

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



«30» августа 2024

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 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. 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 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 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 докембрийского Солнца.

Апробация: Представленные в работе материалы опубликованы в 26-и статьях, 3 из которых в изданиях первого квартала "Перечня ВАК", 14 - в журналах, индексируемых базой данных RSCI и 9 статей в изданиях, индексируемых международными базами данных из перечня, рекомендованного ВАК. Ключевые результаты работы были представлены на 11 научных мероприятиях различного уровня.

Объём и структура диссертационной работы включает пять глав, введение, заключение и список цитируемой литературы из 483 наименований. Общий объём диссертации составляет 288 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, освещены 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 неизбежно 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.

Тема и содержание работы соответствует следующим направлениям исследований, предусмотренным паспортом специальности 1.6.4 - «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»: **13.** Изучение химического состава природного вещества в геологических и связанных с ними системах (земной коре, глубинных геосферах Земли, гидросфере, атмосфере, техносфере, внеземных объектах, живом веществе) и процессах, исследование состояния, форм нахождения, закономерностей распространенности и поведения (распределения, концентрирования, фракционирования) химических элементов и их изотопов; **14.** Теория и методы оценки количеств, состояния и форм нахождения химических элементов и их изотопов в природе; разработка принципов и методов физико-химического моделирования геохимических систем и процессов, методов математической обработки геохимических данных и математического моделирования геохимических процессов; **15.** Экспериментальные физико-химические исследования, направленные на выявление законов образования минеральных фаз и распределения химических элементов и их изотопов между различными фазами и минералообразующей средой; физико-химическое и математическое моделирование природных процессов массопереноса и поведения химических элементов и их изотопов; **18.** Выявление, изучение и геологическая интерпретация ассоциаций химических элементов, характерных для продуктов различных геологических процессов, включая месторождения полезных ископаемых; **19.** Изучение закономерностей эволюции геохимических процессов в геологической истории Земли и истории ее биосферы, разработка прогностического аспекта геохимических исследований.

По научной новизне, объему выполненных исследований, актуальности и практической значимости полученных результатов диссертация Татьяны Алексеевны Веливецкой представляет собой цельную завершенную научно-исследовательскую работу, в результате которой решена научная задача установления конкретных факторов и условий возникновения феномена масс-независимого фракционирования серы и кислорода в архейской атмосфере Земли, что полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в п. 9 Постановления правительства РФ "О порядке присуждения учёных степеней" от 24.09.2013 N 842 в ред. от 25.01.2024 (вместе с

"Положением о присуждении учёных степеней"). Автореферат в полном объёме 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 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Отзыв рассмотрен на расширенном семинаре Лаборатории изотопно-аналитической геохимии ИГМ СО РАН и одобрен в качестве официального на заседании Учёного совета ИГМ СО РАН 29. 08. 2024 г. (протокол №. 7).

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



Шацкий Владислав
Станиславович

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ
ШИПОВА **Е.Е.**
29.08.2024г.

Ведущий научный сотрудник лаборатории
Изотопно-аналитической геохимии ИГМ
СО РАН,
доктор геолого-минералогических наук,
Профессор РАН



Реутский Вадим
Николаевич

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ
ШИПОВА **Е.Е.**
29.08.2024г.

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки

**ИНСТИТУТ
ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ
им. В.С. Соболева
Сибирского отделения
Российской академии наук
(ИГМ СО РАН)**

Просп. Академика Коптюга, д. 3, Новосибирск, 630090
Для телеграмм: Новосибирск – 90, Геология
Факс (383) 333-27-92
Телефон (383) 333-26-00
E-mail: director@igm.nsc.ru

Председателю диссертационного совета
24.1.195.02
на базе Института геохимии и аналитической
химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

академику РАН, д.г.-м.н.
Л.Н. Когарко

25.06.2024 № 15350-110.1-08/416.1

На № 13110-01-22-258/323 от 18.06.2024

СОГЛАСИЕ
ведущей организации

В ответ на Вашу просьбу Искх.№ 13110-01-22-258/323 от 18.06.2024 г., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН) дает согласие выступить в качестве ведущей организации и предоставить отзыв 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 1.6.4. - Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Директор Института геологии и минералогии
им. В.С. Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук (ИГМ СО РАН)
чл.-корр. РАН, д.г.-м.н.



