Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Дучко Марии Александровны «Геохимия биомаркеров в торфах юго-восточной части Западной Сибири», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 «Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Западная Сибирь является царством торфяных болот – уникальных природных образований, выполняющих важную роль в биосфере. Они в значительной мере определяют гидрологический режим региона, являются адсорбентами ряда элементов, в том числе и техногенных загрязнителей, т.е. служат гигантскими естественными фильтрами во многом определяющими экологическую обстановку окружающей среды.

В этой связи, целенаправленные геохимические исследования, связанные с реконструкцией эволюции процессов торфонакопления, химического и бактериального преобразования первоначального субстрата, бесспорно **актуальны** и имеют научное и прикладное значение.

Степень **достоверности** полученных научных результатов можно оценить, по анализу и систематизации представительного фактического материала, полученного современными аналитическими методами исследования (хромато-масс-спектрометрия и т.д.). При геохимической интерпретация полученной информации М.А.Дучко опиралась на надежный фундамент – работы, опубликованные в разные годы российскими и зарубежными исследователями, посвященные теоретическим и прикладным проблемам эволюции химического состава торфов Западной Сибири и других регионов России и мира.

Апробация работы на многочисленных российских и зарубежных конференциях может также оцениваться как определенное признание актуальности и значимости проведенных исследований.

Предложенный в диссертации подход к оценке процессов торфонакопления по составу и распределению молекул-биомаркеров и частично ароматических углеводородов в болотах различного генезиса может служить эффективным инструментом для прогноза ряда полезных свойств торфов на определенных глубинах, в том числе распространения

биологически активных соединений. Все это в конечном итоге определило **практическую и научную значимость** работы.

Подбор, систематизация и проработка значительного количества отечественной и зарубежной литературы нашла свое отражение в первом разделе диссертации, что наряду с большим трудом по исследованию состава экстрактов из растительности и торфов методом хромато-масс-спектрометрии можно считать **личным вкладом** М.А. Дучко в представленную работу. Вполне естественно, что к личному вкладу относится написание работы и формулировка основных защищаемых положений.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, 2 приложений и списка литературы, насчитывающего 141 наименование. Материал диссертации изложен на 109 страницах, иллюстрирован 17 рисунками и содержит 25 таблиц. Сразу отмечу, что **автореферат в целом соответствует** содержанию диссертации. По теме диссертации всего опубликована 31 работа (включая тезисы), в том числе в журналах, рекомендованных ВАК - 7.

В первой главе представлен литературный обзор отечественных и зарубежных источников, посвященных изучению применения различных классов биомаркеров для исследования эволюции органического вещества в болотных фациях и современному состоянию изученности состава н-алканов, полициклических ароматических углеводородов, токоферолов, стероидов, сескви-, ди- и тритерпеноидов торфяных залежей в мире и в Западной Сибири.

Во второй главе приведена характеристика объектов и методов исследования. Объектами исследования являлись основные представители растений-торфообразователей ряма болота Тёмное, в том числе: шейхцерия болотная, осока шаровидная, пушица влагалищная, хвощ болотный, сфагновые мхи (Сфагнум магелланский и Сфагнум фускум), древесина хвойных пород с болота Кирек - преимущественно сосна обыкновенная, зеленые мхи семейства Аулакомниевых (Аулакомний болотный) с Алтая (болото Ештыкёль) и семейства Амблистегиевых (Варнсторфия плавающая и Каллиергон гигантский) с болота Средне-Васюганское, водные и прибрежные растения таежного озера Кирек - (Хара ломкая, Рдест пронзеннолистный и Рогоз широколистный).

Кроме того, были исследованы верховые торфа ряма болота Тёмное, болота Средне-Васюганское, болота вблизи пос. Пангоды, низинные осоковые и древесно-травяные торфа болота Кирек и др.

Групповой и индивидуальный состав липидов, выделенных из растений, бактерий и торфов экстракцией 7% раствором метанола в хлороформе при 60°С, определяли методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ- МС). *Методика экстракции не описана. Судя по температуре раствора, она осуществлялась в аппаратах Сокслета?*

В третьей главе приведены полученные данные о групповом и индивидуальном химическом составе биомаркеров и полициклических ароматических углеводородов болотных растений.

В четвертой главе рассмотрено влияние на молекулярный состав органических компонентов липидов торфа различных факторов: исходной растительной биомассы, микробного воздействия, а также кислотности среды торфонакопления.

Главы третью и четвертую можно было бы без ущерба объединить – очень много повторений.

Влияние состава исходной растительной биомассы на состав биомаркеров и полициклических ароматических углеводородов торфов различного ботанического состава рассмотрено на примере торфов, сформированных преимущественно остатками древесины, древесно-травяных, осоковых, сфагновых, сфагново-пушицевых, сфагново-шейхцериевых торфов, а также торфов с преобладанием остатков рогоза и зеленых мхов. Состав торфообразующих растений находит свое отражение в молекулярно-массовом распределении н-алканов, составе полициклических терпеноидов и сесквитерпенов сфагновых торфов.

Влияние микробного воздействия на трансформацию органических соединений в торфе исследовано посредством модельного эксперимента по стимулированной биодеструкции.

