

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева  
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

доктор геол.- минерал. наук И.Н. Крук

26 апреля 2018 г.

**Отзыв  
ведущей организации**

о диссертационной работе Борзенко Светланы Владимировны «Геохимия соленых озер Восточного Забайкалья», представленной на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

**Актуальность:** Диссертационная работа Борзенко Светланы Владимировны посвящена геохимии соленых озер Восточного Забайкалья. Как объект исследования, они представляют несомненный интерес, поскольку характеризуются высоким содержанием многих химических элементов (Li, U, Th, As, Sr, B, Br, Mo, F), которые могут иметь промышленное значение. При этом проблема генезиса различных химических типов озер, сконцентрированных на одной территории, в современной гидрохимии остается спорной и требует дальнейшей экспертизы специалистов. Результаты, полученные современными методами исследования вещества с использованием новейшей аппаратуры и высоких технологий, а также систематизация обширного фактического гидрогеохимического материала, позволили автору создать собственную концепцию формирования различных геохимических типов соленых озер Восточного Забайкалья.

**Структура и основное содержание** Диссертация состоит из восьми глав, введения, заключения и списка литературы из 232 наименований, изложена на 270 страницах. Текст диссертации содержит 25 таблиц, 75 рисунков и 5 приложений. В основу диссертационной работы положены результаты изучения более 500 химических и изотопных анализов озерных и подземных вод, полученных в аттестованных и аккредитованных лабораториях; при их обработке использовались методы статистики и термодинамического моделирования, а для разработки концепции - новейшие теоретические положения. Результаты исследований докладывались автором на многочисленных международных и всероссийских совещаниях. По теме диссертации опубликованы 60 работ, в том числе 22 в журналах из списка ВАК и 21 индексируемые в базах данных WoS и SCOPUS.

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований геохимии соленых озер выбранного региона. Изложен методологический подход изучения озерных систем с позиции геологической эволюции, движущей силой которой являются равновесно-неравновесные состояния воды с горными породами. Приведены основные методы исследований.

Глава 1 включает информацию о природных условиях территории распространения соленых озер с описанием климата, геоморфологических и геологических условий региона, растительности и почв, гидрогеологии и гидрографии, приведены основные морфометрические и гидрогеохимические параметры озер разных водосборных систем. Глава значительная по объему – 80 стр., но принимая во внимание высказанную выше концепцию о путях эволюции систем в условиях равновесности-неравновесности воды с горными породами, это совершенно необходимая информация. Отмечу, что озера классифицированы по морфометрическим характеристикам с помощью семейства геоинформационных программных продуктов, в частности ArcGIS. При различии морфометрических параметров озер все они бессточные.

В сжатой форме обобщение составов пород хорошо сделано в автореферате (стр. 9): «Большая часть озер локализована в пределах Часучейской впадины. Впадина с поверхности сложена среднеплейстоценовыми песчано-глинистыми осадками мощностью до 100 м, перекрывающими эффузивно-осадочные меловые породы, выходящие на дневную поверхность у Торейских озер. Породы представлены алевролитами, песчаниками, базальтами, трахиандезитбазальтами, их кластолавами и туфами. За пределами впадины в выступах фундамента распространены гранитоиды мезозоя и метаморфические породы палеозоя, в составе которых значительную долю занимают сланцы, гнейсы, известняки, аргиллиты и алевролиты. Вопрос, который нужно прояснить (теперь уже в докладе) – какова все же специфика пород водосборных территорий при взаимодействии с которыми происходит формирование и эволюция вод озер **трех типов**?

Глава 2 содержит информацию о результатах гидрохимических исследований автора и анализ поведения макро- и микрокомпонентов в выделенных типах и подтипах озер. Для понимания сути работы важно привести использованную автором классификацию, которая немного отличается от устоявшейся в литературе, а именно: содовые озера с  $pH \geq 9$ ; хлоридные с  $pH < 9$  и преобладанием хлорид-иона и сульфатные, в которых  $pH < 9.0$ , доминирует сульфат-анион. В Восточном Забайкалье наибольшим распространением пользуются содовые озера (87%). Показано избирательное концентрирование химических элементов в определенном типе озер. В частности, в щелочных содовых озерах

