

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н. В.Б.Полякова на диссертацию Веливецкой Татьяны Алексеевны "Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли", представленную к защите на соискание учёной степени доктора геолого-минералогических наук.

Диссертация Татьяны Алексеевны Веливецкой посвящена исследованию масс-независимых изотопных эффектов, относительно новому разделу геохимии стабильных изотопов. Интенсивные геохимические исследования масс-независимых изотопных эффектов как следствия фракционирования стабильных изотопов начались с пионерской работы Тимменса и Хейденрейха III (Thiemens, Heidenreich III, 1983), в которой был обнаружен масс-независимый изотопный эффект при образовании озона в электрическом разряде. Диссертация Т.А. Веливецкой посвящена двум нерешённым проблемам геохимии масс-независимых эффектов – масс-независимому фракционированию изотопов серы в архее и масс-независимому фракционированию изотопов кислорода при образовании пероксида водорода H_2O_2 в бескислородной атмосфере. Решение этих проблем является необходимым этапом для понимания формирования атмосферы ранней Земли и её последующей оксигенации. Необходимым условием для осуществления этой задачи и проведения соответствующих экспериментальных исследований явилось создание высокоточного масс-спектрометрического метода измерения изотопного состава серы ($\delta^{33}S$, $\delta^{34}S$ и $\delta^{36}S$), что имеет самостоятельное значение. Актуальность и новизна диссертационной работы Т.А. Веливецкой не вызывают сомнений.

Диссертация Т.А.Веливецкой состоит из введения, пяти глав, заключения, содержит 72 рисунка и 19 таблиц. Список литературы включает 479 наименований. Общий объём диссертации – 280 стр. Диссертант является автором 22 статей по теме диссертации, опубликованных в рецензируемых журналах, среди которых значительную часть составляют издания, относящиеся к первому и второму квартилям по рейтингу WOS. В статьях опубликован основной материал, представленный в диссертации.

Во введении обосновываются актуальность диссертационной работы, её научная и практическая значимость, новизна и достоверность полученных результатов; формулируются цели и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, подчеркивается непосредственный вклад автора. Здесь же представлены сведения об апробации диссертационной работы на престижных отечественных и международных научных форумах, публикациях по материалу диссертации, показано соответствие диссертационной работы паспорту научной специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Введение содержит все необходимые сведения о диссертационной работе, которые должны быть представлены в этом разделе.

Первая глава диссертации представляет обзор научной литературы по теме диссертации. Её можно разделить на две неравные по объёму части. В первой части на нескольких страницах изложен ряд исторических фактов и сформулированы понятия масс-зависимых и масс-независимых изотопных эффектах. В этой части, которая носит скорее ознакомительный характер диссертант допустил ряд ошибок и неточностей. Их подавляющее приходится на стр. 15. Так, например, на этой странице диссертант заключает: *"Равновесным называют такое перераспределение изотопов между двумя или более компонентами обратимых химических реакций, в результате которого достигается состояние изотопного равновесия в системе. Кинетическое фракционирование ассоциируют с необратимыми или односторонними процессами, в которых не происходит реакций изотопного обмена и, следовательно, не может быть достигнуто обменное изотопное равновесие"*. То есть, представленные диссертантом

