского полуострова. В них обнаружены сравнительно небольшие отрицательные аномалии $\Delta^{33}\text{S}$, которые Автор связывает с ассимиляцией базитовой магмой вмещающих метаосадочных гранулитов. Этот вывод не вызывает возражений. Однако у читателя, который только что ознакомился с разделом 5.1.1. (см. предыдущее замечание), где описаны и отрицательные и положительные аномалии $\Delta^{33}\text{S}$, не может не возникнуть вопрос: почему в кольских гранулитах нет положительной

аномалии? Куда делась фотолитическая элементарная сера, с которой они связываются?

20. Еще один раннедокембрийский объект - Шарыжалгайский выступ фундамента Сибирского кратона рассмотрен в разделе 5.2. В отличие от базит-гипербазитовых расслоенных интрузий Кольского полуострова, в архейских породах Шарыжалгайского выступа резко преобладают сульфиды с положительными значениями $\Delta^{33}\text{S}$ (рис. 5.12). Похоже, на эту часть Российской Федерации в архее падала в основном элементарная сера. Хорошо бы узнать почему.

В заключение хотел бы отметить, что я прочел диссертацию с большим интересом и узнал для себя много нового. Этим и объясняется большое количество замечаний, которые не меняют общей высокой оценки рецензируемой работы, которая отвечает всем требованиям ВАКа, предъявляемым к докторским диссертациям. Т.А. Веливецкая, несомненно, заслуживает присуждения искомой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Заведующий лабораторией геохимии изотопов и геохронологии
ФГБУН Геологический институт РАН
Доктор геол-мин. наук

Б.Г. Покровский

Федеральное государственное учреждение науки Геологический институт Российской академии наук (ГИН РАН). Москва, 119017, Пыжевский пер., д. 7. Стр. 1.
Телефоны: 8 4959519457 (рабочий); 8 9067278604 (мобильный)
e-mail: pokrov@ginras.ru

