

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу Гусевой Натальи Владимировны «МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД В РАЗЛИЧНЫХ ЛАНДШАФТНО-КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ ГОРНО-СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЕВРАЗИИ» представленной на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.07 – Гидрогеология

Перед автором диссертации стояла цель – выявление механизмов взаимодействия вод с горными породами в различных ландшафтно-климатических условиях горно-складчатых областей центральной Евразии и *обоснование роли внешних и внутренних факторов* эволюционного развития системы вода-порода в рассеянии и концентрировании химических элементов. Среди главных задач (их 6) выделим концептуальные: *установить* для каждого рассматриваемого объекта *этап эволюционного развития* системы вода-порода и обосновать геохимический тип формирующихся вод (а) и оценить роль климатических и геолого-структурных факторов в формировании этого типа вод (б). На эти сложные вопросы диссертанту предстояло ответить, изучив подземные и поверхностные воды восточного склона Полярного Урала, района озера Поянху (Китай); Тувинской межгорной впадины и ее горного обрамления, Минусинских межгорных впадин; углекислые холодные и термальные подземные воды западного склона Восточного Саяна (на примере природного комплекса Чойган).

Диссертация изложена на 300 страницах, состоит из введения, 6 глав и заключения, содержит 333 библиографических ссылки, 56 таблиц, 78 рисунков. По теме диссертации опубликовано 60 работ, в том числе 20 в журналах из перечня изданий, рекомендованных ВАК (из них 15 – в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus). Нужно сказать, что несомненный плюс работы в том, что главные положения и их доказательства опубликованы в открытой печати в рецензируемых журналах. В диссертации представлена детальная и полномасштабная информация по целому ряду регионов, она соответствует классическим представлениям о науке «гидрогеология». Соискателем проделана огромная работа по моделированию форм нахождения элементов в растворах, параметры которых измерены в поле и лаборатории, рассчитаны индексы насыщения вод по отношению к главным индикаторным минералам.

Первая глава – постановка фундаментальной проблемы. Написана интересно и грамотно, изложены разные точки зрения на проблему. Небольшой вопрос по ходу текста. Цитируя Дутову Е.М. автор пишет: «установлена последовательность вторичного минералообразования: гиббсит–гетит; гетит–каолинит; каолинит–гидрослюдь–гетит; гидрослюдь–гетит; гидрослюдь–карбонаты; гидрослюдь–карбонаты–кремнезем; карбонаты–кремнезем–монтмориллонит, которая является в общих чертах идентичной независимо от типа горных пород в условиях открытой и закрытой систем». Оппонент также с этим согласен. Но на стр. 15 (и ниже по тексту) Наталья Владимировна цитирует Шварцева С.Л.: «показано, что на начальных

этапах эволюции системы вода-порода в аридных условиях, когда степень концентрирования невелика, воды насыщаются монтмориллонитами и кальцитом». Но формула монтмориллонита $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с постоянной примесью Fe и K указывает на обогащение сразу многими компонентами. Может быть это влияние климата?

Вторая глава – методика исследований. Ее можно было назвать более громко: методы исследования и подходы, это бы вполне соответствовало действительности. Здесь описаны полевые и лабораторные методы получения и обработки гидрогеохимической информации, излагаются положения теории геологической эволюции и самоорганизации системы вода-порода. Для оппонирования весьма полезна Таблица 2.1 – Объем фактического материала. Небольшой вопрос, поскольку далее автор не останавливается на том, по какой конкретно программе что рассчитано: «Расчеты форм миграции химических элементов выполнены в программном комплексе HydroGeo, моделирование процессов испарительного концентрирования проводилось в программном комплексе Селектор». Но программный комплекс «Селектор» (Карпов, Чудненко, Иркутск) также позволяет рассчитывать формы миграции элементов, тем более это точно было сделано соискателем во время расчётов испарительного концентрирования. Чем предпочтительнее первый из названных комплексов? Почему у HydroGeo назван автор (М.Б. Букаты), а у остальных программ PHREEQC, GWB и Селектор нет? Упущением того, что не обсуждаются базы данных, может быть, например, Рис. 3.14 – Соотношение форм миграции алюминия. Соискатель учитывает гидроксокомплексы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и AlO_2^- , но это один и тот же комплекс, $\text{Al}(\text{OH})_4^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$, просто разные авторы предпочитают разную стехиометрию (в частности, Г. Хельгесон предпочитает убрать воду).