[Handwritten signature]

Н.Н. Крук

Сведения о ведущей организации

по диссертации **Веливецкой Татьяны Алексеевны**

«Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли»
по специальности 1.6.4. - Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых
представленной на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИГМ СО РАН
Полное наименование структурного подразделения, составляющего отзыв	Лаборатория изотопно-аналитической геохимии
Почтовый индекс, адрес организации	Российская Федерация, 630090, г.Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3
Веб-сайт	https://www.igm.nsc.ru/
Телефон	+7 (383) 333-26-00; +7 (383) 373-03-28
Адрес электронной почты	director@igm.nsc.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none">1. Reutsky V. N., Borzdov Y. M. (2023). Effect of growth rate on diamond composition. <i>Diamond and Related Materials</i>, 135, 109865.2. Реутский В.Н., Борздов Ю.М., Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н.. (2023). Распределение изотопов углерода в результате металл-карбонатного взаимодействия при мантийных P-T параметрах. <i>Геология и геофизика</i>, DOI: 10.15372/GiG2023111.3. Nevolko, P. A., Svetlitskaya, T. V., Nguyen, T. H., Pham, T. D., Fominykh, P. A., Tran, T. H., Tran, T. A., Shelepaev, R. A. (2022). Genesis of the Thien Ke tungsten deposit, Northeast Vietnam: Evidence from mineral composition, fluid inclusions, S-O isotope systematics and U-Pb zircon ages. <i>Ore Geology Reviews</i>, 143, 104791.4. Kuzhuget, R. V., Ankusheva, N. N., Kalinin, Y. A., Pirajno, F., Reutsky, V. N. (2022). Mineralogical and geochemical peculiarities and PT conditions of ores from the Kyzyl-Tashtyg VMS polymetallic deposit, Eastern Tuva: Fluid inclusion and S, O, C isotopic data. <i>Ore Geology Reviews</i>, 142, 104717.5. Shatsky, V. S., Ragozin, A. L., Wang, Q., Wu, M. (2022). Evidence of Eoarchean crust beneath the Yakutian kimberlite province in the Siberian craton. <i>Precambrian Research</i>, 369, 106512.

6. Sokol E.V., Deviatiiarova A.S., Kokh S.N., Reutsky V.N., Abersteiner A., Philippova K.A., Artemyev D.A. (2021). Sulfide Minerals as Potential Tracers of Isochemical Processes in Contact Metamorphism: Case Study of the Kochumdek Aureole, East Siberia // MINERALS. 11 (1) Art.17.
7. Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Скузоватов С.Ю., Козьменко О.А., Ягоуц Э. Изотопно-геохимические свидетельства природы протолитов алмазоносных пород кокчетавской субдукционно-коллизийной зоны (Северный Казахстан) // Геология и геофизика. - 2021. - Т.62. - № 5. - С.678-689.
8. Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Козьменко О.А., Денисенко А.А. Геохимические свидетельства участия субдуцированной коры в процессах модификации субконтинентальной мантии якутской алмазоносной провинции // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. - 2020. - Т.493. - № 1. - С.37-42.
9. Derbeko I.M., Ponomarchuk V.A., Chugaev A.V., Travin A.V., Ponomarchuk A.V. Correlation of andesite complexes in the southern framing of the eastern part of the Mongol-Okhotsk orogenic belt according to geochronological, geochemical, and isotope-geochemical data // Russian Geology and Geophysics. - 2020. - Vol.61. - Iss. 10. - P.1109-1120
10. Tarasova Y.I., Budyak A.E., Chugaev A.V., Goryachev N.A., Tauson V.L., Skuzovatov S.Y., Reutsky V.N., Abramova V.D., Gareev B.I., Bryukhanova N.N., Parshin A.V. Mineralogical and isotope-geochemical ($\delta^{13}C$, $\delta^{34}S$ and Pb-Pb) characteristics of the Krasniy gold mine (Baikal-Patom Highlands): Constraining ore-forming mechanisms and the model for Sukhoi Log-type deposits // Ore Geology Reviews. - 2020. - Vol.119. - Art.103365
11. Митяев А.С., Сафонов О.Г., Реутский В.Н, Изох О.П, Варламов Д.А., Козловский В.М., ван Риннен Д., Аранович Л.Я. (2020). Изотопные характеристики карбонатов пород зеленокаменных поясов как индикатор возможного источника флюидов в гранулитовых комплексах докембрия: пример из зеленокаменного пояса Гияни и гранулитового комплекса Лимпопо (ЮАР) // Доклады Российской академии наук. 492 (1) 66-70.
12. Zemnukhov A.L., Reutsky V.N., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Zhelonkin R.Y., Kalinina V.V. (2020) Subduction related population of diamonds in Yakutian placers, northeastern Siberian platform // Contributions to Mineralogy and Petrology. 175 (11) Art.98.

Директор Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)
чл.-корр. РАН, д.г.-м.н.



Н.Н. Крук