формулировки предполагают связь изотопного фракционирования только с химическими реакциями, что не всегда так. Изотопное фракционирование может наблюдаться, например, в процессах фазовых переходов, диффузии и т.п. На этой же странице указано: "*Теоретические основы фракционирования изотопов впервые были представлены в работах (Urey, 1947; Bigeleisen, Mayer, 1947; Bigeleisen, 1965)*". Это утверждение было бы справедливо без слова "впервые". Вопросы фракционирования изотопов изучали задолго до этих работ, причём интенсивные исследования велись по фракционированию изотопов водорода между жидкой водой и её паром. С точки зрения теории разделения изотопов приведу работу Юри и Грейфа, опубликованную в 1935 г. (Urey H.C., Greiff L.J. (1935) *Isotopic exchange equilibria*//J. Amer. Chem. Soc. V. 57. P. 321–332). Многочисленные ссылки на ранние изотопные работы можно найти, например, в книге Бродский А.И. *Химия изотопов* М.: Наука. 1957. 645 с. На этой же злополучной 15 странице диссертант указывает конкретные значения для параметра λ , характеризующего зависимость кинетических и равновесных коэффициентов фракционирования изотопов от массы. Для равновесных эффектов λ представлено как отношение сумм обратных масс основного и замещающих изотопов. Однако это выражение для λ представляет собой лишь высокотемпературный предел и, вообще говоря, зависит от температуры. Для кинетических процессов невозможно дать общее выражение, т.к. это выражение будет зависеть от приведенной массы вдоль координаты реакции, которая различная для разных реакций. (Меландер Л. и Сондерс У. (1983) *Скорости реакций изотопных молекул*. М.: Мир. 344 с.). В диссертации приведено выражение λ для специального случая диффузии. Несмотря на указанные шероховатости, в этой части главы приведены необходимые сведения для понимания различий между масс-независимыми и масс-зависимыми изотопными эффектами. Основная часть первой главы посвящена работам по исследованию масс-независимых изотопных эффектов серы и кислорода, что и составляет основной предмет диссертационной работы. Эта часть написана на высочайшем научном уровне. Диссертант показал блестящее знание научной литературы и продемонстрировал искусство анализа научных исследований. Сформулированные в конце главы задачи исследования непосредственно связаны с нерешёнными вопросами химии и геохимии масс-независимых изотопных эффектов и призваны пролить свет на спорные вопросы природы масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в архейских и раннепротерозойских образцах и тем самым расширить наши знания о восстановленной атмосфере на ранних стадиях истории Земли. Нерешённым методическим вопросам измерения изотопного состава для всей плеяды изотопов серы в этой главе уделено лишь минимальное внимание.

Этот "недостаток" с лихвой устраняется в начале второй главы, где диссертант рассматривает основные проблемы высокоточных измерений изотопного состава серы. Диссертант раскрывает недостатки существующих масс-спектрометрических "in situ" методов измерения изотопного состава серы в сульфидах с использованием лазерной абляции и фторирования. В диссертации убедительно показано, что совместное использование фемтосекундного лазера при абляции сульфидов в потоке гелия, проточного метода фторирования сульфидного аэрозоля, криогенной очистки SF₆ с использованием проточных терморегулируемых ловушек и интерфейса, позволяющего в условиях высокого вакуума вводить в источник ионов нанобразцы SF₆ коротким импульсом, в сочетании с многоколлекторным масс-спектрометром обеспечивает необходимую точность при измерении изотопного состава серы для всей её плеяды изотопов. Это доказывает первое защищаемое положение, суть которого как раз и заключается в разработке метода высокоточных измерений изотопного состава серы в

сульфидах. При разработке методики Т.А. Веливецкая показала себя талантливым экспериментатором. Разработанный и внедрённый метод масс-спектрометрических измерений, который опережает зарубежные аналоги, что редко встречается в наши дни, является необходимым инструментом для решения поставленных геохимических задач. Оставшаяся часть второй главы посвящена изложению методики измерения изотопного состава кислорода ($\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$). К сожалению, я не обнаружил сведений о патентовании. Это в первую очередь касается интерфейса для ввода нанообразцов SF_6 , что и является моим замечанием к главе 2.

Третья глава диссертации Т.А. Веливецкой посвящена масс-независимым эффектам при фотолизе SO_2 . Она является центральной не только по своему расположению в тексте диссертации, но и по её смыслу. Наибольший объём экспериментальных исследований представлен именно в этой главе, которая непосредственно сопряжена со вторым защищаемым положением. В этой главе экспериментально показано возникновение масс-независимого изотопного фракционирования в процессе облучения молекул SO_2 в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне длин волн (частот, энергий). Исследовано влияние длины волны SO_2 УФИ, температуры и давления газа SO_2 на масс-независимые изотопные эффекты. Изотопные эффекты измерялись в элементарной сере, образующейся после фотолиза SO_2 .