На материалах **третьей главы** обосновывается первое защищаемое положение. В ней описаны условия формирования геохимических типов вод гумидных районов на примере водосборной территории озера Поянху (Китай) и восточного склона Полярного Урала. На водосборной территории оз. Поянху высокая интенсивность водообмена способствует формированию низкоминерализованных ультрапресных и умереннопресных подземных и поверхностных вод преимущественно $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и $\text{CO}_3\text{-Na-Ca}$ составов с низким количеством органических веществ (равновесны с каолинитом). Другой тип подземных вод – кремнистый Ca-Mg-Na (равновесны с монтмориллонитами). Влияние процессов испарительного концентрирования на состав рассматриваемых вод незначительное. Иногда формируется глеевая геохимическая обстановка (с. 44); в таких типах подземных вод концентрации Fe и Mn более чем на порядок превышают аналогичные в поверхностных водах. Высокие концентрации железа и марганца коррелируют с высокими содержаниями мышьяка. Это вполне закономерно, поскольку эти элементы именно в низшей степени окисления (и там, где нет серы) являются мобильными. Отличительной особенностью

рассматриваемых подземных вод является значительное содержание соединений азота – нитратов, нитритов и иона аммония. Для анализа особенностей формирования химического состава природных вод этот факт не учитывался, т.к. это воды антропогенных ландшафтов, но сам факт обнаружения имеет большое природоохранное значение. Рассматриваемые подземные воды находятся преимущественно на начальных этапах развития системы вода-порода, т.е. достигают равновесия с гидроксидами алюминия и железа, каолинитом, и в значительно меньшей степени – монтмориллонитами (с. 59). Почему в табл. 3.3 нет алюминия? Он необходим для расчетов и рисунков.

Наличие толщи многолетнемерзлых пород определяет особенности гидродинамического режима вод восточного склона Полярного Урала. Осадков здесь выпадает около 400–600 мм в год, соотношение годовых осадков к испарению близко 2:1. Наиболее распространены слабокислые воды с рН от 5,0 до 6,7. Более кислые воды с рН от 3,3 до 4,9 отмечаются на участках повышенной заболоченности. Интересно, что в водах озер значения рН 8,5 – 9,2. Повышению рН вод способствует *развитие карбонатных пород*. Воды рассматриваемого района преимущественно $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ и Ca-Mg . Специфика катионного состава вод отражает приуроченность к карбонатным или алюмосиликатным породам. Минерализация вод карбонатных пород почти в два раза выше, чем алюмосиликатных и составляет 133 мг/л. На участках техногенно-нарушенного ландшафта, где активно протекают процессы окисления сульфидных руд, возрастает доля сульфат-иона (до 25 %-экв) и воды становятся сульфатно-гидрокарбонатными. Органические вещества от суммы растворенных в воде солей составляют от 2 до 10 % (фульвокислоты до 20 мг/л, гуминовых кислот в среднем 1,2 мг/л). Особенностью рассматриваемых вод является накопление в растворе элементов-гидролизантов, включая РЗЭ (роль органоминеральных комплексов наглядно показана на рис. 3.30д).

Автором предложены принципы систематики озер междуречья Ензорьяхи и Юньяхи. Выполненные исследования позволили предположить особую роль стоковой функции озер в формировании их состава, а следовательно роль внешних факторов (как понимает оппонент).

Н.В. Гусевой выделено 5 геохимических типов вод восточного склона Полярного Урала. Они более разнообразны, чем в предыдущем случае и маркируют следующий *этап эволюционного развития*, достигая равновесия с кальцитом, родохрозитом, доломитом (20 образцов поверхностных водотоков и 23 озера).

