

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Т. А. Веливецкой посвящена разработке актуальной фундаментальной проблемы современной геохимии изотопов, а именно, познанию объективных законов распределения и распространенности изотопов легких химических элементов в геологических системах литосфера – гидросфера – атмосфера Земли. Развитие этого направления идет, в том числе, по пути изучения изотопных эффектов, характер которых не удается объяснить в рамках обычного закона масс-зависимого фракционирования изотопов. Новые возможности в познании геохимического поведения изотопов открывает распознавание процессов и механизмов, которые приводят к возникновению масс-независимых изотопных эффектов. В частности, изучение процессов масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода позволит получить новую принципиальную информацию для решения важных вопросов о природе возникновения и причинах появления масс-независимого фракционирования серы в земных породах, а также познании первичных процессов, определяющих круговорот серы на ранних этапах развития Земли и формирования кислородной атмосферы Земли.

Теоретической основой диссертационного исследования служат представления о том, что изотопные аномалии серы в древних архейских породах должны были возникнуть в атмосферных фотохимических реакциях с участием вулканогенного SO_2 , затем заархивироваться в породах путем осаждения из атмосферы изотопно-аномальной серы и ее трансформации в последующих геохимических превращениях. Однако отмечено, что после экспериментальной проверки этих модельных представлений воспроизвести изотопные характеристики, свойственные сульфидной сере из архейских пород, ранее не удалось. Это подорвало основу предложенной Джонстоном фотохимической модели, основанной на фотохимии SO_2 в бескислородной атмосфере как источнике масс-независимого фракционирования серы в древних породах. Вместе с тем, автор полагает, что существует потенциальная возможность преодоления противоречия теоретических представлений с экспериментальными результатами. Для этого, во-первых, следует учесть зависимость фотохимического состояния архейской атмосферы от воздействия солнечного коротковолнового ультрафиолета, и, во-вторых, результаты геохимических исследований, направленные на решение проблемы о происхождении кислорода в ранней атмосфере вследствие процессов фотолитиза воды. Если первичный источник, как молекулярного кислорода, так и изотопных аномалий серы связан с атмосферной фотохимией, то предоставляется возможность установить общий фактор, влияющий на перераспределение изотопов кислорода и серы в геохимических циклах на ранней Земле. Правомерность этих положений должна получить экспериментальные доказательства, которые позволят привести в соответствие результаты теоретических и экспериментальных фотохимических моделей. Данная постановка вопроса весьма актуальна как для развития знаний в целом в геохимии, так и касательно раннего этапа истории Земли.

Отсюда следует цель диссертационной работы – выявление процессов, факторов и условий трансформации серы и кислорода в архейской атмосфере, которые могли привести к возникновению феномена масс-независимо фракционированной серы в породах и появлению кислорода в атмосфере Земли, основываясь на положении об определяющей роли фотохимических явлений под действием жесткого солнечного УФ-излучения.

Для достижения цели автором решались следующие задачи:

1. Разработать и создать новый метод, обеспечивающий на локальном уровне прецизионные исследования вариаций в соотношениях всех четырех стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S в образцах сульфидной серы.

2. Выявить экспериментальные закономерности масс-независимого фракционирования изотопов серы при фотолизе SO_2 в зависимости от температуры среды, парциального давления SO_2 , компонентного состава газовой среды, спектрального состава УФ излучения и относительной интенсивности спектральных компонентов в ближней и дальней областях УФ излучения.

3. Применяя метод экспериментального моделирования процессов фотолиза воды, обосновать принципиальную возможность генерирования пероксида водорода H_2O_2 в бескислородной атмосфере, как потенциального источника оксигенизации ранней атмосферы Земли. Установить закономерности формирования изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ в процессах фотолиза воды.

4. По результатам изотопных исследований колчеданных рудопоявлений в архейских комплексах Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы выяснить роль серы фотохимического атмосферного цикла в формировании рассматриваемых рудных объектов для решения вопроса о масштабах проявления изотопных аномалий серы и раскрыть основные факторы, определяющие общую закономерность в поведении изотопных эффектов серы-33 и -36.

