

Соискатель: **ВЕЛИВЕЦКАЯ ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА**

Тема диссертационной работы:

«ЭФФЕКТЫ МАСС-НЕЗАВИСИМОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ И КИСЛОРОДА В АРХЕЙСКОЙ АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ»

Шифр и наименование научной специальности и отрасли науки, по которым выполнена диссертация: **1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых**

На заседании **16 ОКТЯБРЯ 2024 ГОДА ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ 24.1.195.02** на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук **ПРИНЯЛ РЕШЕНИЕ: ПРИСУДИТЬ ВЕЛИВЕЦКОЙ ТАТЬЯНЕ АЛЕКСЕЕВНЕ УЧЕНУЮ СТЕПЕНЬ ДОКТОРА ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ НАУК ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ МИНЕРАЛОГИЯ, КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. ГЕОХИМИЯ, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ** за разработку и экспериментальное подтверждение положений о фотохимической природе масс-независимых изотопных эффектов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, включая **12** докторов наук по специальности **1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых** (отрасль наук – геолого-минералогические науки), участвовавших в заседании, из **27** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – **19**, против – **0**, недействительных бюллетеней – **1**.

(Протокол № 9 от 16.10.2024).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.195.02,

созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 16.10.2024, № 9

О присуждении **Веливецкой Татьяне Алексеевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени доктора геолого-минералогических наук.

Диссертация «**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 принята к защите 2 июля 2024г., протокол № 5, диссертационным советом 24.1.195.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии наук (ГЕОХИ РАН), 119991, ГСП-1 г. Москва, ул. Косыгина, д.19, утвержденного приказом Минобрнауки РФ №2135/нк от 27.11.2023.

Соискатель **Веливецкая Татьяна Алексеевна**, «26» декабря 1962 года рождения, в 1985 году окончила Дальневосточный государственный университет. Решением Государственной экзаменационной комиссии присвоена квалификация «физик, преподаватель» по специальности «ядерная физика».

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 04.00.02 – геохимия «Изотопно-геохимические закономерности формирования Майминовского серебро-полиметаллического месторождения (Приморье)» защитила в 1996 году в диссертационном совете, созданном на базе Амурского комплексного научно-исследовательского института Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Соискатель **Веливецкая Татьяна Алексеевна** работает ведущим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Дальневосточном геологическом институте Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории стабильных изотопов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Научный консультант – доктор геолого-минералогических наук, **Высоцкий Сергей Викторович**, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, главный научный сотрудник, заведующий отделом петрологии и минералогии, руководитель лаборатории генетической минералогии и петрологии.

Официальные оппоненты:

Кряжев Сергей Гаврилович, доктор геолого-минералогических наук, Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов, старший научный сотрудник, начальник отдела минералогии и изотопной геохимии, г. Москва;

Дубинина Елена Олеговна, доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, главный научный сотрудник, г. Москва;

Покровский Борис Глебович, доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН, Геологический институт РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией геохимии изотопов и геохронологии, г. Москва дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, г.Новосибирск в своем **положительном отзыве**, подписанном Шацким Владиславом Станиславовичем, доктором геолого-минералогических наук, академиком РАН, главным научным сотрудником лаборатории Экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса ИГМ СО РАН и Реутским Вадимом Николаевичем, доктором геолого-минералогических наук, профессором РАН, ведущим научным сотрудником лаборатории Изотопно-аналитической геохимии ИГМ СО РАН, указала, что «По научной новизне, объему выполненных исследований, актуальности и практической значимости полученных результатов диссертация Татьяны Алексеевны Веливецкой представляет собой цельную завершённую 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 №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).

Соискатель имеет 236 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 26 статей в соавторстве в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Международных реферативных базах данных и рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации (категории К1 и К2), и 45 тезисов.

