

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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.

Представленная к защите диссертационная работа общим объемом 288 стр. состоит из Введения, пяти глав, Заключения, списка использованной литературы (483 наименования) и списка работ автора по теме диссертации. Диссертация проиллюстрирована 72 рисунками и 19 таблицами, размещенными в тексте.

Актуальность темы диссертации определяется фундаментальным характером решаемой научной проблемы. Результатами фундаментальных исследований служат новые идеи, принципы и теории, которые не сразу могут быть использованы, но, тем не менее, они составляют основу научно-технического прогресса. Известно, что фундаментальные исследования являются необходимым предшественником почти всех прикладных научных достижений и связанных с ними инновациями. Именно поэтому такие исследования были и будут актуальными.

Степень обоснованности и достоверности защищаемых положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их научная новизна.

К защите выдвинуты 4 положения.

В первом защищаемом положении представлен разработанный автором новый метод прецизионного изотопного анализа серы, без которого достижение цели диссертационного исследования было бы невозможно. Разработка включает модернизацию всех стадий подготовки образца к изотопному анализу — лазерный отбор пробы, получение, очистку и ввод SF₆ в масс-спектрометр. В результате устранены все возможные источники ошибок и достигнута требуемая точность измерения изотопных отношений.

В диссертации (стр. 52–76) весьма детально описаны конструктивные особенности разработанной системы напуска и подробно изложена методика проведения анализа. В табличной форме представлены результаты статистически представительных серий анализов стандартных образцов, иллюстрирующие точность измерений. В целом обоснованность данного защищаемого положения никаких сомнений не вызывает.

Во втором защищаемом положении представлены экспериментальные доказательства правильности представлений о фотолизе SO₂ как механизме т.н. «масс-независимого» фракционирования изотопов серы в архейской атмосфере и причине возникновения изотопных аномалий в сульфидах архейского возраста.

В основу исследования положено предположение о том, что солнечное излучение в архее по интенсивности и спектральным характеристикам существенно отличалось от сегодняшнего. Поэтому, в отличие от предшественников, автором при рассмотрении вопросов фотохимии SO₂ как источника изотопных аномалий серы впервые приняты во внимание процессы, инициируемые коротковолновым УФ излучением ($\lambda < 200$ нм), а также учтено относительное распределение интенсивности излучения в спектре.

На страницах 83–119 в табличной и графической формах представлены результаты экспериментальных исследований фракционирования изотопов серы в процессах фотолиза SO_2 в зависимости от спектральных характеристик излучения, источниками которого служили лампы различных типов, а также от параметров среды (температура, давление газа). Аналитические данные сопровождаются тщательным анализом полученных результатов, их обсуждением и научным обоснованием выявленных закономерностей.

В результате экспериментально доказано, что изотопные эффекты, ассоциирующиеся с фотолизом SO_2 в коротковолновой ($\lambda < 200$ нм) и длинноволновой ($\lambda > 200$ нм) областях спектра существенно отличаются по своим характеристикам, и спектральный состав излучения является определяющим фактором в контроле величины наклона изотопных трендов. Данное явление связано с различными механизмами взаимодействия молекул SO_2 с фотонами разных энергий. Показано существование таких условий протекания фотохимических реакций, при которых производимые изотопные эффекты соответствуют характеристикам, свойственным изотопному составу серы сульфидов из пород архейского возраста.

Таким образом, гипотеза о фотолизе SO_2 как причине фракционирования изотопов серы в архейской атмосфере Земли впервые получила экспериментальное обоснование. Выявлены факторы, которые контролируют отношения изотопов серы в продуктах фотолиза. Достоверность выводов, сформулированных как второе защищаемое положение, в полной мере подтверждается представленными в диссертации фактическими данными.

В третьем защищаемом положении обобщены результаты экспериментального исследования фотохимических процессов с участием воды (стр. 131–182). Для проведения исследований были разработаны и сконструированы оригинальные установки, при помощи которых на пары воды воздействовали электрическими разрядами и УФ-излучением, а полученные продукты реакции готовили к изотопному анализу кислорода.

