

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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 в диссертационный совет 24.1.195.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук.

Диссертация Веливецкой Татьяны Алексеевны «Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли» - направлена на познание законов распределения изотопов серы и кислорода в геологических системах.

Актуальность исследования определяется тем, что выявление механизма масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода способствует решению проблем изотопной геохимии по установлению закономерностей процессов становления атмосферы в раннем докембрии Земли. Этот эффект присущ породам древнее 2.4 млрд. лет и обусловлен атмосферными фотохимическими реакциями с участием SO_2 . Он может использоваться в качестве индикатора биогенных или абиогенных источников при формировании осадочных или магматических комплексов, становлении месторождений полезных ископаемых, проведения разнообразных палеолитологических, палеоклиматических, металлогенических реконструкций.

Цель работы достигнута. Были выявлены закономерности процессов, установлены механизмы, факторы и условия фотохимической трансформации серы и кислорода в архейской атмосфере. Это определяло эффект появления масс-независимого фракционирования серы в породах при определяющей роли фотохимических явлений при жестком солнечном УФ-излучения. Одной из задач являлась разработка теоретических основ и создание метода, обеспечивающего на локальном уровне прецизионные исследования четырех стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S в образцах сульфидной серы. Составной частью исследований являлось проведение экспериментов по выявлению закономерностей масс-независимого фракционирования изотопов серы. При этом экспериментально были изучены все возможные факторы его проявления - фотолиз SO_2 в условиях разных температур, парциального давления SO_2 , состава газовой среды, спектрального состава и интенсивности спектральных компонентов в ближней и дальней областях УФ излучения.

Для изотопии кислорода использовались методы экспериментального моделирования процессов фотолиза воды. Это позволило обосновать возможность генерирования пероксида водорода H_2O_2 в бескислородной атмосфере, как потенциального источника оксигенизации ранней атмосферы Земли и установить закономерности формирования изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ в процессах фотолиза воды. Применялось компьютерное моделирование изотопных эффектов ^{17}O для обоснования механизмов их возникновения в фотохимических процессах с участием воды.

Несомненным достижением диссертанта является разработка методологии и нового метода для прецизионного анализа соотношений серы $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах с использованием лазерной абляции и фторирования образцов и изотопных аномалий O^{17} масс-спектрометрическим методом. Полученные экспериментальные данные явились основой для проведения реконструкций в раннедокембрийских комплексах Фенно-Скандинавского и Сибирского кратонов. Для них было подтверждено ведущее значение

серы фотохимического атмосферного цикла в формировании рудных тел. В породах древнее 2,4 млрд. лет обоих кратонов установлено масштабное проявление изотопных аномалий серы и раскрыты факторы, определяющие закономерности проявления изотопных эффектов S^{33} и S^{36} .

Научная новизна работы заключается в установлении закономерностей проявления масс-независимых изотопных эффектов серы в процессах фотодиссоциации с поглощением SO_2 при ультрафиолетовом излучении в бескислородной атмосфере. Выявлены факторы, определяющие соотношения между изотопными эффектами серы $\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$ в продуктах фотохимических реакций SO_2 . Установлена определяющая роль солнечного ультрафиолетового (λ 2.4 млрд лет) излучения отражающее глобальное влияние фотохимических атмосферных процессов 2.5 и более млрд лет назад и обуславливающее появление масс-независимых изотопных эффектов.

С практической точки зрения важна разработка метода для прецизионного анализа соотношений серы $^{34}S/^{32}S$, $^{33}S/^{32}S$ и $^{36}S/^{32}S$ в сульфидах на локальном уровне. Он является и экспрессным для массовых анализов. Результаты исследований масснезависимого фракционирования изотопов кислорода и серы могут являться основой для геохимических и металлогенических построений, проведения разнообразных корреляций, интерпретации изотопных эффектов, наблюдаемых в природе. Изотопные аномалии представляют собой новый надежный трассер в идентификации источников серы и кислорода в месторождениях полезных ископаемых.

Диссертационная работа имеет комплексный характер. Она охватывает проведение экспериментов, разработку методов анализа и детальное изучение изотопов серы в породах Фенно-Скандинавского и Сибирского кратонов. В работе установлены закономерности распределения изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S в сульфидах. В совокупности с экспериментальными данными по изотопному фракционированию серы в фотохимических процессах они позволяют понять и объяснить появление изотопных аномалий серы в архейских породах механизмом и условиями фотохимического круговорота серы в атмосфере. Это явление планетарного масштаба, обусловленное интенсивными потоками УФ-излучения от Солнца в архее. Можно полностью согласиться с диссертантом о том, что вовлечение серы в круговорот фотохимических и биогенных процессов имело масштабное развитие в раннем докембрии Канадского, Австралийского и Центрально-Африканского щитов.