В качестве наиболее важных научных результатов диссертационной работы, определяющих её новизну, следует отметить следующее:

1. При экспериментальном изучении явлений фотодиссоциации SO_2 в бескислородной атмосфере установлены новые закономерности проявления масс-независимых изотопных эффектов серы в процессах поглощения SO_2 ультрафиолетового излучения. Выявлены ключевые факторы, контролирующие соотношение между изотопными эффектами серы $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в продуктах фотохимических реакций SO_2 . В результате экспериментов установлена определяющая роль солнечного ультрафиолетового ($\lambda < 200$ нм) излучения в этих процессах.

2. Получено экспериментальное доказательство формирования пероксида водорода H_2O_2 в атмосфере, не содержащей свободного молекулярного кислорода. Выявлен эффект масс-независимого фракционирования изотопов кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) при формировании H_2O_2 в бескислородных условиях, выяснен механизм его возникновения на основе теории магнитного изотопного эффекта в радикальных реакциях.

3. Показано, что фотохимический цикл серы и кислорода является важнейшей составляющей общего круговорота этих элементов и его следует отнести к ключевым факторам, определяющим перераспределение изотопов серы уже на начальных этапах развития Земли.

4. Создан новый метод, позволяющий выйти на качественно новый уровень изучения природных вариаций изотопного состава серы, благодаря высокой точности локального определения соотношений всех четырёх стабильных изотопов серы.

5. На основе изучения на локальном уровне изотопных характеристик сульфидной серы в архейских толщах Сибирской платформы и Фенноскандинавского щита достоверно установлена генетическая связь серы сульфидов с фотолитической серой. Несомненна активная роль бактериальной сульфатредукции в процессах преобразования фотолитической серы в сульфидную форму на изученных объектах. Полученные данные в совокупности с наблюдаемыми в настоящее время закономерностями проявления изотопных аномалий серы в древних (> 2.4 млрд лет) осадочных породах Африки, Австралии и Америки дают убедительные доводы для признания процессов, механизмов и условий фотохимического круговорота серы в примитивной атмосфере Земли явлением планетарного значения, движущей силой которого следует считать излучение Солнца в архее, дающего больше энергии в УФ области по сравнению с современным Солнцем. Доминирующее атмосферное влияние на глобальный цикл серы в условиях раннего периода развития Земли позволяет с единой точки зрения объяснить повсеместное присутствие в осадочных породах возрастом до 2.4 млрд лет масс-независимо фракционированной серы, демонстрирующей общий характер корреляционной взаимосвязи между величинами $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, вне зависимости от локальных условий формирования сульфидной минерализации.

Автором создан новый метод для анализа $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$ в сульфидах на локальном уровне с применением фемтосекундной лазерной абляции и газовой хроматографии в сочетании с изотопным масс-спектрометром – Фс-ЛА-ГХ/МС метод, обладающим рядом преимуществ перед существующими в настоящее время методами локального анализа. Описание принципов работы

Фс-ЛА-ГХ/МС метода и его приборного обеспечения легло в основу первого защищаемого положения.

В диссертации рассмотрена проблема происхождения масс-независимого фракционирования изотопов серы, которое наблюдается в породах архейского возраста, изложены основные современные представления о связи изотопных аномалий серы с фотохимическими процессами в атмосфере, т.е. с процессами фотодиссоциации SO_2 при условии отсутствия свободного молекулярного кислорода, а исчезновение изотопных аномалий серы в породах моложе 2.4 млрд лет с переходом атмосферы от восстановительного состояния к окислительному. На основе анализа ранее проведенных экспериментов, в которых не удалось воспроизвести особенности архейских трендов, автором выдвинуто предположение, что возможным неучтенным фактором в этих экспериментах должно быть излучение Солнца в архейскую эру, существенно отличавшееся от современного Солнца по спектру излучения. Для доказательства этого предположения автором проведены многочисленные эксперименты с целью выяснения закономерностей фракционирования изотопов серы (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S) в процессах фотолиза SO_2 при воздействии излучения разных спектральных диапазонов – коротковолнового, длинноволнового и их совместного действия. В результате проведенных экспериментов показано: 1) имеет место линейная зависимость между отношением изотопных эффектов и интенсивностью спектральных компонентов при осуществлении фотолиза SO_2 в спектральной области, покрывающей как длинноволновый, так и коротковолновый диапазон излучений; 2) экспериментальные тренды имеют пересечение с линиями архейских трендов; 3) изотопные эффекты, продуцируемые в фотохимических реакциях SO_2 , действительно хорошо удовлетворяют архейским соотношениям $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ при определенных условиях; 4) процессы фотолиза SO_2 могут быть ассоциированы с источником изотопных аномалий серы в осадочных породах архейского возраста. Таким образом, выяснено, что изотопные отношения $\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, значения которых удовлетворяют архейским характеристикам, обусловлены совокупностью фотохимических процессов, где ключевая роль принадлежит воздействию излучения с длинами волн менее 200 нм. Полученные результаты составляют основу второго защищаемого положения.