Небольшие замечания по третьей главе. 1. На стр. 57 написано, что «рассматриваемые воды не насыщены по отношению к кальциту, магнезиту, гидроксиапатиту, монтмориллониту, иллиту, хлориту и др. (рис. 3.18)». Действительно, точки лежат преимущественно в поле каолинита. Но по данным рентгенофазового анализа образцов, отобранных на водосборном бассейне оз. Поянху, в них присутствует хлорит, более того, в табл. 3.5 индексы насыщения

свидетельствуют о том, что воды могут быть насыщены по отношению к дафниту, т.е. железистому хлориту. Почему в табл. 3.5 среди железистых минералов нет гетита и ферригидрита, тем более, что везде указывается присутствие гидроксидов железа? На стр. 102 написано, что «в более щелочных водах рек накапливаются В, Cr, Mo, Sb, U, V, Se, что вероятно, связано с благоприятными кислотно-щелочными условиями». Конечно связано, поскольку это анионогены, мигрирующие в виде отрицательно заряженных комплексов в щелочной среде, например, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Не очень понятны фразы типа «Первым из глинистых минералов формируется каолинит, к которому насыщена большая часть вод рассматриваемого района, в меньшей степени воды насыщены к монтмориллониту (рис. 3.30 в, г)». Из диаграмм подобного типа невозможно зафиксировать степень насыщенности, т.е. значение Индекса Насыщения (ИН), просто нужно сказать, что только два состава вод попадают в область устойчивости Mg- и Ca-монтмориллонитов. Стр. 115: $2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6\text{H}^+ = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ – такая реакция не может протекать, это будет $2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 6\text{H}^+ + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Четвертая глава «Механизмы формирования химического состава природных вод районов с аридным климатом» содержит информацию о химическом составе природных вод Тувинской впадины и ее горного обрамления, а также Минусинских впадин. Для указанных районов характерен дефицит увлажнения, преобладание испарения над осадками (формируется испарительный режим подземных вод, а незначительный водообмен способствует накоплению в подземных водах солей). На основании четвертой главы обосновано второе защищаемое положение. Считаю, что положение полностью обосновано представленным материалом.

Учитывая особенности ландшафтно-климатических условий разгрузки, специфику химического состава вод и водовмещающих отложений, интенсивность водообмена, рассматриваемые воды были разделены на четыре группы: это воды выщелачивания, континентального засоления, окисления рудных минералов, выщелачивания солей. Среди вторичных минералов, по отношению к которым насыщены воды, присутствуют каолинит, Ca-, Mg- и Na-монтмориллониты (последнего ранее не было), карбонаты и даже гипс (родник Ажиг-Суг, воды с pH 3.6). Генетическая классификация геохимических типов вод (табл. 4.10) выстроена по единому принципу – это алюминиево-кремнистый, кремнистый сульфатно-натриевый и кремнистый хлоридно-натриевый. Несмотря на то, что автор указывает, что «в большинстве рассматриваемых вод масштабы процесса гидролиза алюмосиликатов сопоставимы с масштабами окисления сульфидных минералов и потому pH вод нейтральный» все же не понятно о каких рудных минералах идет речь? Тем более, что были выделены даже воды окисления рудных минералов.

Воды соленых озер Минусинских впадин щелочные, pH изменяется от 8.1 до 9.6 при средней величине pH 8.8. Они имеют минерализацию от 1.3 до 115 г/л. В

ионном составе озер при минерализации до 4.5 г/л преобладают гидрокарбонаты, с ростом минерализации от до 115 г/л - сульфат-ион, концентрация которого достигает 62.3 г/л. В зерах Тус и Шунет сульфат-ион и хлорид-ион содержатся в равных долях. Все это говорит о том, что перед нами геохимические системы, где большую роль играет испарение (рис. 4.23). Воды насыщены по отношению к гейлюсситу (Куринка и Улугколь), в состоянии равновесия с гипсом (Красненькое-1). По берегам озера Тус найден тенардит Na_2SO_4 . Он подтвержден модельными расчетами по программе Селектор. К сожалению автор не приводит формул минералов, хотя бы редких, например, гейлюссит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ знаком не каждому. По авторской классификации озерные воды Минусинских впадин относятся к двум геохимическим типам: кремнистому сульфатно-натриевому (равновесны с кальцитом) и кремнистому хлоридно-натриевому (рис. 4.12 диссертации и стр. 25 автореферата). Почему не назван карбонатный тип?