Диссертант полагает, что возникновение масс-независимого фракционирования изотопов серы полностью определяется явлением самоэкранирования, которое заключается в преимущественном ослаблении интенсивности УФ излучения, на частотах поглощения излучения $^{32}\text{SO}_2$, по сравнению с ослаблением интенсивности на частотах поглощения излучения редкими изотопологами SO_2 . Следствием этого является обогащение SO (а значит и элементарной серы) при поглощении УФ излучения редкими изотопами серы. Особое внимание было уделено влиянию длины волны на величину и характер масс-независимых изотопных эффектов. Экспериментально доказано, что корреляционные зависимости $\Delta^{33}\text{S} - \delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} - \Delta^{33}\text{S}$ различны для УФ облучения с длинами волн <200 нм и более >200 нм. При этом в УФ облучение в каждом из указанных диапазонов в отдельности не обеспечивает согласие указанных экспериментальных корреляционных зависимостей с аналогичными зависимостями, наблюдаемыми в сульфидах в архейских отложениях. Но удалось экспериментально доказать, что суперпозиция УФ излучения из обоих указанных диапазонов позволяет получить корреляционные зависимости, аналогичные тем, что имеют место в архейских отложениях. Этот вывод представляется крайне важным, поскольку он позволяет связать наблюдаемые в архейских отложениях масс-независимые эффекты с фотохимическими процессами, имевшими место в восстановленной архейской атмосфере. Кроме того, диссертант справедливо отмечает, что полученные результаты свидетельствуют о наличии в спектре излучения молодого Солнца УФ компоненты с длинами волн менее 200 нм. В современном солнечном спектре такая компонента отсутствует. При этом диссертант справедливо указывает на то, что в спектрах молодых звёзд солнечного типа такая компонента присутствует. Таким образом, представленные данные позволяют считать второе защищаемое положение доказанным. Вместе с тем я считаю, что диссертант не до конца использовал возможности анализа полученных им изотопных данных. Прежде всего, необходимо отметить, давление а значит и плотность колонки молекул в экспериментах, представленных в диссертации изменяется примерно в 1000 раз. А распространённость (по числу атомов) изотопа ^{34}S только в ≈ 22.1 раза ниже, чем распространённость ^{32}S . Поэтому, если диссертант предполагает, что при низких давлениях происходит существенное ослабление УФ излучения на частотах поглощения

$^{32}\text{SO}_2$, то необходимо учитывать, что при высоких давлениях будет проходить исчерпывание УФ излучения на частотах поглощения $^{34}\text{SO}_2$. С другой стороны, при низких давлениях можно ожидать, следуя предположениям автора диссертации, что сколь-либо существенного изменения излучения на частотах поглощения ^{33}S и ^{36}S не происходит. Но тогда, рассматривая фракционирование ^{36}S относительно ^{33}S (или наоборот $^{33}\text{S}/^{36}\text{S}$), можно рассчитать величину масс-зависимого фракционирования в проведенных экспериментах, а после этого оценить масс-независимую компоненту. Такая перспектива представляется весьма заманчивой в свете верификации предположения, согласно которому причиной наблюдаемых изотопных эффектов является самоэкранирование. Ещё одно замечание носит терминологический характер. Указанное выше различие изотопных эффектов диссертант объясняет тем, что при УФ облучении в высокоэнергетической части спектра происходит прямая диссоциация, а при облучении с ($\lambda > 200$ нм) фотолиз SO_2 обязан преддиссоциации. Правильно описывая явление преддиссоциации, диссертант называет его "преддиссоциацией". Это прямая калька с английского термина predissociation. "Порывшись" в Интернете, я с изумлением обнаружил ползучую оккупацию отечественной научной литературы "преддиссоциацией". То же самое можно сказать о термине "репульсивное состояние", который также используется в диссертации вместо русскоязычного "отталкивательное состояние".