В диссертационной работе экспериментально доказана возможность фотохимического образования пероксида водорода в бескислородной атмосфере Земли, предложен механизм его образования и установлен факт масс-независимого фракционирования изотопов кислорода при формировании пероксида водорода в бескислородных условиях.

В экспериментах выявлены следующие важные факты: 1) при диссоциации воды в электрическом разряде возможно формирование пероксида водорода при нормальных условиях, а не при экстремально низких температурах, как было показано в более ранних экспериментах; 2) обнаружен эффект масс-независимого фракционирования изотопов кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) при формировании H_2O_2 в бескислородных условиях, который характеризуется положительной величиной отклонения от линии масс-зависимого фракционирования и магнитуа $\Delta^{17}\text{O}$ в среднем составляет $\sim 1.4\text{‰}$. Кроме того, были выяснены механизмы и факторы, влияющие на величину эффекта масс-независимого фракционирования изотопов кислорода при формировании H_2O_2 .

На основании полученных экспериментальных данных диссертант делает выбор в пользу фотохимических моделей, учитывающих процессы формирования H_2O_2 по механизму рекомбинации ОН радикалов и тем самым признавая важной роли H_2O_2 как контролирующего фактора эволюции газового состава атмосферы на ранних этапах развития Земли. Особый интерес, на наш взгляд, представляет обнаруженный в экспериментах факт масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в реакциях рекомбинации ОН радикалов, что дает основание предполагать существование изотопной метки, а именно, избыточного содержания ^{17}O в кислородсодержащих соединениях древних архейских породах. Возможно, в недалеком будущем такая изотопная аномалия кислорода будет установлена и в природных образцах. Полученные в экспериментах результаты обосновывают третье защищаемое положение.

Большой интерес и важное значение для понимания проблемы глобального геохимического цикла серы в архее и закономерностей проявления эффектов масс-независимого

фракционирования изотопов серы имеют полученные диссертантом результаты исследования мультиизотопного состава серы сульфидов из конкретных сульфидных проявлений, локализованных в архейских породах Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы.

Для древних колчеданных рудопроявлений Карельской провинции доказано, что сульфиды в них характеризуются масс-независимым фракционированием изотопов серы, что однозначно указывает на присутствие серы, вовлеченной в фотохимические процессы, происходившие в бескислородной архейской атмосфере. Таким образом, комплексное исследование изотопных отношений серы $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах дают более полную информацию об источниках серы в рудообразующих системах, в том числе позволяют установить генетическую связь серы сульфидов с фотолитической сульфатной серой. Еще одним важным фактом является обнаружение изотопных свидетельств о вовлечении серы в биогенные процессы на ранних этапах развития Земли, т.е. на активную бактериальную деятельность в ту эпоху. Доказательством этого факта послужило сочетание широкого диапазона вариаций $\delta^{34}\text{S}$ и изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, значения которой изменяются в определенных пределах в сульфидах одного из рудопроявлений.

В Кольской провинции в сульфидных Cu-Ni-ЭПГ рудах в практически неизменённых частях Мончегорского интрузивного комплекса также установлено наличие масс-независимого изотопного фракционирования серы со значениями $\Delta^{33}\text{S}$, имеющими значимое отклонение от нуля и выходящее за рамки мантийного диапазона значений $\Delta^{33}\text{S}$. Этот факт дает основание диссертанту утверждать, что сера, вовлечённая в процессы рудообразования, имела не только мантийную природу, но и определенную долю серы, прошедшую фотохимический цикл преобразований в архейской бескислородной атмосфере и захваченная мантийными расплавами путем ассимиляции корового вещества.