В результате исследований впервые в процессе диссоциации H_2O в бескислородной атмосфере при нормальных условиях удалось получить стабильный продукт H_2O_2 . Таким образом, экспериментально подтверждена гипотеза, согласно которой молекулярный кислород в древней атмосфере Земли мог иметь фотохимическую природу.

Другим новым и весьма важным результатом является обнаружение эффекта «масснезависимого» фракционирования изотопов кислорода при образовании H_2O_2 в бескислородных условиях. Установлено, что аномальное обогащение пероксида водорода изотопом ^{17}O не зависит от применяемого способа диссоциации молекул воды, поэтому его объяснение дано на основе теории магнитного изотопного эффекта в радикальных реакциях. Выявленный экспериментальный факт, как справедливо указывает автор, предоставляет новую возможность для объективной идентификации источников оксигенации древней атмосферы Земли.

Выводы, сделанные автором на основании полученных результатов, достаточно убедительны и всесторонне обоснованы.

Четвертое положение посвящено исследованиям изотопного состава серы в архейских породах (стр. 183–236). В пределах Фенноскандинавского (Балтийского) щита был изучен изотопный состав серы образцов сульфидных руд, отобранных на стратиформных колчеданных объектах Карелии (четыре рудопроявления), а также из Мончегорского рудоносного плутона на Кольском полуострове. В пределах Сибирской платформы был исследован изотопный состав

серы сульфидов из высокометаморфизованных архейских пород Шарыжалгайского краевого выступа фундамента (гранулитовая фация).

Результаты выполненных анализов $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ представлены в таблицах и сопровождаются детальным обсуждением. На всех изученных объектах обнаружена изотопно-аномальная сера, которая с учетом новых экспериментальных данных автора может быть определена как сера фотолитического происхождения. В совокупности с известными закономерностями проявления изотопных аномалий серы в древних осадочных породах Африки, Австралии и Америки новые результаты, установленные при изучении мультиизотопных характеристик сульфидной серы из архейских пород Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы, позволяют автору сделать обоснованный вывод о глобальном значении фотохимических атмосферных процессов в архейском круговороте серы. В качестве дополнительного доказательства данного положения указан общий для всех кратонов характер корреляционной взаимосвязи между величинами $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, который не зависит от локальных условий формирования сульфидной минерализации. Именно поэтому состав и интенсивность спектральных компонентов солнечного излучения как параметр общепланетарного значения мог служить в качестве главного фактора, контролирующего «масс-независимые» изотопные эффекты в архейской атмосфере Земли.

Таким образом, все защищаемые положения и выводы в диссертации обоснованы всесторонне и достаточно обстоятельно. Их достоверность обеспечивается представительными аналитическими данными, полученными на современном высокоточном оборудовании с использованием международных стандартных образцов и полностью представленными в диссертации в табличной форме.

Замечания.

По формулировке защищаемых положений, структуре, основному содержанию и оформлению диссертации замечаний нет. Присутствуют мелкие недочеты, которые в такой объемной работе неизбежны. Работа тщательно продумана, логично построена и написана хорошим литературным языком.

Есть два замечания, которые можно рассматривать в качестве пожеланий автору для дальнейших исследований.

1. По непонятным причинам за рамками исследования остался анализ изотопных характеристик сульфатной серы, которая образуется в процессе экспериментов по фотолизу SO_2 . Данный пробел в дальнейшем желательно восполнить.

2. Известно, что некоторые мантийные образования содержат серу, изотопный состав которой несет признаки «масс-независимого» фракционирования. Предполагают, что изотопно-аномальная сера экзогенного происхождения могла попасть в мантию в результате субдукции. В диссертации это отмечается (стр. 218–219). Поэтому при рассмотрении возможных источников серы с околонулевыми значениями $\delta^{34}\text{S}$, особенно в магматических породах, представляется целесообразным использование термина «ювенильная», а не «мантийная» сера.