накапливаются кремний, уран, торий, РЗЭ и др. На материалах первой, второй, шестой и седьмой глав обосновывается **первое защищаемое положение**. Честно говоря, странно, как можно было гигантскую работу автора, потребовавшую столько интеллектуальных и материальных затрат, свести к одному предложению первого защищаемого положения: «Каждый тип озер отличается также изотопным составом Н, О и С»? Первая часть защищаемого положения касается классификации озер Восточного Забайкалья. Из текста диссертации не ясно, как она соотносится с работами Страхова Н.М. В списке литературы есть ссылка Н.М. Страхов (1960, т.1), но в тексте нигде не цитируется и не обсуждается. В 3 томе «Основы теории литогенеза» Н.М. Страхов в заключении к главе «Геологические условия формирования озер разного гидрохимического типа» пишет, что гидрохимический тип водоема стоит в теснейшей зависимости не от климата, а от петрографического состава пород водосборных площадей засушливых зон (Страхов, Н.М. Основы теории литогенеза / Н.М. Страхов. – М., 1962. – Т.3. – 262-270 с.). В дальнейших своих работах Страхов Н.М. сделал классификацию различных гидрохимических подтипов вод, поэтому необходимо провести сравнительный анализ и аргументировать предложенную диссертантом классификацию вод. Это же относится и к третьей главе: удалось ли автору выделить существенные отличия от схем поведения, данных в вышеприведенной работе, для трех главных солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при возрастании минерализации за счет испарительного концентрирования?

Итак, в Главе 3 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. Автором высказана позиция, что подземные воды региона служат точкой отсчета, маркирующей начало испарения озерных вод, что позволяет далее рассуждать о степени протекания реакций вода-порода уже в открытой системе. Чтобы представить этот вопрос количественно, скажем, что согласно расчетам, значение степени испарения озерных вод изменяется от 2 до 3744, т.е. на несколько порядков. Естественно, что испарительному процессу в большей степени подверглись хлоридные озера. Определено, что в озерах накапливается преимущественно хлорид-ион и натрий, но при этом рост содержания натрия опережает рост первого из названных ионов. Возникает вопрос: тогда почему «В качестве показателя степени испарения использовали  $\text{Cl}$  как наиболее консервативный компонент, не вступающий в реакции взаимодействия с образованием вторичных минералов в исследованном диапазоне солености воды, а также не принимающий участие в сорбционных и биохимических процессах», с. 136? В

отношении карбонатов зависимости таковы, что в содовых озерах их концентрации остаются относительно высокими во всем диапазоне испарения, а в хлоридных и сульфатных озерах их содержания неуклонно снижаются. Автор работы предполагает, что это связано с тем, что для содовых озер существует постоянный дополнительный источник карбонатов. Так ли мы поняли (с. 134)?

Глава 4 (20 стр. по объему) содержит анализ термодинамических расчетов возможных форм миграции химических элементов растворах и равновесий озерных и подземных вод с минералами горных пород. Показано, что основные катионы мигрируют в виде ионов, но с ростом минерализации растут содержания их ассоциатов. Например, в рассоле содового типа оз. Куджертай с pH 10.7 доля  $\text{NaCO}_3^-$  достигает 60 %, что затрудняет осаждение карбонатов натрия (превышение произведения растворимости соответствующих минералов). Показано, что возможность формирования соды, гипса и мирабилита в изученных озерах характерна в единичных случаях, а галит и гидрогалит на рассматриваемой стадии трансформации (диагенеза) не образуются нигде.

На стр. 147 написано, что «Согласно расчетам, все без исключения озерные воды независимо от pH и минерализации равновесны с кальцитом  $\text{CaCO}_3$ ». Это несколько противоречит данным на рис. 4.4, на котором четко видно, что лишь некоторые озера равновесны с кальцитом, а большинство все же значительно пересыщены по отношению к  $\text{CaCO}_3$  ( $\lg SI > \pm 0.3$ ). За счет чего по мнению диссертанта растворы остаются пересыщенными, но карбонаты не выпадают в осадок? Не связано ли это с влиянием природных органических кислот? Чрезвычайно интересен и важен рис. 4.11, где рассматриваются равновесия растворов разных типов озер и подземных вод с силикатными и алюмосиликатными минералами. С одной стороны, ни **второе защищаемое положение**, ни текст, не вызывают возражения, но желательно бы услышать четче, какие минералы из силикатов и алюмосиликатов являются первичными и вторичными (с. 150), или вернее сказать терригенными и аутигенными. Например, альбит и мусковит, с которыми равновесны воды содовых озер? Более того, «в 2016 почти повсеместно в седиментационных ловушках обнаруживался альбит, а также определен и мусковит». Автор считает их аутигенными (с. 150)? А ветровая и водная эрозия? Далее, как сопоставить расчеты (табл. 4.2 и рис. 4.11)? Написано, что «Согласно расчетам, все озерные воды насыщены гиббситом, каолинитом, Na-монтмориллонитом, иллитом», но ведь в поле устойчивости этих минералов нет точек составов, отвечающих озерам? В поле Mg-монтмориллонита есть составы хлоридных озер, а Ca-монтмориллонита – хлоридных и содовых.