В работах по теме диссертации представлены результаты экспериментальных исследований фракционирования изотопов серы, включая малораспространённые изотопы серы-33 и -36, в фотохимических процессах, как потенциального источника изотопных аномалий, заархивированных в архейских породах; результаты экспериментального моделирования фотохимии воды, как фотохимического источника появления кислорода в атмосфере Земли на рубеже архея и протерозоя; результаты исследования масс-независимого фракционирования изотопов кислорода и механизм его возникновения в процессах фотоллиза воды; результаты изучения изотопных аномалий серы в архейских комплексах Фенноскандинавского щита и юга Сибирской платформы, как индикатора геохимического цикла серы в архейское время; результаты разработки нового метода фемтосекундной лазерной абляции/фторирования сульфидов для изучения природных вариаций в соотношении всех четырёх стабильных изотопов серы в сульфидах на локальном уровне. Результаты, представленные в публикациях, носят фундаментальный характер, вносят вклад в развитие наших знаний в области геохимии изотопов, предоставляют новые возможности для распознавания ключевых процессов, влияющих на глобальный круговорот серы и кислорода в архее.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах Веливецкой Т.А.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

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. 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.
 3. **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.
 4. **Веливецкая Т.А.**, Игнатьев 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.
 5. Игнатьев 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.
 6. **Velivetskaya T.A.**, Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. Experimental studies of the oxygen isotope anomalies ($\Delta^{17}\text{O}$) of H_2O_2 and their relation to radical recombination reactions // *Chemical Physics Letters*. 2018. Vol. 693. P. 107–113.
 7. 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. Vol. 12. P. 1143.
 8. Высоцкий С.В., **Веливецкая Т.А.**, Игнатьев 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.
 9. **Веливецкая Т.А.**, Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Игнатьев 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.
 10. Высоцкий С.В., Игнатьев 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.

На автореферат и диссертацию поступило 17 отзывов. Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность темы диссертационной работы, обоснованность цели и задач, научная новизна и значимость результатов исследования, их значение для практического использования.

Положительные отзывы без замечаний поступили от:

Борзенко Светланы Владимировны, доктора геолого-минералогических наук, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской Академии наук, г.Чита;

Фридовского Валерия Юрьевича, доктора геолого-минералогических наук, члена-корреспондента Российской Академии Наук, директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии алмаза и благородных металлов Сибирского отделения Российской Академии наук, г.Якутск;

Юдовской Марины Александровны, кандидата геолого-минералогических наук, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, г.Москва;

Майоровой Татьяны Петровны, кандидата геолого-минералогических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр "Коми научный центр Уральского отделения Российской Академии наук", г.Сыктывкар;

Харитоновой Натальи Александровны, доктора геолого-минералогических наук, профессора кафедры гидрогеологии геологического факультета Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва;

Знаменского Сергея Евгеньевича, доктора геолого-минералогических наук, заведующего лабораторией палеовулканологии и металлогении Институт геологии — обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской Академии наук, г.Уфа;

Мелкого Вячеслава Анатольевича, доктора технических наук, кандидата геолого-минералогических наук, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения Российской Академии наук, г.Южно-Сахалинск.

Положительные отзывы с вопросами, замечаниями и рекомендациями поступили от:

Арбузова Сергея Ивановича, доктора геолого-минералогических наук, профессора отделения геологии Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск:

– Вероятно, было бы полезно расширить диапазон исследуемого коротковолнового излучения, не ограничиваясь только ультрафиолетом.

– Формирование архейских кристаллических сланцев и гнейсов – сложный многостадийный процесс, протекавший с участием воды в высокотемпературных условиях вплоть до анатексиса и палингенеза. Очевидно, что в таких процессах могло иметь место и фракционирование изотопов серы и кислорода. Вероятно, следовало в какой-то степени рассмотреть возможную роль этих процессов во фракционировании исследуемых изотопов. Возможно, в самой диссертации такой анализ проведён.

Левицкого Валерия Ивановича, доктора геолого-минералогических наук, профессора, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геохимии Сибирского отделения Российской Академии наук, г.Иркутск:

– 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.

– Отсутствуют какие-либо примеры и, соответственно, данные об эффектах масс-независимого фракционирования кислорода на конкретных объектах.

