

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Борзенко Светланы Владимировны «ГЕОХИМИЯ СОЛЕННЫХ ОЗЕР ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ» (Томск, 2018), представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертационная работа Светланы Владимировны Борзенко посвящена теоретическому обоснованию условий формирования химического и изотопного состава соленых озер и подземных вод их водосборных бассейнов в Восточном Забайкалье, а также механизмов, и факторов появления основных геохимических типов этих озер в результате процессов взаимодействия вода – порода. Работа представляет собой фундаментальное исследование, охватывающее научные и прикладные аспекты условий формирования соленых озер. Она имеет практическую направленность для оценки возможных нетрадиционных источников минерального сырья, исследования архивов палеоклиматических изменений и системы активно протекающих современных биогеохимических процессов, что обуславливает ее актуальность.

В основу диссертации положены результаты многолетних исследований соискательницы, выполненных в период производственной и научной деятельности, основанной на материалах собственных полевых работ, проведенных в период 2003-2017 годов, а также критический анализ и обобщение фактических данных, полученных из обширной геологической, гидрогеологической и геохимической опубликованной и фондовой литературы. Систематизация обширного фактического гидрогеохимического материала, термодинамических расчетов позволила автору создать новую концепцию формирования различных геохимических типов соленых озер Восточного Забайкалья. Используя большой личный фактический материал полевых исследований и теоретических обобщений, автор представила диссертацию, имеющую несомненную научную новизну и практический интерес.

Диссертация состоит из введения, восьми глав и заключения. Общий объем работы составляет 270 страниц, в том числе текст со списком литературы на 236 страницах и 5 текстовых приложений на 34 страницах. Текст диссертации содержит 77 иллюстраций и 22 таблицы. Список литературы включает 232 публикации, том числе 43 статьи, опубликованные на английском языке.

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели, основные задачи и методы исследований, показана научная новизна и практическая значимость исследований. Сформулированы четыре защищаемых положения.

В **1-ой главе** подробно рассмотрены и охарактеризованы особенности района

исследований, включающие информацию о природных условиях территории распространения соленых озер с описанием климата, геоморфологических и геологических условий региона, растительности и почв, гидрогеологии и гидрографии. Приведены основные гидрогеохимические параметры озер разных водосборных систем.

Объем этой главы составляет 40% от объема текста диссертации, в связи с чем по мнению оппонента подробную характеристику объекта исследования – соленые озера, из главы 1, озаглавленную как подраздел 1.6 «Гидрография», следовало выделить в специальный самостоятельный раздел.

Во **2-ой главе** охарактеризован химический состав соленых озер, где отражены результаты гидрохимических исследований и анализ поведения макро- и микрокомпонентов выделенных геохимических типов и подтипов соленых озер региона: содовый тип, подразделяемый на 3 подтипа, сульфатный и хлоридный типы.

Наибольшим распространением в регионе пользуются озера содового типа. Из 75 озер подавляющее большинство озер отнесены к I подтипу (45%) со средней минерализацией 7,78 г/л и III подтипу (48%) со средней минерализацией 21,2 г/л. Только 5 озер характеризуются, как II гидрохимический подтип со средней минерализацией 19,4 г/л.

К сульфатному гидрохимическому типу отнесены 3 озера, имеющие минерализацию от 4,63 до 16,9 г/л при средней минерализации 6,91 г/л.

К хлоридному гидрохимическому типу отнесены озера, имеющие минерализацию от 1,83 до 184,6 г/л при средней минерализации 35,2 г/л.

Выполненные автором обоснование и характеристика выделенных гидрохимических типов озер по макрокомпонентному и микрокомпонентному (включая редкоземельные элементы) составу представляются объективными и достоверными.

В главе 2 (стр. 112) и других разделах автором описывается методика и технология выполнения подготовки и анализа компонентного состава проб природных вод, что следовало бы охарактеризовать в специальном разделе диссертации.

В **3-ей главе** отражена степень испарения и источники главных ионов соленых озер территории, приведены данные по водному балансу некоторых озер и проанализирована степень испарения вод для отдельно взятого водоема и в целом для каждого типа и подтипа озер. Обсуждается поведение основных ионов в зависимости от степени испарения вод. Водное и солевое питание изученных озер осуществляется атмосферными осадками, выпадающими на зеркало, временными дождевыми потоками и подземными водами.