Четвёртая глава диссертации посвящена экспериментальному доказательству возможности образования пероксида водорода в бескислородной газофазной среде и изучению фракционирования изотопов кислорода в этом процессе. Это исследование непосредственно связано с высказанной ранее гипотезой (Liang et al., 2006) о начальной оксигенации земной атмосферы, не связанной с фотосинтезом. По этой гипотезе в верхних слоях архейской атмосферы в восстановительных условиях за счёт фотолиза паров воды, образовывался пероксид водорода H_2O_2 , который в период оледенений конденсировался и накапливался в замороженном состоянии в ледяном покрове Земли. В период потеплений, он высвобождался при таянии ледников и диссоциировал на H_2O и O_2 , являясь тем самым источником кислорода в архейской атмосфере Земли. Ключевой аспект этой гипотезы, связанной с возможностью образования и стабилизации H_2O_2 в бескислородной атмосфере явился предметом экспериментального исследования диссертанта. В предыдущих работах было установлено, что пероксид водорода действительно образуется в процессе фотолиза паров воды, но для его стабилизации необходимы очень низкие ($< -180^\circ\text{C}$) температуры, причём при образовании H_2O_2 наблюдался кислородный масс-независимый изотопный эффект (см. например, Savarino and Thieme, 1999). Проведенные диссертантом эксперименты по образованию пероксида водорода в электрическом разряде и в результате фотолиза паров воды в присутствии ряда газов: молекулярный кислород, диоксид углерода, метан, аргон, показали, что пероксид водорода может быть образован и стабилизирован при нормальных условиях. При этом наблюдался масс-независимый изотопный эффект. Коренным отличием представленных в диссертации экспериментов от опубликованных ранее явилось присутствие паров воды, что позволяло осуществить реакцию рекомбинации OH радикалов по реакции: $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow [\text{HOOH}]^* + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$, где M – третье тело (например, молекула воды). Было также показано, что величина масс-независимого изотопного эффекта $\Delta^{17}\text{O}$ не зависит ни от типа электрического разряда в газе, ни от метода разложения воды (фотолиз, электрический разряд). Наблюдаемый масс-независимый изотопный эффект был интерпретирован как ядерно-спиновый изотопный эффект. Присутствие кислородсодержащих газов оказывает некоторое влияние на наблюдаемые изотопные эффекты. Для присутствия молекулярного кислорода были сделаны как

экспериментальные, так и теоретические оценки путём моделирования с использованием программы KINTECUS. Было показано, что для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ влияние на наблюдаемый масс-независимый изотопный эффект оказывает образование озона. В системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ответственным за изменение величины масс независимого фракционирования является реакция $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$.

Эксперименты, описанные в четвёртой главе, доказывают третье защищаемое положение, которое включает, в частности, утверждение о том, что масс-независимое фракционирование изотопов кислорода при образовании пероксида водорода обусловлено ядерно-спиновым изотопным эффектом. В этой связи хотелось бы подчеркнуть, что наиболее убедительным доказательством такой природы масс-независимого фракционирования изотопов кислорода явилось бы обнаружение влияния магнитного поля на масс-независимое фракционирование. Я также хотел бы подчеркнуть, что описание компьютерного моделирования вызывает ряд вопросов. Входные данные достаточны для того, чтобы оценить образование того или иного количества озона, но недостаточны для характеристики его изотопного состава, поскольку отсутствуют константы изотопных реакций. Кроме того, ряд реакций не рассматривается. В частности, обменные реакции: $^{17}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O} = ^{16}\text{O}_2 + ^{17}\text{O}$; $^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O} = ^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}$; $^{17}\text{O}^{18}\text{O} + ^{18}\text{O} = ^{18}\text{O}_2 + ^{17}\text{O}$; $^{17}\text{O}^{18}\text{O} + ^{17}\text{O} = ^{17}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}$; а также аналогичные обменные реакции с озоном и атомарным кислородом не учитываются при моделировании. Все эти реакции являются двухчастичными и при достаточно низких давлениях идут значительно быстрее трёхчастичных реакций образования озона $\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} = \text{O}_3 + \text{M}$. Это часто сводит на нет возможный масс-независимый изотопный эффект образования озона. Мне также показалось неясным объяснение природы ядерно-спинового изотопного эффекта, требующего обязательного наличия внешнего слабого магнитного поля. В этом плане можно порекомендовать книгу А.Л. Бучаченко (Новая изотопия в химии и биохимии. Москва, Наука, 2007 г., 190 с.).