В подтверждение термодинамических расчетов приводится минеральный состав донных осадков и материала, полученного из седиментационных ловушек, установленных в водной толще некоторых озер. Чтобы более не возвращаться к минералогии отметим, что на стр. 159 сказано, что «большинство донных осадков исследованных озер представлено черными маслянистыми илами с ярко выраженным запахом сероводорода. Такую окраску илам придает коллоидный моносulfид железа – гидротроилит. Он окрашивает осадки в темно-серый и черный цвет. Поэтому осадки, обогащенные гидротроилитом, надежно идентифицируются при визуальном описании проб». Как это можно идентифицировать гидротроилит визуально? Почему это не пирит? Визуально это невозможно, да и доказательств существования гидротроилита в научных статьях практически нет, а вот пирита наоборот.

В главе 5 «Геохимические превращения серы в озерах» рассмотрено распределение восстановленных и окисленных форм серы, изотопный состав серы растворенных в воде сульфат- и сульфид-ионов. Подчеркивается, что в ряду переходных состояний элементная сера занимает особое место, поскольку образуется *исключительно в цепи окислительных реакций*, отсюда очевидна ее индикаторная роль в протекающих процессах. По данным автора, как по максимальным, так и по средним значениям, содержание  $S_{(эл)}$  больше в содовых озерах I подтипа (с преобладанием суммы гидрокарбонат и карбонат-ионов). Наличие анаэробной обстановки и относительно высоких содержаний органического вещества способствует активному процессу сульфатредукции.

Автором доказано, что накопление сульфатов в водах озер не происходит, главным образом, в результате их бактериального восстановления. В озерах с относительно высоким содержанием сероводорода зафиксирована изотопно-тяжелая сера, присущая сульфат-ионам. Напротив, слабо проявленные процессы бактериальной редукции не приводят к разделению изотопов серы. В то же время, относительно изотопно-легкая сера сульфатов зафиксирована в сульфатных и незначительной части содовых озер, что говорит о наличии другого источника, а именно окисления сульфидов горных пород (озера Харанор, Хара-Торум, Ганга-Нур, Хараганаш). Как показали многолетние сезонные исследования оз. Доронинского, сульфатредукция протекает активно не только летом, но и в период ледостава на фоне снижения и даже полного исчезновения в водной толще растворенного кислорода (Борзенко, 2014). На материалах главы обосновывается **третье защищаемое положение.**

В небольшой по объему главе 6 (7стр.) обсуждается изотопный состав углерода растворенных в воде карбонатов. Используются данные 77 изотопных анализов

карбонатных осадков по разным озерам, опробованным в 2013-2017 годы, и 21 по оз. Доронинскому. Поскольку  $\text{CO}_2$  является связующим звеном между органическими и минеральными составляющими природной воды, этот вопрос чрезвычайно актуален для выяснения источников (гидро)карбонатных ионов. Автором показано, что углерод карбонатных компонентов воды соленых озер Забайкалья имеет более легкий изотопный состав в сравнении с углеродом атмосферного углекислого газа. Полученные изотопно-геохимические данные доказывают существенную роль внутриводоемных процессов в формировании карбонатной составляющей озер. Сделано важное наблюдение, что по мере накопления карбонатных ионов в растворе изотопный состав углерода постепенно утяжеляется, а потому в содовых озерах углерод карбонатов более *тяжелый*, чем в хлоридных. Здесь было бы интересно вернуться к рис. 4.4 и разъяснить, как различная роль внутриводоемных процессов влияет на изменение индексов насыщения по отношению к карбонатным минералам, и влияет ли?

В главе 7 проанализирован изотопный состав озерных, грунтовых и атмосферных вод района исследований. Выделены основные процессы, участвующие в формировании изотопного состава вод в различных типах озер. Так, установленные зависимости соотношений тяжелых изотопов воды от степени испарения хлоридных и сульфатных озер позволили автору сделать вывод, что основным процессом формирования изотопного состава их вод является процесс испарения. В содовых озерах существенное обогащение их вод тяжелым изотопом кислорода-18 и зависимость значений кислородного сдвига от величины рН является следствием взаимодействия с горной породой. При попытке объяснить причины фракционирования изотопов текст иногда запутан, но рисунки информативны и проясняют мысль автора.

В главе 8 рассматриваются основные факторы, процессы и механизмы образования различных геохимических типов озер на территории Восточного Забайкалья. На материалах главы базируется **четвертое защищаемое положение**.