В приложении 4 автором определена степень испарения и значения соотношения Na/Cl по выделенным типам и подтипам озер. Величина степени испарения озерных вод изменяется от 2 до 3744, определенных в солоноватых содовых озерах: Баян-Булак, Хойто-Торум, Лебединское и в рассоле хлоридного оз. Горбунка соответственно, при среднем значении 280. Как по максимальным, так и средним оценкам, испарительному процессу в большей степени подвергнуты более мелкие с меньшим объемом воды хлоридные озера, средняя степень испарения вод которых равна 722. В меньшей мере этот процесс затрагивает сульфатные и содовые озера I и II подтипов, усредненные значения показателя которых равны 18, 45 и 55.

Борзенко С.В. на основе морфометрических характеристик озер (приложение 2) проведены водно-балансовые расчеты объемов поступающих подземных вод с водосборных площадей нескольких озер и испарившейся воды в озерах за год (Табл. 3.1, стр. 131). Как справедливо подчеркнуто (стр. 131), горные породы становятся основными источниками химических компонентов, которые начинают цикл своих геохимических превращений в подземных водах за счет растворения и вторичного образования минералов и заканчивают его в бессточных межгорных впадинах, разгружаясь в озера.

Согласно расчетам автора испарительному процессу в большей степени подвергнуты хлоридные озера. Относительно высокое значение степени испарения характерно и для содовых озер III подтипа. В меньшей мере этот процесс затрагивает сульфатные и содовые озера I и II подтипов. За счет испарения в озерах накапливается преимущественно хлор и натрий, но при этом рост содержания натрия опережает рост хлора. Это значит, что имеется дополнительный его источник, в качестве которого выступают горные породы водосборного бассейна озера, с которыми вода непрерывно взаимодействует и их растворяет.

Однако, по мнению оппонента, баланс озерных вод и их источников питания за счет атмосферных осадков, испарения и притока подземных вод недостаточно обоснован. Непонятно как был рассчитан подземный сток (разгрузка подземных вод) в конкретное озеро?

В 4-ой главе, рассматривающей равновесие озерных вод с основными минералами, приведен анализ термодинамических расчетов основных форм миграции химических элементов озер и равновесий озерных и подземных вод с минералами горных пород. В подтверждение термодинамических расчетов приводится минералогический состав донных осадков некоторых озер и седиментационных ловушек.

На основе полученных полевых материалов и анализа водных проб автором с использованием компьютерных программ HG и HG2 подсчитаны и оценены степень

насыщения воды различными компонентами состава по отношению к тем или иным минералам, закономерности распространения и основные формы миграции и соотношения этих компонентов в разных гидрохимических типах озер (табл. 4.1, 4.2). Система озерная вода – подземная вода - горная порода является равновесно-неравновесной, поскольку вода растворяет минералы, с которыми она неравновесна, но формирует те, с которыми она равновесна, т.е. в озерах идут те же процессы растворения и осаждения минералов, что и на водосборной территории.

По результатам анализа донных отложений и минералов из ловушек (табл. 4.3) и термодинамическим расчетам автора (табл. 4.4) все озерные воды пересыщены кальцитом, в отдельных случаях доломитом. Более весомая доля кальцита отмечается в составе донных отложений содовых озер, в которых в больших количествах присутствуют и альбит. Повсеместно наблюдается тонкодисперсный материал, состав которого представлен органическим веществом, глинами, гидрослюдами, окислами и гидроксидами, преимущественно железа.

Таким образом, изложенные в главе 4 сведения позволили диссертантке теоретически обосновать полученным фактическим материалом формы миграции основных ионов озер, равновесия вод с основными минералами и минералогический состав донных осадков озер.

В главе 5 характеризуются геохимические превращения серы в озерах и рассмотрено распределение содержаний различных форм серы и ее изотопный состав растворенных в воде сульфат- и сульфид-ионов. Установлены зависимости поведения сульфатов от процессов сульфатредукции и окисления сульфидов горных пород.