В этой главе показано на примере озер Шира и Иткуль, что в аридной зоне в одинаковых физико-географических условиях могут наблюдаться существенные различия в формировании водного баланса крупных озер, которые определяют кардинальное различие в минерализации и химическом составе их вод. Дочитав с большим интересом до конца главы, я так и не поняла, как называется этот *этап эволюционного развития*?

Небольшие замечания по тексту четвертой главы. На стр. 194 соискатель верно рассуждает о порядке садки солей. Стилистическая неточность состоит в формулировке «количество карбонатных солей кальция и магния будет зависеть от содержания соответствующего катиона»; оно будет зависеть только от произведения растворимости этих минералов, или в терминологии автора параметра насыщенности. KCl это не хлорная соль (HClO_4), в обиходе это хлорид калия, а у геохимиков это сильвин. Минерал называется *gypsum*, не *Gipse* (рис. 4.22). В таблице 4.17 приведены формы миграции химических элементов в озерах Минусинских впадин. Почему это сделано для катионов основного солевого состава. Даже без расчетов соискатель могла сразу сказать в каком виде переносятся Na^+ и K^+ , это полезнее было сделать для *микроэлементов*, по которым в диссертации имеется большая и качественная информация (это прекрасно сделано на стр. 242 и 343 при обсуждении форм нахождения урана в вода комплекса Чойган). Почему формулировка коэффициента миграции по Перельману и Шварцеву дана только на стр. 213, а не в методической части? Возможно читатель захотел бы рассчитать эти коэффициенты для территории водосбора озера Поянху. На стр. 221 утверждается, что «ни в одном из рассматриваемых родников и озер не достигается произведения растворимости гипса». Но обратимся к рис. 4.20, где мы видим значения параметра насыщенности ± 0.2 , а это и есть состояние равновесия. На стр. 221 сказано, что «Результаты анализа минерального состава вторичной фазы некоторых озер (рис. 4.21), показывают, что солевые отложения представлены преимущественно 4 фазами – кварцем, кальцитом, тенардитом и альбитом. Но ранее на стр. 204 утверждалось, что «все же рассматриваемая система

озерные воды – порода не может эволюционировать до столь высоких стадий – равновесие с альбитом, анальцимом и т.д.». Значит все-таки может?

В **Главе 5** «Механизмы формирования химического состава подземных вод в зонах тектономагматической активизации» рассматриваются ионный, газовый и микрокомпонентный состав углекислых вод. На материалах этой главы обосновывается третье защищаемое положение. Наряду с температурой, основным агентом выщелачивания химических элементов из горных пород является углекислота, поступление которой в воды связано с интенсивным развитием на этой территории зон разрывных нарушений. Концентрация углекислоты в водах изменяется от 3.6 мг/л в грунтовых водах зоны региональной трещиноватости до 1488 мг/л (температура 11°C) в углекислых водах. Среди рассматриваемых вод распространены кислый железисто-алюминиевый (родник 29), алюминиево-кремнистый (родники 4 и 21а) и кремнистый Ca-Na-Mg (Воды родников 2, 3, 5, 28 в равновесии с монтмориллонитами) типы, а самым распространенным является углекисло-кремнистый карбонатно-кальциевый. Воды преимущественно находятся на стадии насыщения монтмориллонитами и кальцитом, что соответствует этапу содообразования или формирования кремнистого карбонатно-кальциевого геохимического типа (стр. 254). Я специально указала страницу 254, поскольку подозреваю, что здесь закралась ошибка. Содообразования?

Замечание по тексту пятой главы. На стр. 237 сказано, что «наблюдается соотношение между свободной углекислотой в растворе и углекислым газом. При концентрациях углекислого газа более 20 об.% содержание свободной углекислоты в водах составляет обычно более 300 мг/л». Соотношение между $\text{CO}_{2(\text{р-р})}$ и $\text{CO}_{2(\text{газ})}$, как и для любого газа, определяется константой Генри, она зависит от температуры и давления.

