


УТВЕРЖДАЮ:

Директор ДВГИ ДВО РАН




д.г.-м.н. И.А. Тарасенко
"27" ноября 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения
Российской академии наук
(ДВГИ ДВО РАН)

Диссертация «Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли» выполнена в лаборатории стабильных изотопов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель Веливецкая Татьяна Алексеевна работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Дальневосточном геологическом институте Дальневосточного отделения Российской академии наук в лаборатории стабильных изотопов в должности ведущего научного сотрудника.

Веливецкая Татьяна Алексеевна защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Диплом кандидата наук № 028809 выдан 14 марта 1997 г. по решению диссертационного совета К.200.20.01 по геохимии от 11 декабря 1996 г. №6 при Амурском комплексном научно-исследовательском институте Амурского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук по специальности 04.00.02 геохимия, геолого-минералогические науки.

Основное место работы соискателя Веливецкой Татьяны Алексеевны - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, лаборатория стабильных изотопов, должность ведущий научный сотрудник.

Научный консультант – Высоцкий Сергей Викторович, основное место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, лаборатория генетической минералогии и петрологии, главный научный сотрудник, доктор геолого-минералогических наук.

По итогам обсуждения диссертации «Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли» принято следующее заключение:

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертация соискателя Веливецкой Татьяны Алексеевны является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения в области геохимии, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение.

1. Актуальность темы и направленность исследования

Работа посвящена фундаментальным вопросам геохимии изотопов, выявлению законов в распределении изотопов лёгких химических элементов серы и кислорода в геологических системах Земли.

В настоящее время повышенный интерес вызывают изотопные эффекты, которые не могут быть описаны в рамках обычного закона фракционирования изотопов – это явления масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода. Актуальность темы диссертационного исследования обусловлена, прежде всего, проблемами, связанными с (1) происхождением масс-независимого фракционирования изотопов серы в земных породах, (2) выяснением факторов, определяющих циклический круговорот серы на ранних этапах развития Земли и (3) формированием кислородной атмосферы Земли. В настоящее время исследователями предложены теоретические модели, объясняющие возникновение изотопных аномалий серы в архейских породах и появление свободного молекулярного кислорода в атмосфере Земли с точки зрения атмосферных фотохимических процессов. Однако, до сих пор не удавалось получить экспериментальное подтверждение этих моделей, поэтому возникли сомнения в правомерности положений, заложенных в основу теоретических моделей. Основная сложность проблемы заключается в

необходимости экспериментального воспроизведения изотопных эффектов, наблюдаемых в древних породах, без этого все объяснения остаются бездоказательными. Необходимо получить экспериментальные ответы на возникшие, что весьма актуально на данном этапе развития наших знаний в области геохимии изотопов.

Решение проблем требует новых подходов, учитывающих специфику фотохимического состояния атмосферы в архейскую эру, где системообразующая роль должна была принадлежать интенсивному ультрафиолетовому излучению Солнца 2.5 и более млрд лет назад. Учёт этого обстоятельства открывает потенциальную возможность исключить существующие противоречия.

В связи с этим исследования диссертанта были нацелены на выявление процессов, факторов и условий фотохимической трансформации серы и кислорода на ранних этапах развития Земли, путём экспериментального моделирования эффектов изотопного фракционирования серы и кислорода в фотохимических процессах с участием диоксида серы и воды, соответственно. Для получения информации о закономерностях масс-независимого фракционирования изотопов серы требовалось разработать новый метод прецизионного анализа на локальном уровне соотношений серы $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ в сульфидах. Применение прецизионного метода послужило основой в изучении изотопных эффектов серы в сульфидных рудах из пород архейского возраста для решения вопроса о роли атмосферных фотохимических циклов в общем круговороте серы и кислорода на ранних этапах развития Земли.

Объектом исследований явились эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в атмосферных фотохимических процессах с участием SO_2 и H_2O , а также изотопные аномалии серы в сульфидных рудах из архейских комплексов Фенноскандинавского щита и Сибирского кратона.

2. Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад автора в получении результатов, изложенных в работе, засвидетельствован и подтвержден неоднократными выступлениями с докладами на заседаниях ученого совета ДВГИ ДВО РАН, где были доложены и обсуждены результаты, полученные автором диссертации по созданию нового метода, в котором автор лично разрабатывал алгоритмы тестирования и отработки основных физико-химических параметров для измерения состава стабильных изотопов серы на локальном уровне в

образцах сульфидных минералов. Конкретное личное участие автора в работах по моделированию процессов фракционирования изотопов серы и кислорода в фотохимических процессах выражается в обосновании общей методологии экспериментов, их постановки и получении данных изотопных исследований для экспериментально полученных образцов. В работах по изучению изотопных эффектов серы в сульфидных рудах Фенноскандинавского щита и Сибирского кратона автор лично получил значительный объём данных по соотношению изотопов серы, включая малораспространённые изотопы серы с массой 33 и 36. Тем самым подтверждается значительный индивидуальный вклад автора в постановку и выполнение задач проведённых исследований, в обоснование новых научных положений, высказанных в диссертационной работе.

3. Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность научных результатов обусловлена применением новейших высокоточных методов пробоподготовки и измерения изотопных отношений серы и кислорода в экспериментальных и природных образцах; обоснованным выбором методов экспериментального моделирования, математической обработки и анализа экспериментально полученных данных; представительность и объём полученных данных достаточен для получения научных выводов. Результаты исследований опробованы при реализации проектов РФФИ; отражены в докладах на международных, российских конференциях, а также в публикациях в рецензируемых научных изданиях.

4. Научная новизна результатов

Представление о фотолизе SO_2 в первичной атмосфере Земли, как об источнике масс-независимого фракционирования изотопов серы в породах архейского возраста, получило экспериментальное обоснование. Тем самым решена проблема о признании изотопных аномалий серы прямым свидетельством отсутствия свободного молекулярного кислорода в архейской атмосфере Земли. Впервые обоснована идея о системообразующей роли интенсивного УФ-излучения Солнца в фотохимических процессах, ответственных за возникновение феномена – эффекта масс-независимо фракционированной серы в архейских породах.

Разрешена проблема формирования пероксида водорода (H_2O_2) при фотолизе воды в бескислородных условиях. Тем самым получены доказательства в пользу гипотезы о фотохимическом источнике поступления свободного молекулярного кислорода в атмосферу Земли на рубеже архея и протерозоя. Установлены новые экспериментальные факты, указывающие на

то, что генерируемый в первичной атмосфере Земли H_2O_2 являлся носителем изотопной аномалии кислорода. Это открывает новую возможность в идентификации источника оксигенизации первичной атмосферы Земли.

Впервые обнаружена масс-независимо фракционированная сера-33 и -36 в сульфидных рудах из архейских комплексов Фенноскандинавского щита и Сибирского кратона. Это предоставляет убедительные свидетельства для признания процессов, механизмов и условий фотохимического круговорота серы в примитивной атмосфере Земли явлением планетарного значения. Атмосферные фотохимические процессы играли активную роль в общем круговороте серы и кислорода в архее и являлись ключевым фактором в перераспределении изотопов на начальных этапах развития Земли.

Создан новый прецизионный метод, в котором успешно разрешены наиболее сложные проблемы, серьёзно ограничивающие точность определения соотношений стабильных изотопов серы (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S), что позволило выйти на качественно новый уровень в изучении природных вариаций изотопного состава серы и изотопных аномалий серы ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) в породах и рудах. Новый метод, по сравнению с существующими аналогами, имеет несомненные преимущества, в том числе высокое пространственное разрешение (локальность) изучения распределения изотопных отношений серы в сульфидных минералах.

5. Теоретическая и практическая значимость

Выполненные исследования предоставляют доказательства фотохимической природы возникновения изотопных аномалий серы в сульфидах из пород архейского возраста, предоставляют доказательства возникновения эффектов масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в фотохимических процессах с участием H_2O в бескислородной атмосфере, что вносит существенный вклад в развитие представлений о геохимическом цикле серы в архее и источниках возникновения свободного кислорода в атмосфере. В работе также получило дальнейшее развитие направление исследований, связанное с разработкой методов оценки изотопных отношений в природных объектах. Полученные результаты могут быть использованы для обоснованного выбора параметров при построении моделей, описывающих эволюционные процессы в гео-биологических системах и оценке условий окружающей среды на временном масштабе первых двух миллиардов лет существования нашей планеты. Представленный в работе новый лазерный метод для локального изотопного анализа серы широко используется в исследованиях, проводимых в научных

российских организациях в рамках комплексного изучения геологических и систем.

6. Ценность научных работ соискателя, полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Результаты научных работ, использованные в диссертации, изложены в 26 публикациях в рецензируемых научных изданиях, из которых 9 статей в изданиях, индексируемых международными базами данных, перечень которых определён в соответствии с рекомендациями ВАК, 14 статей в изданиях, индексируемых базой данных RSCI и 3 статьи опубликованы в изданиях из К-1 "Перечня ВАК".

Перечень публикаций соискателя по материалам диссертации:

- 9 статей в изданиях, индексируемых международными базами данных, перечень которых определён в соответствии с рекомендациями ВАК (Web of Science (SCIE), Scopus)

1. **Velivetskaya T.A.**, Ignatiev A.V., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. Mass-independent fractionation of oxygen isotopes during H₂O₂ formation by gas-phase discharge from water vapour // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016. Vol. 193. P. 54–65.