Автором показано, что геохимические трансформации серы в озерных водах и горных породах обязаны двум процессам: первый – химическому и бактериальному окислению сульфидов и второй – сульфатредукции, который играет важную роль в биогеохимических циклах серы. В содовых озерах сероводород мигрирует преимущественно в форме HS^- (более 90%), а в хлоридных и сульфатных озерах он представлен в относительно равных пропорциях молекулярной H_2S и ионной HS^- формами. В распределении содержаний всех восстановленных форм серы отсутствуют закономерности, что объясняется наличием в озерах двух противоположно направленных процессов - восстановления сульфатов и окисления, образующегося сероводорода.

Многолетние сезонные исследования автором оз. Доронинского (табл. 5.3) показали, что активно сульфатредукция протекает не только летом, но также и в период ледостава на фоне снижения и даже полного исчезновения в водной толще растворенного кислорода. При этом отмечается рост содержаний сероводорода при синхронном

снижении содержания сульфатов.

Большинство донных осадков озер представлено черными маслянистыми илами, мощность отложений которых изменяется от десятков см до 7, 5 м в центральной части оз. Доронинское (табл. 5.1), с ярко выраженным запахом сероводорода. Показано, что скорость сульфатредукции в илах соленых озер Восточного Забайкалья с минерализацией до 30 г/л в среднем составляет 69,04 мгS/кг*сутки, при численности сульфатредуцирующих бактерий $10^4 - 10^5$ кл/мл.

Для выделения основных механизмов, ответственных за формирование в озерах серы, автором привлечены изотопные соотношения $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ растворенных сульфатной и сульфидной серы (приложение 5). Установлено, что максимально тяжелая сера сульфатов определена в период ледостава (коэффициент фракционирования составил в среднем 1.0356 ‰). С уменьшением содержаний сульфатов и ростом сероводорода по глубине сульфатная сера обогащается ^{34}S , напротив, сульфидная сера становится изотопно легче. По мнению автора относительно легкая сера сульфатов зафиксирована в сульфатных и содовых озерах II подтипа, что говорит о наличии источника, в качестве которого выступают сульфиды горных пород, обогащенные легкой серой. Отсюда окисление сульфидов приводит к росту содержаний в озерах сульфат-ионов.

В главе 6 охарактеризованы источники гидрокарбонат- и карбонат-ионов в озерах и рассматривается изотопный состав углерода растворенных в воде карбонатов.

Для выяснения основной природы углекислотных ионов автором привлечен изотопный анализ растворенных в озерных водах карбонатных ионов. Анализ углерода растворенных карбонатов (табл.6.1) показал, что они заметно обеднены тяжелым углеродом по отношению к атмосферному углекислому газу, хотя он является устойчивым источником углерода для водных бассейнов. Новообразованное в процессе фотосинтеза органическое вещество в воде озер активно минерализуется микробным сообществом с высвобождением изотопнолегкой углекислоты. Последующая нейтрализация ее дает облегченный изотопный состав углерода гидрокарбонатов, а в дальнейшем и карбонатов.

Интенсивность метаногенеза в донных отложениях озер варьирует от 0.2 до 140 мкл CH_4 /кг. Максимальная скорость определена в содовом оз. Борзинское. В хлоридных озерах максимум установлен в оз Дабаса-Нор при этом он составил всего 3.7 мкл CH_4 /кг, в остальных озерах этого типа она существенно ниже. Автором показана возможность обогащения карбонатов тяжелым изотопом углерода ^{13}C вследствие обменных изотопных реакций в системе $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$, в результате которых CO_2 обогащается ^{13}C , напротив CH_4 приобретает ^{12}C . В хлоридных озерах, основная масса растворенных карбонатов высажена

в результате хемогенного минералообразования, поэтому доля растворенных карбонатов, образующихся за счет деструкции продуцируемого легкого органического углерода, в общей сумме их выше, чем содовых.

Диссертантка делает вывод, что углерод растворенных карбонатных компонентов исследованных соленых озер имеет более легкий изотопный состав в сравнении с равновесным углеродом атмосферного углекислого газа, а полученные изотопно-геохимические данные показывают, что заметная роль в формировании составляющей карбонатной системы озер принадлежит внутриводоемным процессам.