В **шестой главе** «Механизмы формирования геохимических типов природных вод» обоснована роль зональных и азональных факторов в формировании различных геохимических типов вод и сформулировано четвертое защищаемое положение. В защищаемом положении не названы четко этапы взаимодействия вод с горными породами по мере их смены. Или все-таки все время шла речь о начальных этапах? На стр. 260 диссертации указано: «Исследование особенностей состава природных вод всех рассматриваемых районов, приуроченных к горно-складчатым областям, позволило рассмотреть механизмы взаимодействия вод с горными породами и охарактеризовать геохимические типы вод, формирующиеся **на трех начальных этапах эволюционного развития** системы вода–порода – равновесие с каолинитом, монтмориллонитами и кальцитом».

Наталья Владимировна проделала огромную работу при составлении обобщающей таблицы 6.1. и рис. 6.1. Отношусь с большим уважением к попытке систематизировать огромный материал с позиции синергетического знания, что позволяет находить конструктивные принципы реконструкции эволюции сложных систем вода-порода. Но не все понятно на рис. 6.1. Например, почему климатический фактор (зональный) в одном случае закрашен зеленым, а в другом

нет? Это же относится к азональному геолого-структурному фактору, в нижней части рисунка он оставлен пустым, а не коричневым. Можно ли сказать, глядя на стрелочки, что внутренние факторы всегда соподчинены внешним?

Результаты обобщены в **Заключении**. Согласно с автором, что получены новые данные, имеющие существенное значение для совершенствования методики гидрогеохимических поисков и эколого-геохимических исследований в различных ландшафтно-климатических условиях, что подчеркивает практическую значимость представленной работы.

Позволю себе высказать несколько слов в заключение. Оппонент не вполне согласен с названием этапов эволюции (на то он и оппонент). Соискатель оперирует утверждениями о том, что этапы эволюции отражают соотношения процессов накопления элементов в растворе и их выноса с одновременным отложением вторичной фазы при достижении пересыщения растворов по отношению к ней. Понятно, что спектр минералов равновесной вторичной фазы должен расширяться по мере эволюции и степени преобразования пород. Но, например, на водосборной территории оз. Поянху высокая интенсивность водообмена способствует формированию ультрапресных подземных и поверхностных вод, они равновесны по отношению к гетиту и каолиниту. Так будет до тех пор, пока не “сместится ось Земли” и не изменится климат. Будет ли этот этап эволюции все время начальным? Полагаю, что это просто *этап высоких отношений вода-порода*, обусловленный внешними факторами (в отличие от геохимической среды – внутреннего фактора эволюционного развития системы). Внутреннего потому, что геохимическая среда может быть описана с помощью ряда параметров, причем измеряемых (как понял оппонент). Может быть в процессе развития своих представлений соискатель перейдет на экстенсивные и интенсивные факторы.

Считаю, что Н.В. Гусева является научным сотрудником, умеющим грамотно ставить и решать научные задачи, владеющим как теоретическими знаниями, так и практическим опытом исследований. При интерпретации данных использованы современные методы исследования вещества и физико-химические методы расчета равновесий вода-порода. Текст диссертации отличается внутренней логикой изложения, ключевые моменты проиллюстрированы, табличный материал дает полное представление о фактической основе, использованной для доказательства точки зрения соискателя. Сделанные замечания носят скорее характер пожеланий, они ни в коей мере не снижают ценность диссертации, но возможно будут учтены при написании монографии, что рекомендуется сделать в ближайшем будущем.

По мнению оппонента, в квалификационной научной работе Н.В. Гусевой «разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное достижение в развитии соответствующего научного направления». Диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней, предъявляемым к кандидатским и докторским

диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.07 – гидрогеология. Автореферат соответствует материалу диссертационной работы.

Ведущий научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении
Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
доктор геолого-минералогических наук Гаськова Ольга Лукинична
e-mail автора отзыва Gaskova@igm.nsc.ru

630090, г. Новосибирск, проспект академика Колтуяга, 3,
тел. +7(383) 3333-026, Интернет сайт организации <http://www.igm.nsc.ru/>

Я, Гаськова Ольга Лукинична автор отзыва, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

« 26 » ноября _____ 2018

Подпись Гаськовой Ольги Лукиничны заверяю



10
8 г.