Диденко Алексея Николаевича, доктора геолого-минералогических наук, член-корреспондент Российской академии наук, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Геологический институт Российской академии наук, г.Москва:

– Есть одно непринципиальное замечание к рисунку 21 автореферата «Схема геологического строения Шарыжалгайского выступа Сибирской платформы (по Высоцкий и др., 2019). Впервые подобная схема геологического строения Шарыжалгай была опубликована, вероятно, более 35 лет назад (Геологическая карта юга Восточной Сибири и северной части МНР. М-б 1:1 500 000 / Гл. ред. А.Л. Яншин. – М.: Мингео СССР, 1983). Затем схема с не очень большими изменениями демонстрировалась в многочисленных

работах как сибирских, так и других геологов. Полагаю, целесообразно ссылки давать на первоисточники.

Горячева Николая Анатольевича, доктора геолого-минералогических наук, академика Российской академии наук, профессора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Северо-восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило Дальневосточного отделения наук Российской академии наук, г.Магадан:

– В качестве небольшого замечания отмечу необходимость отражения на рис. 16 автореферата результатов изучения изотопного состава серы сульфидов колчеданных руд Каменноозерской структуры по минеральным формам, поскольку эволюция процесса минералообразования в каждом конкретном объекте может быть дискретна.

Тарасовой Юлии Игоревны, кандидата геолого-минералогических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии наук и **Будяка Александра Евгеньевича**, кандидата геолого-минералогических наук, заместителя директора Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии наук, г.Иркутск:

– К недостаткам работы, можно отнести исключительную сложность построения текста автореферата, ввиду чего смысл предложений становится очевиден только в результате многократного прочтения.

Орсоева Дмитрия Анатольевича, кандидата геолого-минералогических наук, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Геологический институт Сибирского отделения Российской Академии наук, г.Улан-Удэ:

– В качестве замечания хотелось бы отметить отсутствие в работе приложения непосредственно к природным объектам результатов экспериментального изучения возможного генерирования H_2O_2 вследствие фотохимической диссоциации молекул воды, как результат масс-независимого разделения изотопов кислорода.

Малича Крешимира Ненадовича, доктора геолого-минералогических наук, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения наук Российской Академии наук и **Мурзина Валерия Васильевича**, доктора геолого-минералогических наук, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения наук Российской Академии наук г.Екатеринбург:

– В качестве замечания отметим, что работа значительно бы выиграла, если бы в ней были приведены примеры масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в природных объектах.

Васильевой Ирины Евгеньевны, доктора технических наук, старшего научного сотрудника, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии наук, г.Иркутск:

– Как замечание следует отметить, что в автореферате не приведены условия выполнения анализа и точность измерений изотопных отношений кислорода.

Гладкочуба Дмитрия Петровича, доктора геолого-минералогических наук, член-корреспондента Российской Академии наук, директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской Академии наук, г.Иркутск:

– При прочтении автореферата диссертации возник небольшой вопрос, на который хотелось бы получить ответ: При рассмотрении изотопного состава серы в сульфидах, отобранных из пород черемшанской толщи Шарыжалгайского выступа фундамента

Сибирской платформы (стр. 41-43 автореферата), автором было проведено сравнение изотопного состава $\delta^{34}\text{S}$ и магнитуды изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфидах из метаморфических и ультраметаморфических пород. В связи с тем, что в автореферате приведён только возраст протолита пород черемшанской толщи и не приведены данные по возрасту метаморфизма и мигматизации, то возникает вопрос о возрасте этих процессов, затронувших исследованные породы, так как породы Иркутского блока Шарыжалгайского выступа испытали два этапа метаморфической переработки (неоархейский и раннепротерозойский). Автор показала, что имеются некоторые отличия в магнитуде изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфидах из метаморфических и ультраметаморфических пород. Могут ли эти отличия теоретически быть связаны с разным возрастом метаморфических и ультраметаморфических процессов?

