

«Утверждаю»

директор ГЕОХИ РАН
член-корр. РАН Ю.А.Костицын

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Н.В.ГУСЕВОЙ «МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД В РАЗЛИЧНЫХ ЛАНДШАФТНО-КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ ГОРНО-СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЕВРАЗИИ», представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.07. - Гидрогеология

Рецензируемая работа (300 стр.) состоит из шести глав, заключения и списка литературы (332 наименования). Материал диссертации хорошо иллюстрирован рисунками (78) и таблицами (56), содержащими как фактический материал полевого опробования и химических анализов проб, так и результаты интерпретации, подтверждающие развиваемую Н.В.Гусевой концепцию формирования химического состава вод в различных природных обстановках.

Следует отметить, что на выяснение причин и механизма формирования химического состава природных вод были направлены усилия многих поколений естествоиспытателей, в том числе и российских. Ландшафтно-климатические и тектонические условия рассматривались ими как базовые, определяющие факторы. Но установление зависимости химического состава вод от этих факторов обычно не носило количественный (численно выраженный) характер. Лишь с развитием метода минеральных и изотопных равновесий и разработкой компьютерного моделирования систем «вода-порода-газы» стало возможным количественное рассмотрение процессов формирования химического состава природных вод земной коры.

В России основы таких исследований были заложены С.Р.Крайновым (ВСЕГИНГЕО и ГЕОХИ РАН. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты, 2004, 2016) и С.Л.Шварцевым (ТПУ и ИПГТ СО РАН, Гидрогеохимия зоны гипергенеза Недр.1998. 366 с; Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Изд-во СО РАН. 2005,2007). Н.В.Гусева и другие ученики

и сотрудники С.Л.Шварцева, своими исследованиями активно и последовательно продолжают развивать сибирскую гидрогеохимическую школу.

В диссертации изложен большой объем полевых и лабораторных исследований; выполненных Н.В.Гусевой и ее сотрудниками. Можно отметить методическую тщательность пробоотбора и пробоподготовки; широкий спектр используемых методов определения состава вод, творческую изобретательность и новизну лабораторных приемов. Все это позволяет **считать надежными и количественными характеристики водного раствора и минеральных преобразований, измеренных диссертантом.** В рецензируемой диссертации исследованы и охарактеризованы районы с различными обстановками: области континентального засоления и тектонической активизации, осадочные и изверженные породы. Поскольку все объекты были исследованы «в одном ключе», **заклучения, полученные Н.В.Гусевой из наблюдений, являются надежной основой фундаментального знания.**

Глава 3 диссертации посвящена формированию химического состава вод в условиях гумидного климата на примере озера Поянху (Китай) и в условиях вечной мерзлоты на примере районов Полярного Урала России. В главе 4 рассматривается формирование состава вод континентального засоления в условиях аридного климата на примере Тувинской котловины и ее обрамления (Республика Тува), Северо- и Южно-Минусинских котловин (Республика Хакасия) и их горного обрамления. В главе 5 описано формирование состава углекислых вод в зонах тектонической активизации. В 6 главе рассмотрены и проанализированы механизмы формирования геохимических типов вод и роль зональных и аazonальных факторов в этом. Такой широкий охват различных ландшафтно-климатических зон позволяет считать охарактеризованными горно-складчатые области в целом Центральной Евразии.

Главы диссертации Н.В.Гусевой написаны по одной схеме: во-первых, описание геологии района исследований и физико-географические условия (климат, водный баланс); во-вторых, методика отбора проб воды и анализа; в-третьих, результаты химических анализов на макро и микрокомпоненты; в-четвертых, анализ минеральных равновесий, объясняющий состав вод. При рассмотрении формирования химического состава макрокомпонентов Н.В.Гусева использует как концепцию С.Л.Шварцева о растворении первичных и осаждении вторичных силикатов, так и общие принципы минеральных равновесий. Аналитически установленный микрокомпонентный состав вод

используется для оценки деталей формирования изучаемого типа вод. Важно отметить, что **большую часть полевого материала диссертант получила лично или совместно со своими сотрудниками.** Интерпретация установленного состава вод позволяет автору оценить химические процессы, определяющие наблюдаемые составы природных вод: взаимодействие воды с вмещающими горными породами и комплексобразование между водорастворенными формами элементов, испарительное концентрирование, растворение солей, окисление сульфидных минералов. Эта часть диссертации **выполнена автором на современном количественном уровне и может рассматриваться как принципиальный вклад в фундаментальную гидрогеохимию.**

Обратимся к рассмотрению рецензируемой работы Н.В.Гусевой с позиций требований ВАК РФ.

- *Научная новизна работы:* Изучена распространенность широкого комплекса химических элементов в природных водах восточного склона Полярного Урала, района озера Поянху (Китай), в родниках Республики Тува и соленых озерах Республики Хакасия; Выявлена роль гидрогеохимических процессов в формировании особенностей химического состава вод и обоснованы механизмы формирования состава вод в разных ландшафтно-геохимических и тектонических условиях. Установлен характер равновесий рассматриваемых вод с большим количеством минералов горных пород.

Практическая значимость. Результаты исследования могут быть использованы для решения различных задач национальной экономики. Механизмы формирования химического состава вод районов многолетней мерзлоты могут быть использованы для разработки мероприятий по освоению арктических и приарктических районов, в вопросах поиска ископаемых, обеспечения населения питьевой водой, сооружения объектов инфраструктуры. Для разработки рациональной схемы использования природных ресурсов и в рекреационных целях могут быть использованы результаты исследований механизмов формирования соленых озер Хакасии и подземных вод.