Автором убедительно показано, что испарение озерных вод не является единственным фактором формирования современного состава растворов озер Забайкалья. Вторым важным фактором выступает процесс взаимодействия озерных вод с водовмещающими породами. Наиболее масштабно он проявлен в содовых озерах, что подтверждается наиболее высокими рН вод вследствие интенсивного их взаимодействия с первичными алюмосиликатами, что вкупе с высокими содержаниями  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  приводит к выпадению карбонатов Ca, Mg, Fe и даже Ca-Na (гейлюссит  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

В этом типе озер активно концентрируются U, Th, As, F, РЗЭ, для накопления которых благоприятна щелочная среда. Автором показано, что именно в результате растворения одних минералов и осаждения других при наличии сульфидов в горных породах и окислительной среды формируется сульфатный тип озер. Формирование хлоридных озер происходит в условиях относительно слабого водообмена в неглубоких озерах с высокой степенью испарения и при наличии процессов сульфатредукции. Геохимическая среда в таких озерах способствует концентрированию наряду с Na и Cl также Li, Br, Sr. По средним оценкам автора, соленость содовых озер более чем за 20 лет выросла в 2.5 раза, а хлоридных за 4 года изменилась в 7 раз. Нужно сказать, что работа насыщена интереснейшим фактическим материалом, который ждет публикации в открытой печати в международных журналах.

При прочтении последней главы и выводов, возникает стойкое ощущение, что так тщательно доказываемая роль биотических процессов (сульфатредукция активно протекает в 84% исследованных озер (с. 25 реферата); полученные результаты по скоростям и изотопным вариациям углерода, хорошо согласуются с распределением различных форм серы (с. 183 диссертации); изотопно-геохимические данные показывают, что заметная роль в формировании составляющей карбонатной системы озер принадлежит внутриводоемным процессам) остается без внимания. Авторская модель формирования химического состава вод и донных осадков озер могла бы быть более акцентирована на биотических процессах, для этого есть все фактические данные.

Из небольших дополнительных вопросов по тексту диссертации отметим следующие. **Вопрос по классификации.** Сказано, что к содовым отнесены все озера с  $pH \geq 9$ , другие к сульфатным или хлоридным. Но по сути они все содовые, если исходить из названия *главного катиона во всех озерах*, т.е. "sodium". Правомерно ли первый тип выделить по pH, а второй и третий по главным анионам? Почему на рис. 2.2 натрий показан на левой части рисунка, которая относится к содержаниям анионов, а фтор соответственно на рисунке для катионов? У автора есть интересные данные по цирконию и гафнию в растворах содовых озер. Не было ли попытки как-то проинтерпретировать их отношения, подобно петрогенетическим построениям по  $ZrO_2/HfO_2$ ?

**Термодинамические расчеты.** Иногда рассуждения верны по сути, но избыточны по содержанию. Например, "как показали термодинамические расчеты, основными формами миграции кремния являются  $H_4SiO_4$  и  $H_3SiO_4^-$ , активность которых по мере изменения pH меняется в противоположных направлениях. В большинстве случаев доминирует  $H_4SiO_4$

(до 99.9 %), а в озерах с pH более 9.8 –доля  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  составляет 89 %”. **Как же может быть иначе?** Первая константа диссоциации кремниевой кислоты равна 9.8 (при нормальной температуре), и конечно, если активность одной формы падает, то второй растет. Или: “Образование вторичных минералов носит не хаотичный, а строго направленный характер, определяемый строгими законами термодинамики (Шварцев и др., 2007)”. Это излишне.

В диссертации Глава 4 называется «Равновесие озерных вод с основными минералами пород». Но почему-то термодинамические расчеты процессов испарения вод и появления эвапоритовых минералов описаны в Главе 8. Поскольку метод моделирования этого процесса не описан, то таблица 8.3 остается не понятной. Какова в расчетах степень испарения, приводящая к такой существенной разнице в составах исходных и модельных растворов практически по всем ионам?

**Методы исследования** изложены четко, но почему разбросаны по тексту диссертации? Например, на стр. 171 вдруг дается текст: «Изотопные определения серы сульфатов и сульфидов выполнены с использованием элементного анализатора Flash EA-1112 (Thermo Scientific, Germany) в конфигурации S по стандартному протоколу конвертирования серы сульфата и сульфида в  $\text{SO}_2$ »? На стр. 177: «Образцы готовили к анализу по стандартной методике разложения карбонатов в 100% фосфорной кислоте в вакуумных условиях при температуре 95°C» и т.д.