Все вместе взятое позволило М.А.Дучко сформулировать следующие защищаемые положения:

1. Отдельные классы болотных растений различаются содержанием и составом н-алканов и циклических изопреноидов. Состав преобладающих в растениях н-алканов практически без изменений наследуется торфами соответствующих видов, а циклические изопреноиды претерпевают в процессе торфообразования трансформации с образованием углеводородных, насыщенных или кетозамещенных структур. *(В подобном контексте насыщенные структуры противопоставляются углеводородам).*
2. Микробное окисление торфа приводит к значительному снижению концентраций всех классов биомаркеров и ПАУ, при этом среди них возрастает доля полициклических структур с длинными алкильными заместителями. За счет

протекания реакций дегидрирования и микросомального окисления в составе циклических изопреноидов повышается доля ненасыщенных структур и соединений со спиртовыми группами.

3. Образование и последующее разложение торфа в кислой среде стимулирует повышение относительного содержания насыщенных структур и переход спиртовых производных стероидов и пентациклических терпеноидов (ПЦТ) в кетопроизводные за счет внутримолекулярной миграции атомов водорода.
4. Увеличение глубины залегания торфа одного ботанического состава в большинстве сопровождается снижением доли кислородсодержащих соединений среди стероидов, ди- и тритерпеноидов. Понижение температуры окружающей среды способствует консервации биомаркеров.

В целом диссертация М.А. Дучко представляет собой хорошую квалификационную работу, а положения, вынесенные на защиту, вполне отвечают содержанию проведенных исследований. Вместе с тем, как и любая крупная работа, представленная диссертация не лишена ряда недостатков.

На мой взгляд, одним из существенных недостатков диссертационной работы является полное отсутствие первичных материалов идентификации органических соединений (масс-хроматограмм и индивидуальных масс-спектров), что заставляет читателя принимать на веру все структуры, приведенные на рис.1. Это принижает общую оценку достоверности приведенных результатов.

Обидными выглядят некоторая небрежность и непродуманность в оформлении самой диссертации. Так, вынесение большей части таблиц и рисунка 1 со структурами органических соединений в приложения, по-видимому, задумано для создания максимальных неудобств для читателей, в том числе и оппонентов. К примеру, на стр.37 читаем: «В зеленых мхах сесквитерпены представлены только 1,1,4а-триметил-5,6-диметилендекагидронафталином». Вполне естественно, что после такого простого названия, должна быть ссылка римскими цифрами на структуру в рисунке, а она отсутствует. Открываем рисунок и начинаем мучительно искать структуру, ориентируясь хотя бы на номенклатуру ИЮПАК. Хуже обстоит дело, если органическое соединение носит тривиальное название, приходится искать в подписи к рисунку, а структуры на рисунке расположены без какого-либо порядка. (*Кстати, замечание по рисунку: у альфа-токоферола пропущен метил в бензольном кольце.).*

Некоторые замечания по тексту.

Стр.20 «Стераны состава C_{26} широко распространены в осадочных породах, хотя обычно их концентрации достаточно низкие». *И не в породах, а в органическом веществе пород, и не C_{26}, а C_{27}-C_{29}. Тем более, что стероиды C_{26} далее в работе вообще не упоминаются.*

Стр.21 «бактериотетрол» – а правильно – *бактериогопантетрол*, «олеана» – *олеанана*

Стр.37. «Присутствие ПАУ в болотных растениях может быть обусловлено абсорбцией ими техногенных загрязнений из воздуха, воды и почвы» *И все? А ретен и др.?*

Стр.49 «Это может указывать на то, что микробному окислению подвергаются преимущественно четные гомологи». *Речь идет об н-алканах. Предположение на грани открытия, поскольку весь мировой опыт биодеградации различных биологических объектов и каустобиолитов этого еще не отмечал.*

Стр.75 «на высоких глубинах» *это внизу или вверху?*

Некоторые смысловые неточности. Так, через всю работу проходят выражения: «производные холестана, производные гопана, производные урсана и т.п.», а речь идет не о **производных,** а о **предшественниках** холестана, гопана, урсана и т.п. Есть и другие мелкие огрехи, которые в целом не портят общего хорошего впечатления о диссертационной работе.

У оппонента нет замечаний принципиального характера, которые бы позволили усомниться в «диссертабельности» работы. Основные полученные автором результаты заслуживают внимания, сделанные выводы обоснованы и имеют научное и практическое значение.

Таким образом, я считаю, что **работа М.А. Дучко отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по актуальности, обоснованности фактическим материалом и научной новизне, является законченным квалификационным научным исследованием, в котором решена задача геолого-геохимической эволюции торфообразования в болотах различного генезиса.**

Автореферат соответствует содержанию диссертации. В публикациях достаточно полно отражены основные положения и фактический материал диссертационной работы.

М.А.Дучко заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата геолого-минералогических наук наук по специальности 25.00.09 Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Каширцев Владимир Аркадьевич
Главный научный сотрудник
лаборатории геохимии нефти и газа
Института геологии и геофизики СО РАН,
доктор геол.-мин наук, член-корр. РАН В.А.Каширцев

адрес: 630090, Новосибирск,
пр-т академика Коптюга,3
тел. (383) 3350423,
e-mail: KashircevVA@ipgg.sbras.ru

Подпись Каширцева В.А.
заверяю. Зав канцелярией
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт нефтегазовой
геологии и геофизики им. А.А. Трофимука
Сибирского отделения Российской ак
[illegible]