В пятой главе изложены результаты измерений изотопного состава серы ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$) в сульфидах из архейских пород Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы. Были обнаружены масс-независимые изотопные эффекты $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в исследуемых образцах сульфидов. Уже это, с учётом предшествующих обнаружений масс-независимых изотопных эффектов серы на других континентах позволяет рассматривать масс-независимое фракционирование изотопов серы в архее как планетарное явление, что хорошо согласуется с представлениями о происхождении масс-независимой изотопной метки при фотолизе атмосферного SO_2 под воздействием солнечного УФ излучения. Диссертантом предпринята попытка дать непротиворечивое объяснение наблюдаемым конкретным фактам. Следует признать, что привлечение представлений о том, что масс-независимые изотопные эффекты в сульфидах являются результатом вовлечения в архейский геохимический цикл серы её фотолитической компоненты позволяет объяснить наблюдаемые особенности проявления масс-независимых изотопных эффектов непротиворечивым образом. В частности, их отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ интерпретируются как признак образования сульфидов в результате бактериальной сульфатредукции, что подкрепляется отрицательными значениями $\delta^{34}\text{S}$. Вывод об участии архейской биоты в формировании сульфидов архейских пород, который раньше ставился под сомнение, нашёл своё подтверждение в свете полученных данных. Положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ интерпретируются как проявление метки, изотопного состава элементарной серы, полученной при фотолизе SO_2 . В природных образцах обнаружены корреляции между $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$, аналогичные тем, которые наблюдали в эксперименте. Материал, изложенный в пятой главе, служит

обоснованием для формулировки четвертого защищаемого положения, которое можно считать доказанным. В качестве замечания к этой главе я хотел бы отметить, что в ней не сказано, какие величины параметра λ (см. формулу 1.2 в диссертации) приняты для масс-зависимых кинетических изотопных эффектов (например, бактериальной сульфатредукции), ведь именно они служат нулевым значением при оценке масс-независимой составляющей.

В заклучении диссертант подводит краткие итоги диссертационной работы.

В целом диссертационная работа Т.А. Веливецкой является комплексным исследованием сочетающем проведение экспериментальных работ с изучением природных образцов. Диссертация посвящена решению масштабных проблем эволюции нашей планеты. В качестве инструмента к решению этих проблем, она использует новую малоизученную область современной геохимии стабильных изотопов – масс-независимые изотопные эффекты серы и кислорода. При этом изучение собственно масс-независимых изотопных эффектов Т.А. Веливецкая тесно увязывает с нерешёнными геохимическими проблемами. Высокое мастерство экспериментатора позволило ей решить задачи, которые оказались не под силу другим исследователям. Здесь прежде всего хотелось бы отметить разработку высокоточного метода измерений изотопного состава для всей плеяды изотопов серы. Этот метод превосходит по точности имеющиеся зарубежные аналоги. Именно использование этого метода заложило основу для успешного экспериментального изучения масс-независимого фракционирования изотопов серы при фотоллизе SO_2 . Вывод о ведущей роли атмосферных фотохимических процессов для архейского цикла серы, экспериментальное доказательство того, что особенности наблюдаемого масс-независимого фракционирования изотопов серы в сульфидах архейских и раннепротерозойских отложений обусловлены присутствием в то время в солнечном спектре жёсткого УФ излучения с длиной волны менее 200 нм являются фундаментальными результатами, которые несомненно войдут в канву наших представлений о геохимических обстановках на ранней Земле. Лабораторные исследования кислородных масс-независимых изотопных эффектов дают направление исследований для тестирования гипотезы абиогенной природы начала оксигенации атмосферы Земли. Диссертация Т.А. Веливецкой закладывает основу для новой отрасли геохимии стабильных изотопов: использования масс-независимых изотопных эффектов в атмосферных фотохимических процессах для реконструкции геохимических обстановок на ранней Земле. Диссертация по моему мнению удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, её автор – Веливецкая Татьяна Алексеевна – заслуживает присуждения искомой степени доктора геолого-минералогических наук.

Автореферат диссертации адекватно отражает её содержание.

И.о. главного научного сотрудника ГЕОХИ РАН,
доктор химических наук

В.Б.Поляков



Полякова Виктория Борисовна
Чижикова
Заведующий лабораторией ГЕОХИ РАН