В главе 7 проанализирован изотопный состав озерных, подземных вод и атмосферных осадков района исследований. Выделены основные процессы, приводящие к формированию изотопного состава вод в различных типах озер.

По данным автора согласованность в распределении значений соотношений тяжелых изотопов воды и степени ее испарения имеет место для хлоридных и сульфатных озер и отсутствует для содовых (рис. 7.3). Это свидетельствует, что изотопный состав первых формируется преимущественно за счет испарительного концентрирования вод, а для вторых процесс более сложный. В среднем величина кислородного сдвига максимальна для содовых озер и минимальна для хлоридных. В содовых озерах имеет место линейная зависимость между значениями кислородного сдвига и pH с величиной достоверной аппроксимации 0.62 (коэффициент корреляции равен 0.8). Такая связь косвенно указывает на возможность фракционирования кислорода воды за счет ее разложения в результате реакций гидролиза алюмосиликатов вмещающих пород, одним из продуктов которых является гидроксид-ион

Выводы автора, что все озера можно разделить на два типа, изотопный состав воды которых формируется преимущественно за счет испарения и за счет взаимодействия воды с горной породой, представляются обоснованными.

В главе 8 обосновываются основные факторы и процессы формирования состава соленых озер и рассматриваются механизмы образования различных геохимических типов озер на территории Восточного Забайкалья.

Автор утверждает, что формирование химического состава соленых озер региона – многофакторный процесс, в котором наряду с испарительным концентрированием проходят процессы растворения водой одних минералов и образования других, а также бактериального восстановления сульфатов и окисления сульфидов. Поэтому в каждом озере региона имеются продукты всех перечисленных процессов, а именно: растворенные сода, хлориды натрия и сульфаты натрия, кальция и магния, но их соотношение в разных типах озер неодинаково (табл.8.1). В среднем хлориды натрия преобладают не только в хлоридных озерах, что естественно, но и содовых. Все это отражает очевидный факт

большой роли процессов испарения в формировании всех озер. Сульфаты накапливаются в меньших масштабах, потому что их значительная доля восстанавливается до сероводорода.

В **Заключении** диссертации сформулированы основные научные результаты диссертационной работы. Автором доказано, что наряду с испарением огромную роль в формировании состава воды соленых озер играет их взаимодействие с алюмосиликатами подстилающих горных пород, поскольку характер равновесия озерной воды, как и других типов вод, носит равновесно-неравновесный характер.

На рассмотрение автором выносятся четыре защищаемых положения, сформулированные в развернутых тезисах.

1. На ограниченной территории в близких ландшафтно-климатических и геолого-геохимических условиях формируются разнообразные геохимические типы озер: содовые, сульфатные, хлоридные и многочисленные их подтипы. Содовые озера характеризуются наиболее высокими значениями pH, Na, HCO_3^- , CO_3^{2-} , повышенными концентрациями U, Th, As, F, РЗЭ и др. микрокомпонентов. Хлоридные озера выделяются высокой соленостью, но низкой щелочностью с большим содержанием Br, Li, Sr и др. элементов. Отличительным признаком сульфатных озер является минимальная их соленость, высокая сульфатность и относительно низкие концентрации большинства микроэлементов. Каждый тип озер отличается также изотопным составом H, O и C.

В целом данное защищаемое положение достаточно убедительно аргументировано. Его обоснование доказывается фактическим материалом, содержащимся в первой, второй, шестой и седьмой главах диссертации.

2. Все озерные воды образуют с горными породами региона специфическую равновесно-неравновесную систему: они не только равновесны со многими вторичными минералами – продуктами выветривания и диагенеза донных осадков (карбонатами, глинами, гидрослюдами, оксидами и гидроксидами железа, алюминия и др.), но и многими нетипичными для зоны гипергенеза аутигенными минералами (цеолитами, хлоритами, фторидами и др.). Вместе с тем они всегда неравновесны с Ca-Mg-Fe-алюмосиликатами эндогенного генезиса (анортитом, форстеритом, фаялитом, диопсидом и др.).