**Водно-балансовые расчеты:** Как показали балансовые расчеты десяти исследованных озер, величина испарения из-за большего объема поступающей воды с водосборных площадей в содовые озера меньше, т.е. расходная часть воды озера выше, чем приходная.

**Почему это?** Но в содовых озерах эта разница меньше: отношение приходной части к расходной равно 0.60-0.99, а в хлоридных озерах оно составляет 0.48-0.52. **Меньше чего?**

**Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.**

Автором впервые изучен широкий перечень химических элементов, включая редкие и редкоземельные, изотопный состав воды, углерода и серы, сульфатов и сероводорода в озерах Восточного Забайкалья. Установлен характер равновесия озерных и подземных вод с большим количеством минералов горных пород. Разработана новая методика расчета степени испарения озерных вод. Установлено, что значительная доля сульфат-ионов в озерных водах восстанавливается до сероводорода и промежуточных форм серы. Впервые для региона разработана модель формирования химического состава различных геохимических типов соленых озер, расположенных на ограниченной территории, с учетом



масштабов испарения и характера взаимодействия воды с горными породами водосборной площади и донных осадков озера.

### **Оценка содержания работы, ее завершенность и значимость для науки и практики**

Защищаемые положения сформулированы по существу и отображают научные и практические результаты диссертационной работы. В целом изложенный материал соответствует целевой установке и задачам диссертационного исследования. Полученные научные результаты и выводы являются обоснованными и достоверными. Установленные высокие содержания лития, молибдена, мышьяка, урана, брома, стронция, редкоземельных и др. элементов позволяют рассматривать соленые озера Восточного Забайкалья как перспективные источники минеральных возобновляемых ресурсов, в этом заключается практическая значимость работы. Результаты диссертационной работы квалифицируются как как решение актуальной научной проблемы.

### **Заключение**

Диссертация С.В. Борзенко является завершённой научно-исследовательской работой, базирующейся на обширном экспериментальном материале, полученном на современном оборудовании. Работа обладает высокой научной и теоретической значимостью, что подтверждается убедительными доказательствами защищаемых положений, апробацией результатов на конференциях российского и международного уровня и публикацией материалов в рецензируемых журналах (ДАН, Водные ресурсы, Микробиологи, Геохимия и др.). Она вносит вклад в решение проблем, связанных прежде всего с формированием содовых вод и сопутствующим этому процессу образованию месторождений многих химических элементов. Автореферат и опубликованные работы полно и всесторонне отражают основные положения диссертации. Автореферат и текст диссертации оформлены согласно требованиям нормативно-методических документов и отвечает содержанию диссертации. Сделанные замечания не уменьшают научной и практической ценности работы, которая является завершённой на данном этапе исследований. Выводы автора о значимой роли горных пород в формировании различного типа озер и их эволюции, главной движущей силой которой выступает постоянная неравновесность воды с ведущими минералами пород эндогенного генезиса, являются существенным вкладом в дальнейшее развитие геохимии. По объёму работы, её теоретическому и практическому уровню, актуальности, новизне и значимости результатов диссертационная работа С.В. Борзенко соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание

ученой степени доктора наук, а ее автор заслуживает присуждения учёной степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Заведующий лабораторией рудно-магматических систем и металлогении №214  
ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН)  
630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3 Интернет-сайт <http://www.igm.nsc.ru>  
тел. +7 (383) 330-45-03 e-mail: [nevolko@igm.nsc.ru](mailto:nevolko@igm.nsc.ru)  
Неволько Петр Александрович

Ведущий научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении  
ФГБУН Института геологии и минералогии  
им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН)  
630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 3  
e-mail: [gaskova@igm.nsc.ru](mailto:gaskova@igm.nsc.ru); тел.+7 (383) 333-30-26

Гаськова Ольга Лукинична

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории геохимии благородных и редких элементов и экогеохимии  
ФГБУН Института геологии и минералогии  
им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН)  
630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 3  
e-mail: [strahova@igm.nsc.ru](mailto:strahova@igm.nsc.ru); тел.+7 (383) 330-81-10

Страховенко Вера Дмитриевна

Мы, Неволько П.А., Гаськова О.Л., Страховенко В.Д. авторы отзыва, даем согласие на включение своих персональных документов, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

Подписи П.А. Неволько, О.Л. Гаськовой и В.Д. Страховенко, авторов отзыва, заверяю

Отзыв заслушан на расширенном семинаре лаборатории 10 апреля 2018 года

Отзыв заслушан на заседании ученого совета Института 25 апреля 2018 г. (Протокол № 5).