

УТВЕРЖДАЮ:
Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
геологии и минералогии им. В.С.
Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук,
Член-корреспондент РАН
Круа Николай Николаевич



«02» сентября 2021

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Актуальность. В работе рассмотрены принципиально важные вопросы современной изотопной геохимии, связанным с причинами возникновения и механизмами фиксации масс-независимого фракционирования (MIF) изотопов серы и кислорода в земных породах. Атмосферные процессы ранней Земли и их влияние на геохимию элементов и их изотопов исследованы относительно слабо, хотя именно они, как демонстрирует в том числе представленная работа, определили возникновение современных условий на поверхности планеты и сформировали целый ряд геохимических черт земных объектов. Постепенная расшифровка этих черт и установление конкретных механизмов их формирования является одной из актуальнейших задач современной изотопной геохимии. Проведённые в настоящей работе исследования процессов масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода позволяют обоснованно скорректировать имеющиеся представления о круговороте серы на ранних этапах развития Земли и аргументировать конкретный механизм формирования кислородной атмосферы Земли.

Целью работы являлось выявление процессов, факторов и условий фотохимической трансформации изотопного состава серы и кислорода на ранней Земле, которые могут привести к возникновению феномена MIF серы, отражённого в составе архейских пород и появлению кислорода в ранней атмосфере, основываясь на положении об определяющей роли

фотохимических явлений в атмосфере под действием жесткого солнечного УФ-излучения. Заявленная в работе цель однозначно выполнена.

Для решения поставленных задач Т.А. Веливецкая использовала материалы, полученные в собственных оригинальных экспериментах, а также коллекции архейских и раннепротерозойских пород Сибирской платформы и Фенноскандинавского щита. Применение разработанных диссертантом оригинальных методических подходов и технических решений определения изотопного состава серы и кислорода, включая малораспространённые изотопы этих элементов, позволило получить уникальный фактический материал и убедительно обосновать выносимые на защиту положения.

Научная новизна представленной работы не вызывает сомнений и состоит в полученных новых фундаментальных знаниях о фотодиссоциации SO_2 и H_2O в бескислородной атмосфере под действием коротковолнового ультрафиолетового излучения ($\lambda < 200$ нм). Установлены факторы, контролирующие соотношение между величинами $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотохимических реакций SO_2 . Продемонстрировано экспериментально, что наблюдаемые в архейских породах изотопные аномалии серы являются следствием фотохимических превращений SO_2 в бескислородной атмосфере под действием излучения молодого Солнца. Выявлен эффект масс-независимого фракционирования изотопов кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) при формировании H_2O_2 в бескислородных условиях, аргументирована его спиновая природа. Кроме того, создан и применён в исследованиях природных коллекций новый высокоточный метод локального определения соотношений всех четырёх стабильных изотопов серы.

Практическая значимость работы заключается в создании нового метода локального прецизионного анализа отношений серы $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах с высоким пространственным разрешением. Полученные с его помощью данные позволили Т.А. Веливецкой установить роль фотолитической серы в формировании архейских вулканогенно-осадочных сульфидных месторождений Сибирской платформы и Фенноскандинавского щита. Создан и апробирован новый инструмент, позволяющий идентифицировать вклад экзогенной составляющей в процессы рудогенеза.

Установлено, что наклоны изотопных трендов $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ при масс-независимом изотопном фракционировании определяются как спектральным составом излучения, так и относительным распределением интенсивностей излучений разной длины волны. Таким образом, определён инструмент, перспективный для реконструкции спектральных характеристик Солнца на ранней стадии развития Земли.

Апробация: Представленные в работе материалы опубликованы в 22-х статьях из списка ВАК, 20 из которых в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, и были представлены в 22 докладах на научных мероприятиях различного уровня.

Объём и структура диссертационной работы включает пять глав, введение, заключение и список цитируемой литературы из 479 наименований. Общий объём диссертации составляет 280 страниц, включая 72 рисунка, 19 таблиц.