Акинина Вячеслава Васильевича, член-корреспондента РАН, доктора геол.-мин. наук, директора СВКНИИ ДВО РАН, главного научного сотрудника лаборатории петрологии, изотопной геохронологии и рудообразования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н. А. Шило Дальневосточного отделения Российской Академии наук (СВКНИИ ДВО РАН):

– Особую актуальность имеет приложение полученных результатов для обсуждения появления свободного кислорода в палеопротерозойской атмосфере Земли до «Великой кислородной революции». Однако к этому обсуждению и интерпретациям как раз и имеются вопросы и некоторые возражения. Так, автор заключает, что в результате архейских фотохимических процессов возможно образование изотопных аномалий в перексиде водорода, который, по мнению автора, играл определенную роль и значение в архейской атмосфере. В настоящее время содержание H_2O_2 в атмосфере очень незначительно, вряд ли в архее оно было существенным (по крайней мере, мне не понятно, как это обосновывается).

Гипотетическое существование «кислородных оазисов» в архейской атмосфере, как предполагает соискатель, тоже вызывает вопросы. Трудно представить атмосферу без интенсивного перемешивания. Разве что, каким-то образом законсервированные участки в ледниках... Еще один спорный вопрос касается надежной оценки именно архейского возраста сульфидов, в которых измеряется изотопный состав. Эти сульфиды во многих случаях явно наложенные (диагенетические и метасоматические) и возраст их образования может быть не архейским, а значительно моложе (оторван по времени от возраста образования пород). Ведь архейский возраст вмещающих пород, например, магматических расслоенных интрузий, определен U-Pb методом по магматическому циркону или другим методом, но возраст по сульфидам не определялся!

В целом, в поступивших отзывах отмечается, что представленные замечания не снижают научной значимости работы. Работа в полной мере соответствует п.9 Положения о порядке присуждения ученых 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.

Выбор официальных оппонентов обоснован тем, что они являются известными авторитетными учеными в области геохимии, в том числе в области геохимии стабильных изотопов, являются авторами большого числа публикаций в ведущих российских и международных изданиях, соответствующих тематике диссертационной работы. **Выбор ведущей организации** обоснован тем, что в ней работают высококвалифицированные специалисты, известные своими научными достижениями в области геохимии стабильных изотопов, способные оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований решен ряд фундаментальных проблем и практических научно-

ориентированных задач в области геохимии изотопов и экспериментальных физико-химических исследований, нацеленных на выявление законов фракционирования изотопов химических элементов в геологических и геохимических процессах, а также в области исследований, направленных на разработку физико-химических методов анализа для получения достоверной информации о вариациях изотопного состава в разных природных соединениях.

Среди них:

– **Разработан** новый метод локального определения отношений четырёх стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S в природных сульфидах, основанный на фемтосекундной лазерной абляции/фторировании сульфидов в проточном режиме.

Предложен новый подход к устранению эффектов лазерно-индуцированного фракционирования изотопов и перекрёстного загрязнения проб, основанный на испарении сульфидов сверхкороткими лазерными импульсами с последующим фторированием сульфидного аэрозоля в проточном реакторе. **Дано решение** для повышения точности и надёжности измерений $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$ в сверхмалых образцах (~10-12 наномоль SF_6), основанное на новом принципе подачи газа в масс-спектрометр в высоковакуумном режиме.

– **Получены новые экспериментальные данные и закономерности** масс-независимого фракционирования изотопов серы в процессах фотолиза SO_2 в бескислородной атмосфере в зависимости от параметров среды, включая давление, температуру и длину волны электромагнитного излучения.

– **Предложены** новые подходы к решению вопроса о факторах, контролирующих разделение изотопов серы в фотохимических процессах в архейской атмосфере Земли; **установлено**, что изотопные эффекты серы $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ и корреляционные зависимости между ними определяются двумя основными факторами – спектральным составом и относительной интенсивностью спектральных компонентов в ультрафиолетовой области излучения.

– **Решена проблема** происхождения изотопных аномалий серы, заархивированных в архейских породах; **получены экспериментальные доказательства** фотохимического происхождения изотопных аномалий серы-33 и -36 в породах архейского возраста; **найден условия** при которых изотопные отношения серы, производимые в фотохимических процессах SO_2 , удовлетворяют всем критериям идентификации источника изотопных аномалий в архейских породах.

