

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу **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

Диссертация, представленная Т.А. Веливецкой на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук, посвящена разностороннему изучению процессов масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода, протекавших в архейской атмосфере. Эти процессы оставили след в изотопных параметрах соединений серы – элемента, играющего одну из главных ролей в формировании рудных месторождений. Данный момент в значительной степени определяет актуальность работы. Результаты, представленные в диссертации, представляют большой интерес для специалистов, занимающихся не только общими вопросами изотопной геохимии, но и процессами рудообразования, а также экспериментальным изучением механизмов и величин масс-независимого изотопного фракционирования. Необходимо отметить, что в диссертационной работе автор демонстрирует не только новые результаты в области эксперимента с газовой фазой, но и развитие методических подходов к изотопному анализу серы и кислорода в продуктах эксперимента и природных объектах. Таким образом, диссертация Татьяны Алексеевны Веливецкой является законченным объемным исследованием и вносит большой вклад в современные геохимические знания.

В основе работы лежат результаты, изложенные в 22 статьях, опубликованных в высокорейтинговых Российских и международных журналах. Кроме того, результаты докладывались автором на многочисленных конференциях и симпозиумах.

Достоинством всех опубликованных работ Татьяны Алексеевны является тщательность в методических подходах, которая позволяет получать результаты мирового уровня. Вторым выигрышным моментом диссертации является основательная экспериментальная база, созданная автором с коллегами. В этом смысле работа может быть охарактеризована как эталонная, поскольку теоретические построения и природные наблюдения выстроены на надежном экспериментальном фундаменте. Стоит отметить новизну и оригинальность экспериментальных подходов, высокое качество изотопных данных, тщательность в интерпретации полученных результатов.

Работа состоит из 5 глав, введения и заключения, ее общий объём - 280 страниц, содержащих кроме текста 19 таблиц, 72 иллюстрации и список литературы из 479 наименований.

Во введении формулируются цели и задачи работы, ее актуальность, новизна и практическая значимость, защищаемые положения, то есть присутствуют все необходимые разделы. Здесь кратко и ясно сформулирована основная интрига работы, откуда вытекают цель и задачи исследования, формулировка которых также является четкой и ясной.

Глава 1 представляет собой обзор литературы по масс-независимому фракционированию изотопов серы и кислорода в природных процессах. Автор описывает основные аспекты, касающиеся масс-независимого фракционирования данных элементов в древней атмосфере Земли. Обзор в меру краток и хорошо структурирован. В обзоре Автор рассматривает эволюцию взглядов на причины возникновения масс-независимых эффектов, проводит обзор имеющихся экспериментальных работ, посвященных воспроизведению масс-независимых эффектов серы и кислорода в фотохимических реакциях и обобщает имеющиеся данные и представления. Современная и более ранняя литература по предмету анализируется в полной мере, однако некоторые работы Автором диссертации упущены. Например, в диссертации не упоминается 86-й выпуск *Review in Mineralogy and Geochemistry*, вышедший в начале 2021 года, полностью посвященный масс-независимым эффектам в изотопной системе кислорода.

В тексте присутствуют мелкие стилистические ошибки и досадные опечатки, на которых нет смысла останавливаться. Однако на стр. 17 присутствует фрагмент текста, вызывающий возражение: *«Для большинства земных образцов полученные корреляционные зависимости $\delta^{33}S-\delta^{34}S$ и $\delta^{36}S-\delta^{34}S$ хорошо согласуются с теоретически предсказанным характером фракционирования (рисунок 1.1), что отражает формирование изотопного состава в термодинамически равновесных условиях изотопного обмена (Johnston et al., 2007)»*. По-видимому, автор имеет в виду линии земного масс-зависимого изотопного фракционирования, на которых должны находиться составы, сформированные не только в «термодинамически равновесных условиях изотопного обмена», но и в процессах, сопровождаемых кинетическими эффектами, которые также являются масс-зависимыми. Иными словами, принадлежность конкретного состава линии масс-зависимого фракционирования не свидетельствует о том, что данный состав был сформирован в условиях термодинамического равновесия.