2. **Velivetskaya T.A.**, Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. Experimental studies of the oxygen isotope anomalies ($\Delta^{17}\text{O}$) of H₂O₂ and their relation to radical recombination reactions // *Chemical Physics Letters*. 2018. Vol. 693. P. 107–113.

3. Ignatiev A.V., **Velivetskaya T.A.**, Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution // *Chemical Geology*. 2018. Vol. 493. P. 316–326.

4. **Velivetskaya T.A.**, Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. An improved femtosecond laser-ablation fluorination method for measurements of sulfur isotopic anomalies ($\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$) in sulfides with high precision // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2019. Vol. 33. P. 1722–1729.

5. **Velivetskaya T.A.**, Ignatiev A.V., Reize M.V., Kiyashko S.I. Open tube combustion method of organic samples for stable carbon isotope analysis // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2007. Vol. 21. P. 2451–2455.

6. **Velivetskaya T.A.**, Ignatiev A.V., Gorbarenko S.A. Carbon and oxygen isotope microanalysis of carbonate // *Rapid communications in mass spectrometry*. 2009. Vol. 23. P. 2391–2397.

7. Ignatev A., **Velivetckaia T.**, Sugimoto A., Ueta A. A soil water distillation technique using He-purging for stable isotope Analysis // *Journal of hydrology*. 2013. Vol. 498. P. 265–273.

8. Vysotskiy S.V., Nechaev V.P., Kissin A.Yu., Yakovenko V.V., Ignat'ev A.V., **Velivetskaya T.A.**, Sutherland F.L., Agoshkov A.I. Oxygen isotopic composition as an indicator of ruby and sapphire origin: A review of Russian occurrences // *Ore Geology Reviews*. 2015. Vol. 68. P. 164–170.

9. Vysotskiy S.V., **Velivetskaya T.A.**, Ignatiev A.V., Slabunov A.I., Aseeva A.V. Multiple Sulfur Isotope Evidence for Bacterial Sulfate Reduction and Sulfate Disproportionation Operated in Mesoarchaeal Rocks of the Karelian Craton // *Minerals* 2022, 12, 1143.

- 14 статей в изданиях, индексируемых базой данных RSCI

10. Игнат'ев А.В., **Веливецкая Т.А.**, Яковенко В.В. Эффект масс-независимого фракционирования изотопов серы ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) при фотолизе SO_2 в экспериментах с широкополосным источником света // *Геохимия*. 2019. Т. 64, №7. С. 689–699.

11. **Веливецкая Т.А.**, Игнат'ев А.В., Яковенко В.В. Масс-независимое фракционирование изотопов серы в фотохимических процессах SO_2 под воздействием УФ излучения различных длин волн // *Геохимия*. 2020. Т. 65, № 11. С. 1080–1091.

12. **Velivetskaya T.A.**, Ignatiev A.V., Gorbarenko S.A. An Installation for the Preparation of Foraminifera Micro Samples for the Isotopic Analysis of Carbon and Oxygen // *Journal of Analytical Chemistry*. 2010. Vol. 65, № 13. P. 1356–1363.

13. Яковенко В.В., Игнат'ев А.В., **Веливецкая Т.А.** Применение метода восстановления серы реактивом Киба для последующего изотопного анализа природных сульфатов и серной кислоты. // *Геохимия*. 2021. Т. 66, № 4. С. 379–384.

14. Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Левицкий В.И., Демонтерова Е.И., Левицкий И.В., Игнат'ев А.В., **Веливецкая Т.А.** Новые данные о возрасте гранулитов Черемшанской толщи Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирской платформы // *Доклады Академии наук*. 2020. Т. 491, № 2. С. 60–65.

15. Ханчук А.И., Гроховский В.И., Игнат'ев А.В., **Веливецкая Т.А.**, Кияшко С.И. Первые данные изотопного состава кислорода, углерода и серы метеорита “Челябинск” // *Доклады Академии наук*. 2013. Т. 452, № 3. С. 317–320.

16. Игнат'ев А.В., Ханчук А.И., Высоцкий С.В., **Веливецкая Т.А.**, Левицкий В.И., Терехов Е.Н. Первые данные масс-независимого фракционирования изотопов серы в сульфидах из пород восточной части Фенноскандинавского щита // *Доклады Академии наук*. 2016. Т. 469, № 6. С. 714–716.

17. Высоцкий С.В., Игнат'ев А.В., Левицкий В.И., Будницкий С.Ю., **Веливецкая Т.А.** Новые данные по стабильным изотопам минералов корундоносных образований северной Карелии (Россия) // *Доклады Академии наук*. 2011. Т. 439, № 1. С. 95–98.

18. Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Кулешевич Л.В., Игнатъев А.В., Слабунов А.И., **Веливецкая Т.А.** Мультиизотопный состав серы сульфидов и микрофоссилии мезоархейского колчеданного рудопроявления лекса карельского кратона: новые данные о роли абиогенных и биогенных факторов при формировании древнейших руд // Доклады Академии наук. 2019. Т. 485 № 5, С. 65–69.

19. Высоцкий С.В., **Веливецкая Т.А.**, Игнатъев А.В., Кулешевич Л.В., Слабунов А.И. Мультиизотопный состав серы мезоархейских колчеданных месторождений Карельского кратона: Значимость для определения источников серы, биогеохимических процессов и генезиса месторождений. Геология и геофизика. 2022. т. 63, № 11, с. 1544-1565.

20. **Веливецкая Т.А.**, Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Игнатъев А.В., Кулешевич Л.В. Распространение изотопных аномалий серы в архее (на примере Карельского и Сибирского кратонов) // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2022. Т. 502. № 1. С. 10-15.

21. Высоцкий С.В., Игнатъев А.В., Левицкий В.И., Нечаев В.П., **Веливецкая Т.А.**, Яковенко В.В. Геохимия стабильных изотопов корундоносных образований Северной Карелии как индикатор необычных условий формирования // Геохимия. 2014. № 9. С. 843–853.

22. Высоцкий С.В., Игнатъев А.В., Левицкий В.И., **Веливецкая Т.А.**, Асеева А.В., Левицкий И.В., Мехоношин А.С. Источники серы сульфидной минерализации в архейских толщах Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона по мультиизотопным данным // Геология и геофизика. 2019. Т. 60, № 8. С. 1091–1107.

23. Горячев Н.А., Игнатъев А.В., **Веливецкая Т.А.**, Будяк А.Е., Тарасова Ю.И. Опыт применения локального анализа изотопного состава серы сульфидов руд крупнейших месторождений Бодайбинского Синклинория (Восточная Сибирь) // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484, № 4. С. 460–463.

- 3 статьи в изданиях из К-1 "Перечня ВАК"

24. **Веливецкая Т.А.**, Игнатъев А.В., Яковенко В.В., Будницкий С.Ю., Высоцкий С.В. Масс-независимый изотопный эффект в роли индикатора антропогенного и природного источников перекиси водорода в природных водах // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2016. Т. 5. С. 5–10.

25. Высоцкий С.В., **Веливецкая Т.А.**, Игнатъев А.В., Асеева А.В., Яковенко В.В. Влияние архейской атмосферы на формирование вулканогенно-осадочных сульфидных руд (по данным мультиизотопного состава серы) // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2023, № 4, С. 70-81.

26. Высоцкий С.В., Яковенко В.В., Игнатъев А.В., **Веливецкая Т.А.**, Нечаев В.П. Изотопный состав кислорода как индикатор генезиса рубинов и

сапфиров // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2014. № 4. С. 25–31.

7. Апробация результатов

Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях:

Международная конференция IMSC «The 19th International Mass Spectrometry Conference» (Киото, Япония, 2012);

Международная конференция ISI «The 7th International Symposium on Isotopomers» (Токио, Япония, 2014);

Международная геохимическая конференция Goldschmidt (Прага, Чехия, 2015; Международной конференции JESIUM «Joint European Stable Isotopes User group Meeting» (Гент, Бельгия, 2016);

Всероссийское научное совещание «Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту)» (Иркутск, 2016, 2017, 2018);

Международная конференция «XIVth Workshop of the European Society for Isotope Research» (Говора, Румыния, 2017);

V Международная конференция «Ультрамафит-мафитовые комплексы: геология, строение, рудный потенциал» (с. Гремячинск, Республики Бурятия, 2017); Международная конференция “Geoanalysis 2018” «10th International conference on the analysis of geological and environmental materials» (Сидней, Австралия, 2018); XXII Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова (Москва, ГЕОХИ РАН, 2019).

8. Соответствие диссертации требованиям, установленным пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней

Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным п.14 Положения о присуждении ученых степеней. Текст диссертации представляет собой научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылки на автора и (или) источник заимствования. При использовании в диссертации результатов научных работ, выполненных автором лично и/или в соавторстве, это обстоятельство отмечено в диссертации.

8. Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите.

Содержание диссертации соответствует пункту 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», пункту 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», пункту 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» и пункту 19 «Изучение закономерностей эволюции геохимических процессов в геологической истории Земли и истории ее биосферы, разработка прогнозного аспекта геохимических исследований» Паспорта научной специальности 1.6.4. «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

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

Заключение принято на заседании Ученого совета ДВГИ ДВО РАН.

Присутствовало на заседании 15 человек. Результаты голосования: "за" – 15 чел., "против" – 0 чел., "воздержалось" – 0 чел., протокол № 5 от 23 ноября 2023 г.



Лихачева Олеся Юрьевна
к.г.-м.н., Ученый секретарь ДВГИ ДВО РАН