Изотопные исследования диссертанта способствовали ряду открытий. В сульфидном месторождении Мончеплутона, кроме «мантийной серы» обнаружены следы серы с фотохимической природой архейской атмосферы. При исследованиях пород черемшанской свиты Сибирского кратона с масс-независимым распределением изотопов серы выявлено их изохимическое сохранение в условиях гранулитовой фации метаморфизма и аллохимические преобразования при проявлении мигматизации (гранитиообразования) на ультраметаморфическом этапе.

По материалам диссертации опубликовано 26 статей в журналах, индексируемых в Международных базах данных. 3 статьи в изданиях К-1 «Перечня ВАК», 14 статей в изданиях, индексируемых базой данных RSCI, 9 - в изданиях, индексируемых международными базами данных рекомендуемых ВАК. Результаты обсуждались на многочисленных Всероссийских и Международных форумах.

Достоверность полученных результатов подтверждается совокупным использованием диссертантом методов моделирования, математической обработки и анализа экспериментальных данных, новых прецизионных методик измерения изотопных отношений в образцах и международных стандартных образцов изотопного состава кислорода и серы. Репрезентативность результатов подтверждается сопоставлением результатов исследований с опубликованными работами по изучению изотопных аномалий в экспериментах и в архейских образованиях различных регионов, а также материалами исследований изотопных

эффектов серы в комплексах Фенно-Скандинавского и Сибирского кратонов. Научная значимость работы несомненна. Она вносит вклад в познание процессов масснезависимого фракционирования изотопов серы и решает проблемы природы изотопных аномалий серы в архее. Экспериментальное изучение фотохимических процессов с участием H_2O указывает на появление молекулярного кислорода в атмосфере Земли. Экспериментально доказана возможность генерирования H_2O_2 при фотодиссоциации H_2O в бескислородной атмосфере.

К работе имеются следующие замечания.

Крайне желательным было бы иметь данные геохронологических определений именно тех пород, для которых проводились изотопные исследования S. Общих (из литературы) геохронологических данных тех или иных комплексов недостаточно для таких прецизионных и уникальных исследований изотопов.

В работе очень детально рассмотрены эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы с примерами их проявления. Для кислорода экспериментально изучена только сама возможность генерирования H_2O_2 в результате фотодиссоциации H_2O в бескислородной атмосфере. Отсутствуют какие-либо примеры и, соответственно, данные об эффектах масс-независимого фракционирования кислорода на конкретных объектах.

В целом, в рецензируемой работе решен ряд фундаментальных задач по геохимии и изотопным аномалиям серы и кислорода. Впервые получены данные о генетической связи сульфидной серы в архейских вулканогенноосадочных месторождениях с сульфатной серой фотохимического генезиса, существовании биогенного круговорота серы и механизме появления свободного молекулярного кислорода в атмосфере на ранних этапах развития Земли. Обнаружение изотопных аномалий серы в архейских толщах Фенно-Скандинавского и Сибирского щитов свидетельствует о признании масс-независимого изотопного эффекта серы явлением глобального масштаба в раннем докембрии во всех кратонах.

Сделанные замечания не умаляют достоинств работы. По моему мнению, Веливецкая Татьяна Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

ФИО автора отзыва **Левицкий Валерий Иванович**

Ученая степень **доктор геолого-минералогических наук**

Ученое звание **профессор**

Должность **внс,**

Структурное подразделение Института геохимии СО РАН **Лаборатория геохимии гранитоидного магматизма и метаморфизма**

Адрес организации: **664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а**, Интернет-сайт организации - <http://www.igc.irk.ru/ru>, E-mail автора отзыва – vlevit@igc.irk.ru, Телефон автора отзыва – **(3952)-42-61-01 доп. 2-51**

Я, Левицкий Валерий Иванович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись *Левицкого В.И.*
ЗАВЕРЯЮ *08.08.2024*
Зав. канцелярией *Андреева*
ИГХИО РАН *И.С. Андреева*

Левицкий В.И.

8 августа 2024 г.