Еще одно замечание возникает при сопоставлении содержания данной главы и ее названия, в котором стоило указать, что рассматриваются, в основном, масс-независимые эффекты в атмосфере Земли, поскольку, кроме упоминания работы Клэйтона с соавторами

1973 года, целый блок более поздней литературы о масс-независимом фракционировании изотопов кислорода и серы в обзоре опущен. Не совсем удачно и само название главы:

«МАСС-НЕЗАВИСИМОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ: ИСТОЧНИКИ И ПРОЦЕССЫ»

Фракционирование – это и есть процесс, и не совсем понятно, как у процесса могут быть источники. Возможно, что лучше было бы в названии написать нечто вроде: механизмы, причины и т.д.

Глава 2 является методической. Создание новых уникальных методик - традиционно сильное направление лаборатории, которую представляет диссертант. Многие технические находки выглядят впечатляюще, нет сомнений, что они позволяют существенно повысить надежность изотопного анализа, в том числе, малораспространенных изотопов серы и кислорода. Например, делитель газовых потоков с нулевым «мертвым» объемом, который позволил сочетать достоинства двух измерительных режимов: on-line пробоподготовку в режиме постоянного потока гелия и масс-спектрометрические измерения в статическом режиме. Данное устройство позволило резко улучшить качество анализа малораспространенных изотопов серы в газовой фазе, представленной SF₆.

Автором показано преимущество локального метода изотопного анализа серы с применением фемтосекундного лазера перед SIMS, что не является неожиданностью, поскольку в методе SIMS огромное значение имеют матричные эффекты. При испарении образца фемтосекундным лазером происходит количественная экстракция материала без эффектов плавления кратера, кроме того, матричные эффекты вполне ожидаемо нивелируются при последующей многоступенчатой очистке газа. Тем не менее, в работе уделено внимание и оценке матричных эффектов, а также тщательно проверены другие источники ошибок, обычно сопровождающих методы локального анализа. Все описанные методы и подходы, безусловно, находятся на самом высоком уровне.

Замечания к этой главе, тем не менее, нашлись.

1) На странице 69 указано, что лишь 20 % абляционного материала успешно фторируется в проточном реакторе, и эта оценка потребовала увеличения размеров кратера при изучении сульфидных минералов до 80 мкм в диаметре и 40 мкм в глубину. В тексте данной главы не обсуждается, насколько вероятно фракционирование изотопов серы в процессе неполного фторирования. Это весьма важный момент, поскольку большая часть (80 %) испаренного материала остается за пределами изотопного анализа. Например, при неполном фторировании силикатов (при выходе кислорода менее 95 %) искажение величины изотопного отношения ¹⁸O/¹⁶O становится заметным на уровне точности метода лазерного фторирования. Именно поэтому при использовании систем лазерного фторирования применяют жесткий, часто визуальный, контроль за полнотой протекания реакции разложения

минерала. Каким образом проверялось и учитывалось влияние данного фактора в методе, описанном в диссертации? На той же странице Автор указывает, что «...основные источники ошибок ... могут быть ассоциированы с неизбежным фракционированием изотопов при криогенной и хроматографической очистке SF₆», но ничего не пишет о полноте протекания реакции фторирования как о возможном источнике ошибок.

2) На странице 77 обсуждаются вопросы стандартизации измерений $\delta^{17}\text{O}$. В диссертации указывается, что изотопные характеристики рабочего газа O₂ были рассчитаны исходя из предположения, что составы двух стандартов - граната UWG и кварца NBS 28 лежат на линии земного фракционирования с наклоном 0.526. Странно, почему выбрано именно значение 0.526, а не 0.528, которое в последнее время используется чаще всего. Но суть замечания не в этом. Для указанных стандартов были опубликованы калибровки, проведенные методом прямого сравнения с международными водными стандартами VSLAP и VSMOW (Tanaka, Nakamura RCM-2013(27):285-297; Wostbrock et al. Chem Geol-2020(533):119432). Опубликованные величины $\Delta^{17}\text{O}$ для UWG составили -0.078‰ (Tanaka, Nakamura, 2013) и -0.071‰ (Wostbrock et al., 2020), для NBS 28: -0.063‰ (Tanaka, Nakamura, 2013) и -0.059‰ (Wostbrock et al., 2020). Ссылок ни на одну из этих работ в диссертации нет, хотя одна из работ вышла в 2020-м, а другая - в 2013 году. Наконец, весьма удачным было бы применение третьего силикатного стандарта - оливина Сан Карлос, в котором величина $\Delta^{17}\text{O}$ была определена в разных лабораториях (Sharp et al., 2016, Pack et al., 2016, Tanaka, Nakamura, 2013) и который традиционно используется в качестве внутреннего стандарта при лазерном фторировании.