Научная и практическая значимость научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научная значимость диссертации заключается в том, что на основании полученных автором экспериментальных данных процессы фотоллиза SO_2 и H_2O в архейской атмосфере Земли можно перевести из разряда гипотетических в разряд объективно существовавших природных явлений. В свою очередь это дает основание для вывода о росте уровня свободного молекулярного кислорода в атмосфере как главной причине исчезновения изотопной аномалии серы в породах на рубеже архея и протерозоя. Данный вопрос непосредственно связан с фундаментальной проблемой выявления причин перехода ранней атмосферы Земли от восстановительного состояния к окислительному. Принятие такой точки зрения в дальнейшем позволит использовать параметры изотопных аномалий для уточнения характеристик солнечного излучения на ранних этапах развития нашей планеты. Установленное аномальное обогащение фотолитического пероксида водорода изотопом ^{17}O открывает потенциальную возможность определения источника кислорода, участвовавшего в процессах окисления растворённых в архейских морях металлов и, соответственно, первоисточника поступления O_2 в атмосферу.

Практическая значимость заключается в разработке и реализации нового метода изотопной масс-спектрометрии с фемтосекундной лазерной абляцией (Фс-ЛА-ГХ/МС) для локального прецизионного определения всех изотопных отношений серы в сульфидных минералах.

Применение метода обеспечит дальнейшее исследование закономерностей, связанных с «масс-независимым» фракционированием изотопов серы, более обоснованное определение источников рудного вещества в архейских сульфидных месторождениях, а также целенаправленное изучение круговорота серы в системе «кора-мантия». Кроме того, метод может успешно применяться и для анализа локальных вариаций значений $\delta^{34}\text{S}$ в отдельных кристаллах сульфидов любого возраста, что значительно расширит возможности изотопно-геохимических исследований при изучении рудных месторождений.

Полнота публикаций соискателя в научной печати

Материалы диссертации полностью изложены в научных публикациях, в числе которых 26 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК. Результаты исследований многократно обсуждались на всероссийских и международных совещаниях и конференциях.

Автореферат отражает основное содержание и выводы диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Т.А.Веливецкой является завершённой научно-квалификационной работой, в которой полностью решены поставленные перед соискателем задачи:

— разработан и реализован новый метод прецизионного мультиизотопного локального анализа серы;

— экспериментально выявлены закономерности фракционирования изотопов серы при фотоллизе SO_2 в зависимости от условий протекания процесса;

— экспериментально обоснована возможность образования стабильного пероксида водорода при фотолизе воды в бескислородных условиях и выявлены закономерности фракционирования изотопов кислорода в данном процессе;

— исследованиями изотопного состава серы сульфидов на рудных объектах Балтийского щита и Сибирской платформы подтвержден глобальный характер распространения изотопных аномалий, которые могут быть связаны с фотолизом SO_2 в архейской атмосфере.

В результате выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как крупное научное достижение фундаментального характера. Экспериментально обоснованы факторы и условия фотохимической трансформации SO_2 и H_2O в бескислородной среде, которая могла привести к возникновению изотопно-аномальной серы, входящей в состав сульфидов архейского возраста, а также к появлению свободного кислорода в атмосфере Земли.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.6.4 - «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых», а именно пунктам 13, 14, 15, 19.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в п. 9-14 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"), а ее автор Веливецкая Татьяна Алексеевна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Оппонент: Кряжев Сергей Гаврилович



27 сентября 2024 г.

Сведения об оппоненте:

Организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» (ФГБУ «ЦНИГРИ»).

Почтовый адрес: 117545, Москва, Варшавское шоссе, д.129, корп.1

Телефон 8-(495)-315-43-65 доб. 278. *E-mail:* kryazhev@tsnigri.ru

Должность: Начальник отдела минералогии и изотопной геохимии

Ученое звание: старший научный сотрудник.