Это второе защищаемое положение раскрывается в главе 4, где впервые представлены материалы комплексных исследований соленых озер и подстилающих горных пород по результатам взаимодействия в равновесно-неравновесной системе вода – порода.

Автором уделено незначительное внимание сезонным изменениям состава озерных вод. Вторичное минералообразование проявляется не только на уровне длиннопериодных циклов, но и в сезонной динамике, обусловленной колебаниями в течение года минерализации и температуры воды.

3. Поведение сульфат-ионов в исследуемых озерах носит сложный характер в связи с тем, что наряду с испарением оно контролируется двумя дополнительными процессами, которые имеют противоположную направленность: сульфатредукцией и окислением сульфидов горных пород. Бактериальное восстановление сульфатов развито в большей части озер, которые отличаются более высокими значениями $\delta^{34}\text{S}$ окисленных её форм, наличием H_2S и других восстановленных форм серы. В случае появления дополнительных источников сульфатов значения $\delta^{34}\text{S}$ уменьшаются, а их содержание возрастает вплоть до формирования сульфатного типа озер.

В 5-й главе диссертации, раскрывающей и обосновывающей третье защищаемое положение диссертационной работы, на основании анализа и систематизации имеющихся геохимических материалов диссертантка обоснованно утверждает, что в формировании состава сульфатных вод определяющими являются активные биогеохимические процессы разной направленности. Результаты исследований диссертанта и представленные фактические данные достоверно подтверждают обоснованность утверждений автора.

4. Природа разнообразия химического и изотопного состава озерных вод и отдельных химических элементов исследуемого региона связана с многофакторным процессом их формирования. Неодинаковая степень испарения воды в озерах, разнообразие связей их с подземными водами водосборных территорий, разная продолжительность взаимодействия озерных вод с горными породами, обеспечивающая осаждение различных аутигенных минералов, изменчивость микробиологической деятельности обеспечивают дифференцированное накопление химических элементов в озерах и приводят к формированию их разных типов и подтипов на ограниченной территории.

Последнее четвертое защищаемое положение получило обоснование в главе 8 диссертации, которая посвящена равновесию озерных вод с основными минералами пород. Оно убедительно подтверждает научную обоснованность комплексного исследования озерных и подземных вод в сложных климатических и геолого-гидрогеологических условиях региона и достаточно адекватную обоснованность и оценку причин формирования разнообразных геохимических типов озер.

В качестве замечания следует отметить, что при отборе проб воды происходят изменения формы содержания химических элементов с переменной валентностью, даже в условиях хорошей их изоляции от кислорода воздуха. Желательно при дальнейших исследованиях, чтобы формы таких элементов как Fe, Mn, U, Se, As и др. определялись непосредственно в полевых условиях на месте отбора (озеро или подземные воды).

К ранее высказанным в отзыве замечаниям по содержанию диссертации и защищаемым положениям оппонент считает необходимым дополнительно отметить следующее:

- на стр. 60 написано: «Основным источником питания ресурсов трещинных вод...», следовало бы убрать слово «питания». Здесь же внизу стр. 60 и на стр. 64

единица размерности удельного дебита должна быть - л/с*м, а не - л/с, как отражено в тексте;

- на стр. 64 написано, что «Наиболее частыми для источников трещинных вод являются дебиты порядка 0.5–2 л/с при понижениях 5–15 м...»???

- на стр.84 вверху написано «грунтовые и трещинные подземные воды» - непонятно, какой классификации подземных вод придерживается автор;

- на стр.112 в разделе 2 и в других последующих разделах диссертации описывается методика и технология выполнения анализов водных проб, что следовало бы объединить в один раздел;

- на стр. 206 сделана ссылка на публикацию «Алексеев и др., 2007», которой нет в списке литературы.

Замечания по техническому оформлению рукописи:

- в содержании (оглавлении) диссертации следовало кроме номеров приложений отразить их содержание;

- замечания корректурного характера по тексту глав 1 и 3: на рис. 1.1 (схема геоморфологического районирования...) не указан масштаб схемы, а на рис. 1.2 (схема геологического строения...), рис. 1.5 (схема опробования подземных вод...), рис. 1.8 (схема опробования озер...), рис. 3.1 (бассейны рек...), нет географической сетки и непонятно к чему относится масштабная линейка – к общему плану рисунка или 3-м врезкам.