В *Главе 3* приводятся результаты экспериментального изучения масс-независимого фракционирования изотопов серы в фотохимических реакциях с участием SO₂. Исследования проведены детально, изотопные эффекты рассмотрены относительно нескольких экспериментальных переменных: длины волны и интенсивности излучения, температуры, концентрации рабочего газа SO₂. Автору удалось показать, что применение комбинированного излучения с разной длиной волны и относительной интенсивностью позволяет описать распределение малораспространенных изотопов серы, наблюдаемое в сульфидах архейского возраста. Важным выводом из полученных данных является доказательство того, что аномальные изотопные характеристики архейской серы были приобретены на стадии ее атмосферного цикла, и, таким образом, изотопные аномалии серы должны закономерно проявляться в архейских геологических формациях независимо от их местоположения. Современные литературные данные (Montinaro et al, 2015; Ono et al, 2006, 2009, Kaufman et al, 2007; и другие работы) и данные, приведенные в 5-й главе настоящей диссертации, это подтверждают.

Замечаний к этой главе практически нет, хотя, как и в других главах, тут встречаются не совсем удачные фразы. Например, на странице 89 при объяснении зависимостей изотопного состава серы $\delta^{34}\text{S}$ и величин изотопных сдвигов $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ от парциального давления SO_2 в рабочей камере экспериментальной установки (рис. 3.4), Автор сообщает, что «для величин $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ максимумы находятся в положительной области значений, а для величин $\Delta^{36}\text{S}$ - в отрицательной области». Если взглянуть на соответствующий график рисунка 3.4(в), то приведенные там нелинейные зависимости характеризуются минимумом, а не максимумом. Возможно, здесь следовало применить термин «экстремумы», либо более ясно выразить то, что имеется в виду.

На странице 92 говорится об отсутствии «прямолинейной функциональной зависимости» между величинами изотопных сдвигов $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$. Хочется отметить, что таковой зависимости не существует, существует линейная зависимость.

Глава 4 посвящена экспериментальному изучению масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в фотохимических реакциях с участием пероксида водорода. Как и в случае экспериментов с диоксидом серы, здесь также демонстрируется высокий технический уровень в дизайне эксперимента и его исполнении. К наиболее важным результатам этой главы хочется отнести полученное Автором доказательство того, что масс-независимые изотопные сдвиги в H_2O_2 могут возникать при диссоциации воды в бескислородных условиях и не требуют наследования изотопной аномалии от атмосферного озона. Таким образом, предложена сильная альтернатива общепринятой точке зрения на формирование масс-независимых изотопных сдвигов кислорода во всех кислородсодержащих атмосферных газах (Lyons, 2001). Более того, Автору удалось показать экспериментально, что изотопные сдвиги кислорода, аналогичные унаследованным от озона, можно также получить в бескислородной атмосфере за счет фотодиссоциации молекул воды под действием коротковолнового солнечного излучения. Этот процесс может рассматриваться как абиогенная альтернатива оксигенации Земной атмосферы в архее, и автор останавливается на механизме постепенного накопления пероксида водорода в ледниках в эпоху глобального похолодания 2.2-2.3 млрд. лет назад с его последующим освобождением при таянии ледников и диспропорционировании с образованием свободного кислорода.

В качестве свидетельства тому, что глобальное похолодание имело место, Автор приводит пример изотопно-облегченных корунд-содержащих пород Беломорского пояса. Однако здесь, по мнению рецензента, логика должна быть обратной: глобальное похолодание, или событие «slush-ball Earth» привлекается как один из вариантов интерпретации аномальных изотопных данных, а не наоборот.

Техническое замечание к этой главе: на стр. 161 (последний абзац) Автор неверно ссылается на рисунок 4.10, по-видимому, имея в виду рисунок 4.11(а).