– **Устранены принципиальные противоречия между теорией и экспериментальными фактами, что ограничивало** применение изотопных аномалий серы, как геохимического индикатора физико-химических обстановок рудоформирования и источника вещества, а также, как прямого свидетельства отсутствия свободного молекулярного кислорода в архейской атмосфере Земли.

– **Решена** проблема происхождения пероксида водорода (H_2O_2) в бескислородной атмосфере, как важного фактора в эволюции газового состава и контроле окислительно-восстановительных условий в архейской атмосфере; **установлено**, что возникновение H_2O_2 в бескислородной атмосфере происходит по механизму рекомбинации ОН радикалов, образующихся при фотолизе воды на длинах волн $\lambda < 200$ нм. Этот экспериментальный факт даёт вескую аргументацию теоретическим моделям о фотохимическом источнике первичного кислорода в атмосфере Земли.

– **Впервые экспериментально доказано** возникновение масс-независимого фракционирования изотопов кислорода в атмосферных фотоиницируемых процессах диссоциации H_2O с образованием H_2O_2 ; обоснован механизм возникновения изотопной аномалии кислорода в H_2O_2 , как результат проявления магнитного изотопного эффекта в реакции рекомбинации ОН-радикалов; этот экспериментальный факт является базисом для развития представлений о пероксиде водорода в архейской атмосфере Земли, как носителя изотопной аномалии кислорода.

– **Впервые обнаружены** изотопные аномалии серы-33 и -36 в архейских комплексах Фенноскандинавского щита и юга Сибирской платформы; **доказана** значимая роль атмосферной фотохимии SO₂, как источника серы в сульфидных образованиях из архейских пород Фенноскандинавского щита и Сибирской платформы.

– **Впервые получены изотопные доказательства** существования уже в мезоархее бактериальных сообществ, преобразующих фотолитические формы серы (S⁰ и SO₄²⁻) в сульфидную по двум разным механизмам - сульфатредукции и диспропорционирования элементарной серы.

– **Обосновано представление о** фотохимических и биогенных циклах, как о важнейших составляющих глобального геохимического круговорота серы в архейское время.

– **Предложена и разработана новая научная идея** о «системообразующей роли интенсивного солнечного ультрафиолетового излучения в архее», **объясняющая** общие закономерности масс-независимого фракционирования изотопов серы в архейских породах древнейших блоков континентальной коры, что в значительной мере обогащает научную концепцию о природе и происхождении изотопных аномалий серы в земных породах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– *изложены экспериментальные доказательства* теоретического положения о фотохимической природе явлений масс-независимого фракционирования изотопов серы в архейских породах;

– *раскрыты* факторы и условия изотопного фракционирования серы, вовлекаемой в геохимический круговорот в первые 2.5 млрд. лет геологического развития Земли;

– *изложены и обоснованы аргументы* для признания гипотезы о бескислородной атмосфере Земли в архее.

– *доказана* путем экспериментального моделирования научная концепция о абиогенном источнике кислорода, связанном с фотохимией воды в архейской атмосфере Земли;

– *объяснён* механизм ранее неизвестного масс-независимого фракционирования изотопов кислорода при фотоллизе воды на основе теории магнитного изотопного эффекта в радикальных реакциях;

– результаты данной работы носят фундаментальный характер, на основе которых *создан базис для доказательной интерпретации* изотопных эффектов, наблюдаемых в древних породах.

– *создан и использован новый метод*, позволяющий выйти на качественно новый уровень изучения природных вариаций малораспространённых изотопов серы-33 и -36, благодаря высокой точности определения соотношений всех четырёх стабильных изотопов серы на локальном уровне.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

– создан новый метод изотопного анализа соотношений стабильных изотопов серы, включая малораспространённые изотопы серы-33 и -36, в сульфидах на локальном уровне для использования его в решении геохимических задач;

– применение нового метода, предложенного в данной работе, значительно повысило ценность и информативность результатов геохимических исследований;

– проведена комплексная оценка распределения изотопов серы в мезоархейских сульфидных проявлениях Фенноскандинавского щита и юга Сибирской платформы, получены данные о генезисе и источниках серы, вовлекаемой в процессы рудообразования;

– показано, что изотопные аномалии серы служат геохимическим индикатором физико-химических обстановок и условий образования руд раннего докембрия, а также для идентификации источников поступления серы в процессы рудообразования, что

предоставляет возможность для совершенствования методов прогноза и поиска минерального сырья.