Завершая рассмотрение содержательной части диссертации, следует отметить, что С.В. Борзенко продолжены фундаментальные исследования геохимических особенностей состава и закономерностей формирования соленых вод озер и подземных вод Восточного Забайкалья, основанные на количественных методах современной геохимии, обогащающие научную концепцию геохимических процессов, составляющих основу формирования различных типов вод, и путей решения геологических, гидрогеологических и геохимических проблем.

Выдвинут ряд принципиальных научных положений, касающихся механизма геохимических процессов, происходящих в природных условиях с засушливым климатом в пределах гидрогеологических структур, и направленных на решение сложной научно-практической проблемы рационального природопользования, мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды

Получены новые значимые для теории и практики результаты, которые следует рекомендовать как методологические основы прогноза развития процессов взаимодействия в системе подземная воды – порода – поверхностные воды соленых озер, возникающих при формировании различных геохимических типов соленых озер.

Обоснования и выводы автора построены на проверяемых данных и фактах, приведенных в приложениях. Многочисленность объектов исследований обеспечивают достоверность выводов диссертационной работы С.В. Борзенко. Достоверность, уникальность, новизна результатов исследований и обоснованность рекомендаций несомненна.

Анализ качества диссертации С.В. Борзенко позволяет утверждать, что она выполнена на основе личных исследований автора, многие из которых не имеют аналогов в России, является самостоятельной научно-квалификационной работой, охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства. Это позволило диссертантке с новых позиций развить теоретические вопросы формирования гидрогеохимического состава поверхностных соленых озерных и подземных вод в гидрогеологических структурах на примере региона со сложными природными и геолого-гидрогеологическими условиями, т.е. комплексно решить актуальную научную проблему.

Основные положения диссертации по теме исследований опубликованы в 53 работах, в том числе в 28 статьях из Перечня рецензируемых научных журналов и изданий ВАК Минобрнауки России и рецензируемых зарубежных журналах.

Материалы исследований докладывались автором на совещаниях и конференциях регионального, всероссийского и международного уровня.

Несмотря на высказанные в отзыве замечания, выполненные исследования можно считать завершенными и имеющими важное научное, теоретическое и прикладное значение.

Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Работа представляет собой фундаментальное исследование процессов формирования химического состава вод соленых озер и подземных вод Восточного Забайкалья, основанное на количественных методах современной геохимии. Её следует рассматривать в качестве крупного научного обобщения, которое имеет значение для прироста научного знания и, соответственно, для развития науки. Она соответствует паспорту специальности 25.00.09 – «Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

В целом, по актуальности, комплексному исследованию гидрогеохимических проблем, адекватности используемых методов, новизне результатов, их научно-теоретическому и практическому значению, представленная работа соответствует требованиям ВАКа, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – Борзенко Светлана Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-

минералогических наук по специальности 25.00.09 – «Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

11 мая 2018 года

г. Хабаровск

Официальный оппонент
доктор геолого-минералогических наук
(специальность 25.00.07 – гидрогеология),
Главный научный сотрудник лаборатории
гидрологии и гидрогеологии
ФГБУН Института водных и экологических
проблем ДВО РАН, Заслуженный геолог
Российской Федерации

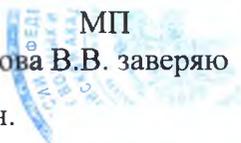
Кулаков Валерий Викторович

680000, г. Хабаровск, ул. Дикопольцева, 56,
ИВЭП ДВО РАН
iver@iver.as.khb.ru
Тел./факс (4212) 227573/325755

Тел. Моб. 89625027698
e-mail: vvkulakov@mail.ru

Я, Кулаков В.В. - автор отзыва официального оппонента, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись официального оппонента Кулакова В.В. заверяю
Ученый секретарь ИВЭП ДВО РАН, к.б.н.



Е.С. Кошкин