В **Главе 1** даны основные представления об изотопном фракционировании, теоретические основы масс-зависимого и масс-независимого фракционирования изотопов, раскрыты имеющиеся представления и достижения в исследовании MIF изотопов серы и кислорода, описаны основные процессы, сопровождающиеся этим феноменом. Дан критический анализ существующим экспериментальным и расчётным данным. Обозначена проблематика, которая будет решаться в последующих разделах работы, в частности обсуждено противоречие между наблюдаемыми в породах архейского возраста соотношениями $\Delta^{36}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ и опубликованными экспериментальными данными по фотолизу SO_2 с использованием разных длин волн и реакционных сред.

Глава 2 посвящена методическим разработкам диссертанта в области изотопного анализа природных и синтетических образцов различного фазового состояния. Приводятся метрологические характеристики разработанных методов. Основой главы безусловно является метод локального анализа изотопов серы в сульфидах с применением лазерной абляции и последующим фторированием. Татьяна Алексеевна подробнейшим образом излагает оригинальные технические решения и этапы перевода материала проб в форму, пригодную для измерений: SF_6 . Приведённые результаты межлабораторных сравнительных испытаний и измерений сертифицированных международных изотопных стандартов не оставляют сомнений в корректном функционировании созданного комплекса оборудования для изотопных исследований. Дано исчерпывающее сравнение разработанного метода с существующими альтернативными методами. Целиком и полностью обосновано первое защищаемое положение.

Глава 3 включает описание экспериментальных исследований MIF изотопов серы при фотолизе SO_2 с использованием диапазона длин волн излучения от 184,9 до 400 нм в различных сочетаниях. Автор демонстрирует полное понимание задачи и средств её решения. Изящно подобранный набор источников излучения и их комбинирование как по длинам волн, так и по относительной интенсивности, применение различных газовых композиций обеспечили получение убедительного фактического материала для обоснования зависимости масс-независимого изотопного фракционирования изотопов

серы не только от длин волн, но и от относительной интенсивности разных частей спектра. Показана критическая роль излучения длинной волны менее 200 нм в симуляции наблюдаемых в архейских осадках изотопных аномалий серы. Установлено, что состав архейской атмосферы мог иметь влияние на эффективность формирования конечных продуктов фотолиза SO_2 , но их изотопный состав определялся спектральными характеристиками солнечного излучения. Таким образом второе защищаемое положение полностью обосновано. **Фактически получен инструмент, позволяющий через симуляцию полного комплекса изотопных аномалий серы в докембрийских породах установить спектральный состав излучения молодого Солнца.**

В **четвёртой главе** приводятся результаты экспериментального исследования эффекта MIF изотопов кислорода в процессах фотолиза воды с образованием H_2O_2 . В результате проведенных исследований установлены три важнейших факта: 1) стабилизация H_2O_2 в результате фотохимической рекомбинации OH радикалов происходит уже при комнатной температуре, а не при температурах, близких к температуре жидкого азота, как полагали ранее; 2) оценочные масштабы генерации H_2O_2 в результате фотолиза H_2O под действием УФ-излучения с длинной волны менее 200 нм достаточны для оксигенации атмосферы Земли при таянии накопленного пероксидного льда с диспропорционированием на H_2O и O_2 ; 3) при фотолизе воды происходит масс-независимое изотопное фракционирование изотопов кислорода, которое могло быть зафиксировано в процессах минералообразования с участием экзогенного кислорода. Как и в случае с SO_2 , продемонстрировано отсутствие значимого влияния состава атмосферы на эффективность и величину MIF изотопов кислорода. Таким образом, в работе дополнительно обоснован убедительный аргумент абиогенного механизма оксигенации атмосферы Земли и предоставлен инструмент для получения прямых доказательств справедливости этой гипотезы в случае обнаружения следов MIF изотопов кислорода в докембрийских эндогенных образованиях. Эти данные сформулированы в третьем защищаемом положении, которое также является полностью обоснованным.