Ученая степень: доктор геолого-минералогических наук по специальности 25.00.11 (1.6.10) – геология, поиски и разведка твердых полезных ископаемых, минерагения.

Я, Кряжев Сергей Гаврилович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой Диссертационного совета, и их дальнейшую обработку, в том числе на размещение сведений на сайте ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН.



Сведения об официальном оппоненте

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

на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук

Я, Кряжев Сергей Гаврилович, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Веливецкой Татьяны Алексеевны на тему «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.

Фамилия, имя, отчество	Кряжев Сергей Гаврилович
Гражданство	Гражданин Российской Федерации
Ученая степень	Доктор геолого-минералогических наук по специальности 25.00.11 (1.6.10) — геология, поиски и разведка твердых полезных ископаемых, минерагения.
Ученое звание	Старший научный сотрудник по специальности 25.00.11 (1.6.10) — геология, поиски и разведка твердых полезных ископаемых, минерагения.
Основное место работы:	
Почтовый индекс, адрес, телефон, адрес электронной почты, адрес официального сайта организации	117545, г. Москва, шоссе Варшавское, дом 129 корпус 1. Тел. +7 (495) 313-18-18. E-mail. tsnigri@tsnigri.ru . Официальный сайт: www.tsnigri.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» (ФГБУ «ЦНИГРИ»)
Наименование подразделения	Отдел минералогии и изотопной геохимии.
Должность	Начальник отдела.
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	
1.	Бортников Н.С., Аранович Л.Я., Кряжев С.Г., Смирнов С.З., Гоневчук В.Г., Семеняк Б.И., Дубинина Е.О., Гореликова Н.В., Соколова Е.Н. Баджальская оловоносная магматогенно-флюидная система (Дальний Восток, Россия): переход от кристаллизации гранитов к гидротермальному отложению руд // Геология рудных месторождений. 2019. том 61, № 3, С. 3–31.
2.	Serguei G. Soloviev, Sergey G. Kryazhev, Svetlana S. Dvurechenskaya Genesis of the Maikhura tungsten-tin skarn deposit, Tajik Tien Shan: Insights from petrology, mineralogy, and fluid inclusion study // Ore Geology Reviews. Volume 104. 2019. pp.561–588.
3.	Serguei G. Soloviev & Sergey G. Kryazhev Geology, mineralization, and fluid inclusion characteristics of the Koitash redox-intermediate W–Mo skarn and W–Au stockwork deposit, western Uzbekistan, Tien Shan // Mineralium Deposita. Volume 54. Issue 8. PP.1179–1206. https://doi.org/10.1007/s00126-019-00869-5 .
4.	Serguei G. Soloviev & Sergey Kryazhev & Svetlana Dvurechenskaya Geology, igneous geochemistry, mineralization, and fluid inclusion characteristics of the Kougarak tin-tantalum-lithium prospect, Seward Peninsula, Alaska, USA. // Mineralium Deposita. 2020. Volume 55, pp. 79-106 https://doi.org/10.1007/s00126-019-00883-7 .
5.	Serguei G. Soloviev, Sergey G. Kryazhev, Svetlana S. Dvurechenskaya. Geology, mineralization, and fluid inclusion characteristics of the Meliksu reduced tungsten skarn deposit, Alai Tien Shan, Kyrgyzstan: Insights into conditions of formation and regional links to gold mineralization. Ore Geology Reviews. Volume 111. 2019.