В *главе 5* рассматриваются изотопные данные, полученные Т.А. Веливецкой для природных сульфидов, которые были изучены с целью проследить изотопные аномалии серы, сформированные в фотохимических процессах, протекавших в архейской атмосфере Земли. Безусловно, изотопные отношения серы 33 и 36 являются дополнительным трассером, который крайне информативен для сульфидов с около нулевыми величинами $\delta^{34}\text{S}$.

Интересное наблюдение приведено для сульфидов рудопроявления Лекса, где величина изотопной аномалии серы-33 и изотопный состав классической изотопной системы серы ведут себя по-разному в зависимости от морфологических особенностей сульфидов. Кристаллические агрегаты, окружающие сульфидную конкрецию отличаются узким диапазоном величин $\delta^{34}\text{S}$ и высокой величиной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$. Первое наблюдение может говорить о флюидном переносе, что весьма вероятно для кристаллических фаз, возможно, являющихся продуктом более позднего переотложения сульфидов. Однако высокая величина аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ может указывать на дополнительный привнос серы, например, с флюидами, фильтрующимися по окружающим толщам во время метаморфизма, отмечаемого для данного объекта.

Весьма интересным является результат, полученный для сульфидов Мончегорского массива, для которых характерен узкий диапазон величин $\delta^{34}\text{S}$ в районе нуля. С учетом геологической позиции массива эти данные можно трактовать в пользу мантийного источника серы, что и делалось раньше, но изучения изотопных аномалий серы-33. Полученные диссертантом данные, тем не менее, показывают, что источник серы в этих породах имеет сложную историю и что процессы контаминации являются основным фактором вовлечения серы в магматические расплавы Мончегорского массива. Данный результат очень интересен, но в качестве его поддержки не помешало бы сопоставить вывод о «существенной роли ассимиляции серы из осадочных пород в ходе развития магматических систем» (стр. 220) с другими геохимическими и изотопными данными по Мончегорску. Их не так много, но они есть – это работы коллег из Кольского научного центра и работы зарубежных авторов (Chistyakova et al., 2016, 2020; Yang 2016 и другие работы). Во всех работах отмечается, что контаминация имела место, но была слабой. В случае серы есть осложняющий фактор - окружающие и подстилающие породы крайне бедны этим элементом, и для объяснения контаминации требуется привлечение особых механизмов, о чем говорится в работе Bekker et al., 2015, которая цитируется в диссертации.

В качестве общего замечания к данной главе хочется подчеркнуть, что изотопные данные, пусть даже самые точные и уникальные, необходимо сопоставлять с другими геохимическими, минералогическими, петрологическими данными, чтобы критически оценить собственные результаты. Этого в представленных работах, посвященных рудным проявлениям и месторождениям, явно недостает.

В заключение хочется отметить, что докторская диссертация Т.А. Веливецкой представляет собой основательную работу в области экспериментального изучения масс-независимых изотопных эффектов в газах атмосферы Земли. Данная область эксперимента является новой, требует высокой аналитической точности, больших затрат времени и сил, разработки собственных оригинальных подходов как к эксперименту, так и к методам изотопного анализа, обобщения теоретических знаний и их приложения к экспериментальным результатам для объяснения природных наблюдений. С этими задачами Татьяна Алексеевна, безусловно, справилась. Ее диссертация содержит большое количество уникальных изотопных данных и, несомненно, представляет большую ценность для развития наших знаний о процессах, протекавших в древней атмосфере Земли. Диссертация имеет хорошую структуру, изложена логично, читается с большим интересом.

Приведенные выше замечания не влияют на высокую оценку, которой данная работа вполне заслуживает. Татьяна Алексеевна Веливецкая продемонстрировала высокий профессиональный уровень и представила интересные результаты исследований, имеющие фундаментальный характер. Защищаемые положения полностью обоснованы представленным фактическим материалом и отражены в соответствующих публикациях. Работа полностью отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Т.А. Веливецкая, без сомнения, заслуживает присвоения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – «Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Автореферат отражает содержание диссертации.

Главный научный сотрудник
Лаборатории изотопной геохимии
и геохронологии ИГЕМ РАН,
член-корреспондент РАН,
доктор геолого-минералогических наук,

Е.О. Дубинина

Подпись руки *Дубининой Е.О.*
удостоверяется.

Заведующий канцелярией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук ИГЕМ РАН России