Оценка достоверности результатов исследования

– Достоверность полученных результатов обеспечена статистически значимым объемом экспериментальных и природных образцов; доказанной высокой воспроизводимостью результатов изотопных анализов, сравнением результатов, полученных для одних и тех же образцов независимыми методами; использованием математических методов обработки результатов.

– Результаты измерения изотопных отношений серы-34, -33, -36, а также изотопных отношений кислорода-18 и -17 получены с использованием масс-спектрометров модели MAT253, оборудованных соответствующими коллекторами для одновременного измерения ионных токов на массах 127, 128, 129, 131, и на массах 32 и 33. Правильность результатов проверена на международных стандартах, распространяемых международным агентством по атомной энергетике (МАГАТЭ).

– Экспериментальное моделирование фотохимических атмосферных процессов выполнено с использованием сертифицированных материалов и оборудования (сверхчистые газы, УФ-источники излучения, оптические окна), процессы были реализованы при контролируемых физико-химических параметрах.

– Результаты изотопных исследований оценены в сравнении с данными, накопленными в ходе предшествующих исследований, в том числе в смежных областях.

Личный вклад соискателя состоит в формировании направления исследования; постановке цели и задач диссертационной работы; планировании экспериментальных исследований; обобщении, систематизации и интерпретации полученных результатов; формулировке выводов. Автор лично выполнил обработку, систематизацию и анализ всех полученных результатов из экспериментов по фотолизу H_2O , а также значительный объем полученного массива экспериментальных данных по фотолизу SO_2 . Проведение работ по отработке нового метода для изотопных анализов $\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$ и $\Delta^{36}S$ выполнялись автором совместно с сотрудниками лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН (к.г.-м.н. Игнатьевым А.В, к.г.-м.н. Яковенко В.В., к.г.-м.н. Будницким С.Ю.). Написание научных статей по теме диссертации выполнялись автором совместно с научным консультантом (д.г.-м.н. Высоцким С.В.) и сотрудниками Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Геологического институт СО РАН и Института геологии Карельского научного центра РАН. Результаты по теме диссертации неоднократно докладывались автором лично на международных и отечественных конференциях в виде устных и стендовых докладов.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было. Вопросы в основном касались параметров экспериментального моделирования фотохимических процессов с участием SO_2 ; условий и факторов, определяющих соответствие между аномальными изотопными эффектами серы в экспериментах и в природных образцах из пород архейского возраста; условий и режимов магнитного поля при генерировании пероксида водорода в фотохимических процессах с участием воды в контексте обоснования природы ядерно-спинового изотопного эффекта; механизмов радикальных реакций при формировании пероксида водорода в экспериментах и возникновении масс-независимого изотопного эффекта кислорода в этих процессах. Также были вопросы о природных закономерностях в распределении изотопов серы-33 в сульфидах из архейских пород на шкале геологического времени, о возможных причинах более слабых изотопных сигналов в породах возрастом 3.8-2.7 млрд лет по сравнению с породами 2.8-2.5 млрд лет и о причинах окончательного исчезновения изотопно-аномального сигнала в породах моложе 2.2 млрд лет.

Соискатель Веливецкая Т.А. ответила на все задаваемые в ходе заседания вопросы и высказанные замечания. Приведенная ею аргументация была положительно оценена присутствующими на заседании оппонентами и членами диссертационного совета.

Представленные замечания не снижают научной значимости работы и могут рассматриваться как рекомендации для дальнейшего развития исследований.