6.	Serguei G. Soloviev, Sergey G. Kryazhev, Svetlana S. Dvurechenskaya, Victor I. Uyutov. Geology, mineralization, fluid inclusion, and stable isotope characteristics of the Sinyukhinskoe Cu-Au skarn deposit, Russian Altai, SW Siberia. // Ore Geology Reviews. Volume 112. 2019. 103039. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103039
7.	Serguei G. Soloviev, Sergey G. Kryazhev, Svetlana S. Dvurechenskaya, Vladislav E. Vasyukov, Dmitry A. Shumilin, Konstantin I. Voskresensky. The superlarge Malmyzh porphyry Cu-Au deposit, Sikhote-Alin, eastern Russia: Igneous geochemistry, hydrothermal alteration, mineralization, and fluid inclusion characteristics // Ore Geology Reviews. Vol. 113. 2019. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103112
8.	Фридовский В.Ю., Кряжев С.Г., Горячев Н.А. Физико-химические условия формирования кварца золоторудного месторождения Базовское (восточная Якутия, Россия) // Тихоокеанская геология. 2019. Т. 38. № 5. С. 14-24.
9.	Soloviev S.G., Kryazhev S.G., Dvurechenskaya S.S., Trushin S.I. The large Bakyrchik orogenic gold deposit, eastern Kazakhstan: Geology, mineralization, fluid inclusion, and stable isotope characteristics // Ore Geology Reviews, 2020, v.127, p.1-28, paper # 103863.
10.	Serguei G. Soloviev, Sergey G. Kryazhev, Vasily N. Shapovalenko, Gregory S. Collins, Svetlana S. Dvurechenskaya, Daria S. Bukhanova, Anton I. Ezhov, Konstantin I. Voskresensky. The Kirganik alkalic porphyry Cu-Au prospect in Kamchatka, Eastern Russia: A shoshonite-related, silica-undersaturated system in a Late Cretaceous island arc setting // Ore Geology Reviews. 2021. Т. 128. С. 103893. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103893!
11.	Пачерский Н. В., Кряжев С. Г., Наумов Е. А., Десятова Д. Ю., Двуреченская С. С., Самойленко М. В. Новые данные по золото-редкометалльному оруденению Центрально-Колымского золотоносного района: возраст, условия образования, состав, рудоконтролирующие факторы. Руды и металлы. 2021. № 2. с. 69–90. DOI: 10.47765/0869-5997-2021-10011
12.	Soloviev S.G., Voskresensky K.I., Sidorova N.V., Kryazhev S.G., Dvurechenskaya S.S., Shapovalenko V.N., Semenova D.V., Kalinin Y.A. The Glafirinskoe and related skarn Cu-Au-W-Mo deposits in the Northern Altai, SW Siberia, Russia: geology, igneous geochemistry, zircon U-Pb geochronology, mineralization, and fluid inclusion characteristics // Ore Geology Reviews. 2021. Т. 138. С. 104382.
13.	Soloviev S.G., Bortnikov N.S., Kryazhev S.G., Dvurechenskaya S.S., Kryazhev V.S., Emkuzhev M.S. The superlarge Tyrnyauz skarn W-Mo and stockwork Mo(-W) to Au(-Mo, W, Bi, Te) deposit in the Northern Caucasus, Russia: geology, geochemistry, mineralization, and fluid inclusion characteristics // Ore Geology Reviews. 2021. Т. 138. С. 104384.
14.	Соловьев С.Г., Кряжев С.Г., Семенова Д.В., Калинин Ю.А., Кряжев В.С., Емкужев М.С., Бортников Н.С. Изотопный U-Pb-возраст циркона (метод LA-ICP-MS) из магматических пород и некоторые аспекты генезиса Mo-W-месторождения Тырныауз (Сев. Кавказ) // Геология рудных месторождений. 2021. Т. 63. № 5. С. 427-450.
15.	Кряжев С. Г., Берковский Е. М. Флюидный режим формирования Олимпиадинского золото-сульфидного месторождения // Отечественная геология. 2023. № 1. С.20–33.

Я, Кряжев Сергей Гаврилович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку, в том числе на размещение сведений на сайте ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Официальный оппонент

С.Г.Кряжев

Подпись ЗАВЕРЯЮ

 Секретарь М.П.



28 июня 2024 г.