В диссертационной работе рассмотрены и вопросы влияния метаморфизма на преобразование изотопного состава серы. В пределах Сибирской платформы мультиизотопные исследования проведены на колчеданном рудопроявлении в пределах архей-раннепротерозойского Шарыжалгайского выступа в северо-восточной части Иркутского блока, в котором первичное оруденение подверглось различным преобразованиям под действием метаморфизма.

В результате установлены следующие характерные особенности: 1) изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов довольно однороден на всей площади опробования и по глубине; 2) сульфидная сера обладает изотопной аномалией по сере-33 и -36 и значения магнитуд $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ варьируют в определенных пределах. На основании полученных данных сделано два вывода: 1) положительные значения изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$, заархивированные в сульфидах черемшанской толщи, связаны с поступлением серы, прошедшей фотохимический цикл преобразований в бескислородной архейской атмосфере, и непосредственно свидетельствуют о вовлечении в рудообразующие процессы фотолитической элементарной серы, которой присущи положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$; 2) сульфиды, показывающие отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$, сохранили следы участия фотолитической сульфатной серы, несущей отрицательные значения изотопной аномалии $\Delta^{33}\text{S}$.

Установлены закономерности изменения магнитуд $\Delta^{33}\text{S}$ сульфидной серы в породах метаморфического и ультраметаморфического этапов образования, выразившиеся в том, что по мере преобразования пород магнитуда изотопной аномалии серы становится меньше. Показано, что существенные изменения величин $\Delta^{33}\text{S}$, произошедшие на стадии ультраметаморфического этапа, вызваны главным образом, процессами смешения серы с положительными и отрицательными величинами $\Delta^{33}\text{S}$. При этом отмечено, что не исключается и привнос серы из дополнительных источников, но разделить эти два процесса (привнос и смешение) не представляется возможным, так как они оба приводят к изменению магнитуды изотопных аномалий в одном направлении, т.е. к её уменьшению.

Установлена чёткая отрицательная корреляционная зависимость между значениями изотопных аномалий серы $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ в сульфидах черемшанской толщи, которая хорошо аппроксимируется прямой линией с наклоном $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -0.9$. Такой наклон является типичным для изотопных трендов серы в осадочных породах возрастом до 2.4 млрд лет и теперь подтвержден на примере серы сульфидов из архейских пород Сибирской платформы. Процессы и факторы, в первую очередь определяющие значение отношений $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, рассматриваются

диссертантом с точки зрения фотолиза SO₂ в бескислородной атмосфере – основной концепции данной работы. Полученные в этом разделе данные лежат в основе четвертого защищаемого положения.

Основные результаты исследований опубликованы в 26 научных работах, в т.ч. 9 статей в изданиях, индексируемых Международными базами данных, перечень которых определен в соответствии с рекомендациями ВАК (Web of Science (SCIE), Scopus), 14 статей в изданиях, индексируемых базой данных RSCI, 3 статьи в изданиях из К-1 «Перечня ВАК». Они также апробированы на большом количестве Всероссийских и Международных совещаний и конференций.

Таким образом, представленная диссертационная работа посвящена актуальной проблеме, имеет несомненную новизну и практическую значимость, полученные результаты исследований имеют высокую репрезентативность и характеризуются высокой достоверностью, широко обсуждались в открытой печати и на многочисленных конференциях и совещаниях.

Считаю, что рассматриваемая диссертационная работа «Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли», соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Веливецкая Татьяна Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Майорова Татьяна Петровна
Кандидат геолого-минералогических наук
Старший научный сотрудник
Старший научный сотрудник
Лаборатория минералогии
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), Институт геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54
Интернет сайт: <https://geo.komisc.ru>
E-mail mayorova@geo.komisc.ru
Тел.: 89121824942

Я, Майорова Татьяна Петровна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«06» августа 2024 г.