Диссертационная работа Веливецкой Т.А. «Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли» на соискание учёной степени доктора геолого-минералогических наук представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям п.9-14 Постановления правительства РФ "О порядке присуждения учёных степеней" от 24.09.2013 №842 в ред. от 25.01.2024. Работа содержит научно-обоснованное решение научной задачи установления конкретных факторов и условий возникновения феномена масс-независимого фракционирования серы и кислорода в архейской атмосфере Земли. В работе на основании выполненных автором исследований впервые сформулированы и экспериментально обоснованы теоретические положения в области изотопной геохимии о роли атмосферных фотохимических процессов в геохимическом цикле серы в архее и в истории развития кислородной атмосферы на Земле. В работе также получило развитие направление исследований, связанное с разработкой методов по изучению природных вариаций изотопов серы-34, -33 и -36 в породах и рудах на локальном уровне. Полученные результаты дают значимый вклад в научные знания, совокупность которых можно квалифицировать как выдающееся научное достижение. В работе содержатся рекомендации по использованию научных выводов в различных областях науки, включая геодинамику и бактериальную палеонтологию.

Содержание диссертационной работы соответствует специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

На заседании «16» октября 2024 года диссертационный совет принял решение: за разработку и экспериментальное подтверждение положений о фотохимической природе масс-независимых изотопных эффектов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли, присудить Веливецкой Татьяне Алексеевне ученую степень доктора геолого-минералогических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **19** докторов наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, в том числе **12** докторов наук, обеспечивающих отрасль науки – геолого-минералогические, участвовавших в заседании, из **27** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - **19**, против - **0**, недействительных бюллетеней – **1**.

Заместитель председателя
диссертационного совета,
профессор РАН, доктор геолого-
минералогических наук,

Шацкий Антон Фарисович

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Кронрод Екатерина Викторовна

16.10.2024



Подпись руки Шацкого Антона Фарисовича
Удостоверяю Кронрод Екатерину Викторовну
16.10.2024
Данное заявление ГЕОХИ РАН



**ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ГЕОХИ РАН)**

Протокол № 9

заседания диссертационного совета 24.1.195.02

от 16.10.2024

Состав диссертационного совета утвержден в количестве **27** человек. Присутствовали на заседании **20** человек.

Председатель: *д. геол.-мин. наук, профессор РАН Шацкий Антон Фарисович (зам. председателя совета)*

Присутствовали: д.г.-м.н., профессор РАН Шацкий А.Ф. (предс.), д.х.н. Акинфиев Н.Н., д.г.-м.н. Базилевский А.Т., д.г.-м.н. Бычков А.Ю., д.г.-м.н. Бобров А.В., д.х.н. Дорофеева В.А., д.геогр.н. Гашкина Н.А., д.г.-м.н., член-корр. РАН Каминский Ф.В., д.г.-м.н., академик РАН Костицын Ю.А., д.г.-м.н. Криволицкая Н.А., д.х.н. Кронрод В.А., д.х.н., член-корр. РАН Кусков О.Л., д.г.-м.н. Левитан М.А., д.геогр.н. Линник В.Г., д.биол.н. член-корр. РАН Моисеенко Т.И., д.х.н. Поляков В.Б., д.т.н. Севастьянов В.С., д.г.-м.н. Силантьев С.А., д.х.н., член-корр. РАН Хамизов Р.Х., к.х.н. Кронрод Е.В. (секретарь). *(всего 20 человек)*

Слушали:

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

Диссертационная работа выполнена в лаборатории стабильных изотопов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Научный консультант – доктор геолого-минералогических наук, Высоцкий Сергей Викторович, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, главный научный

сотрудник, заведующий отделом петрологии и минералогии, руководитель лаборатории генетической минералогии и петрологии.

Официальные оппоненты по диссертации:

Кряжев Сергей Гаврилович, доктор геолого-минералогических наук, Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов, старший научный сотрудник, начальник отдела минералогии и изотопной геохимии, г. Москва;

Дубинина Елена Олеговна, доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, главный научный сотрудник, г. Москва;

Покровский Борис Глебович, доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН, Геологический институт РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией геохимии изотопов и геохронологии, г. Москва.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск

Соискатель имеет 236 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 26 статей в соавторстве в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Международных реферативных базах данных и рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации (категории К1 и К2), и 45 тезисов. Требования к публикациям основных научных результатов, предусмотренные п.11 – 13 Положения, а также требования п. 10 и 14 выполнены полностью.