Глава 5 посвящена результатам исследований изотопных характеристик серы в архейских породах Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы. Получены убедительные данные о наличии в исследованных рудах и породах меток масс-независимого изотопного фракционирования серы, указывающих на вовлечённость в минералообразование серы, прошедшей фотолиз в атмосфере. Установлено, что процессы мигматизации способствуют усреднению состава породы и, соответственно, компонентов фотолитических реакций, несущих MIF аномалии. Таким образом в работе оказались

охвачены как процессы и механизмы образования масс-независимого изотопного фракционирования серы, так и процессы, приводящие к стиранию его последствий. В то же время, продемонстрирована принципиальная устойчивость распределения малораспространённых изотопов серы в процессе бактериальной сульфатредукции, выраженной в широких вариациях величин $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидных конкрециях на фоне сохранных значений $\Delta^{33}\text{S}$.

Замечания: 1) Применительно к геологическим реконструкциям, автор не рассматривает возможных причин вовлечения в рудогенез в одних случаях сульфата морской воды, а в других случаях самородной серы, несущих разные знаки масс-независимого изотопного фракционирования. На материале месторождений Фенноскандинавского щита в работе продемонстрирована пространственная приуроченность MIF-аномалий разного знака к различным зонам в пределах единой (?) вулcano-магматической системы, что свидетельствует о преимущественном вовлечении в процессы рудогенеза либо окисленной фотолитической серы (отрицательная $\Delta^{33}\text{S}$ аномалия), либо восстановленной элементарной фотолитической серы (положительная $\Delta^{33}\text{S}$ аномалия). Есть ли предположения о причинах такой избирательности вовлекаемых форм серы?

2) На материале сульфидных месторождений Сибирской платформы автор устанавливает, что процессы мигматизации приводят к усреднению изотопных характеристик вовлекаемого материала и стиранию MIF-аномалий. В то же время наличие меток масс-независимого изотопного фракционирования серы в сульфидах расслоенных интрузий Мончеплутона интерпретируется как контаминация внедрившихся расплавов осадочными породами, несущими MIF-метку. Разве не должна была метка MIF исчезнуть при ассимиляции (фактически переплавлении) вмещающих пород внедряющимися расплавами? Кроме того, сера присутствует в расплавах, что также неизбежно приведёт к разбавлению и размытию MIF-аномалии. В таком случае, могут ли рассматриваться кинетические изотопные эффекты в качестве основной причины отклонения $\Delta^{33}\text{S}$ от нулевого значения в расслоенных интрузиях Фенноскандинавского щита, а также в упоминаемых коматиитах, толеитах и сульфидных включениях в алмазах?

3) Требуется более развёрнутой аргументации тезис о роли бактериальной деятельности в трансляции изотопных смещений $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$. Если сульфатредуцирующие бактерии способствуют стиранию MIF-метки путём объёмного усреднения состава, то было бы не лишним схематично продемонстрировать процессы, в которых возможно такое усреднение с вовлечением рассматриваемых фотолитических форм серы.

4) Учитывая актуальность полученных данных по влиянию спектрального состава излучения на масс-независимое изотопное фракционирование серы рекомендуем подготовить публикацию этих материалов в международном журнале.

Учитывая вышесказанное, диссертация Татьяны Алексеевны Веливецкой соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к работам, представляемым на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Автореферат в полном объеме отражает суть работы. Защищаемые положения полностью обоснованы и опубликованы в рецензируемых научных журналах, в том числе международных. Автор работы, Татьяна Алексеевна Веливецкая, без сомнения, заслуживает присвоения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Отзыв рассмотрен и одобрен в качестве официального на заседании Учёного совета ИГМ СО РАН 02.09.2021 г (протокол №. 12).

Заместитель директора по научной работе
ИГМ СО РАН,
ведущий научный сотрудник лаборатории
Изотопно-аналитической геохимии,
доктор геолого-минералогических наук



Реутский Вадим
Николаевич

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ
ШИЛОВА Е.Е.
02.09.2021 г.

Главный научный сотрудник лаборатории
Экспериментальной минералогии и
кристаллогенезиса ИГМ СО РАН,
доктор геолого-минералогических наук,
академик РАН



Шацкий Владислав
Станиславович

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ
ШИЛОВА Е.Е.
02.09.2021 г.