Отзывы оппонентов и ведущей организации – положительные. На диссертацию поступило 17 отзывов – все отзывы положительные.

В работе Т.А. Веливецкой решен ряд фундаментальных проблем и практических научно-ориентированных задач в области геохимии изотопов и экспериментальных физико-химических исследований, нацеленных на выявление законов фракционирования изотопов химических элементов в геологических и геохимических процессах, а также в области исследований, направленных на разработку физико-химических методов анализа для получения достоверной информации о вариациях изотопного состава в разных природных соединениях. Разработан новый метод локального определения отношений четырех стабильных изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S в природных сульфидах, основанный на фемтосекундной лазерной абляции/фторировании сульфидов в проточном режиме. Получены новые экспериментальные данные и закономерности масс-независимого фракционирования изотопов серы в процессах фотолиза SO_2 в бескислородной атмосфере в зависимости от параметров среды. Предложены новые подходы к решению вопроса о факторах, контролирующих разделение изотопов серы в фотохимических процессах в архейской

атмосфере Земли. Решена проблема происхождения изотопных аномалий серы, заархивированных в архейских породах.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было. Вопросы в основном касались параметров экспериментального моделирования фотохимических процессов с участием SO_2 ; условий и факторов, определяющих соответствие между аномальными изотопными эффектами серы в экспериментах и в природных образцах из пород архейского возраста; условий и режимов магнитного поля при генерировании пероксида водорода в фотохимических процессах с участием воды в контексте обоснования природы ядерно-спинового изотопного эффекта; механизмов радикальных реакций при формировании пероксида водорода в экспериментах и возникновении масс-независимого изотопного эффекта кислорода в этих процессах. Также были вопросы о природных закономерностях в распределении изотопов серы-33 в сульфидах из архейских пород на шкале геологического времени, о возможных причинах более слабых изотопных сигналов в породах возрастом 3.8-2.7 млрд лет по сравнению с породами 2.8-2.5 млрд лет и о причинах окончательного исчезновения изотопно-аномального сигнала в породах моложе 2.2 млрд лет. Соискатель Веливецкая Т.А. ответила на все задаваемые в ходе заседания вопросы и высказанные замечания. Приведенная ей аргументация была положительно оценена присутствующими на заседании оппонентами и членами диссертационного совета. Представленные замечания не снижают научной значимости работы и могут рассматриваться как рекомендации для развития исследований.

Постановили:

Диссертационная работа **Веливецкой Татьяны Алексеевны «Эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли»** на соискание учёной степени доктора геолого-минералогических наук представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 18.03.2023) «О порядке присуждения ученых степеней». Работа содержит решение научной задачи установления конкретных факторов и условий возникновения феномена масс-независимого фракционирования серы и кислорода в архейской атмосфере Земли.

Содержание работы соответствует специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

На заседании «16» октября 2024 года диссертационный совет принял решение: за разработку и экспериментальное подтверждение положений о фотохимической природе масс-независимых изотопных эффектов серы и кислорода в архейской атмосфере Земли, присудить Веливецкой Татьяне Алексеевне ученую степень доктора геолого-минералогических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **19** докторов наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, в том числе **12** докторов наук,

обеспечивающих отрасль науки – геолого-минералогические, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 19, против - 0, недействительных бюллетеней – 1.

Заместитель председателя
диссертационного совета,
профессор РАН, доктор геолого-
минералогических наук,



Шацкий Антон Фарисович

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Кронрод Екатерина Викторовна

16.10.2024

Шацкий Антон Фарисович
Подпись руки *Кронрод Екатерина Викторовна*
удостоверяю *Шацкий Антон Фарисович*
Делегат от Департамента геологии и минералогии РАН