Достоверность результатов исследования. Анализ вещественного состава вод выполнялся в аккредитованной Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии ТПУ многими методами (титриметрия, потенциометрия, ионная хроматография, спектрофотометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой). Исследование минерального и химического состава вторичной фазы выполнялось в Центре

коллективного пользования ТПУ, в Нано-центре ТПУ методами атомной эмиссии и рентгенофазовым.

Достоверность научных результатов обеспечена применением современных подходов к обоснованию механизмов формирования химического состава природных вод, значительным объемом фактического материала, полученного Н.В.Гусевой и сотрудниками, выполнением аналитических исследований в Томском Политехническом Университете (в аккредитованных лабораториях современными, надежными высокочувствительными методами), обсуждением результатов исследований на конференциях и представлением результатов исследований для обсуждения научной общественностью в формате 58 публикаций, в рецензируемых российских и зарубежных изданиях, из которых 25 по списку ВАК РФ.

Физико-химические расчеты, необходимые для выявления форм миграции химических элементов и расчета равновесий воды с основными минералами, выполнялись с использованием программного комплекса HG32, разработанного в ТПУ М.Б. Букаты (2002), и PHREEEQC.

Результаты исследований используются в *образовательном процессе* в рамках реализации дисциплин «Общая гидрогеология», « Гидрогеохимические методы поисков МПИ» и при выполнении ВКР магистрами.

Апробация. Основные положения и результаты исследований представлялись на международных и всероссийских конференциях: Международных симпозиумах по взаимодействию воды с горными породами в 2013 г. (WRI 13, г. Авиньон, Франция) и в 2016 (WRI 14 г. Эвора, Португалия), Всероссийских конференциях с участием иностранных ученых «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» в 2012 (г. Томск), в 2015 г. Владивосток, 2018 в г Чита, а также Всероссийских конференциях, посвященных 80- и 85-летию кафедры ГИГЭ ТПУ (2010, 2015 гг), и на многих других научных мероприятиях.

Методы исследования и подходы базируются на научном положении о геологической эволюции системы «вода-порода-газ» с позиции ее «равновесно-неравновесного» состояния (Шварцев, 2012, 2013, 2015, 2016, 2017), на представлениях о комплексообразовании в гидрогеохимических системах и влиянии компонентов природного раствора на течение этих процессов. При этом механизм формирования химического состава природных вод определяется совместным влиянием взаимодействия вод с горными породами и

специфичным для конкретных геохимических условий гидрогеохимическим процессом.

Исследование в рамках диссертационной работы предполагало комплексный подход, включающий анализ природно-климатических, геологических и гидрогеологических условий, максимально полное исследование вещественного состава вод и вторичной минеральной фазы (при наличии), применение термодинамических расчетов, детальное выявление особенностей химического состава природных вод в конкретных условиях и обоснование механизмов его формирования. Все это гарантирует высокую степень достоверности научных выводов диссертанта, сформулированных в Основных защищаемых Положениях

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. В природных водах гумидных областей на начальных этапах эволюции системы вода-порода происходит активное растворение горных пород и переход максимального количества элементов в раствор, в том числе и таких элементов-гидролизатов как Fe, Al, Mn, а также РЗЭ и кремния. Формирование химического состава вод обусловлено взаимным влиянием процессов растворения минералов горных пород и комплексообразования, при определяющей роли геохимической среды. В условиях многолетней мерзлоты геохимическая среда способствует накоплению указанных элементов в водном растворе, а в условиях субтропического климата геохимическая среда подземных вод способствует удалению указанных элементов из раствора и их накоплению во вторичной минеральной фазе.

Первое защищаемое положение установлено исследованием гумидных районов (восточный склон Полярного Урала и район озера Поянху, Китай). Воды природного ландшафта рассмотрены на примере водораздельного пространства двух крупных рек Ензорьяха и Юньяха, которые принадлежат бассейну реки Обь. Характерными компонентами гидрографии района являются многочисленные озера. Широкое развитие в пределах изучаемой территории получили «заболоченности», проявляющиеся на фоне общей выравненности рельефа в форме небольших понижений, где формируются водонасыщенные участки.

Развитые в районе воды на фоне низкой общей минерализации (от 11 до 500 мг/л) характеризуются разнообразными кислотно-щелочными (рН изменяется 3,3 до 9,2) и окислительно-восстановительными свойствами (Еh изменяется от -68 до 347 mV). Более кислые воды (рН 3,3 – 4,9) отмечаются в заболоченностях. В водотоках на склонах водораздельных пространств и на

участках интенсивного развития озер кислотность вод снижается, и они становятся нейтральными, а воды озер даже слабощелочными. Воды преимущественно $\text{HCO}_3\text{--Mg--Ca}$, $\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$ реже $\text{HCO}_3\text{--Ca--Na}$. На участках техногенно-нарушенного ландшафта, где активно протекают процессы окисления сульфидных руд, значительно возрастает доля SO_4^{2-} (до 25 %-экв) и воды становятся $\text{HCO}_3\text{--SO}_4\text{--Ca}$. Особенностью микрокомпонентного состава вод междуречья Ензорьяхи и Юньяхи является **накопление в растворе кремния и таких элементов-гидролизатов, как Fe, Mn, Al и Ni, Co**, которые в рассматриваемых водах достигают высоких концентраций.

Состав вод деятельного слоя зависит от типа вмещающих пород. Воды карбонатных отложений более щелочные, их минерализация почти в два раза выше, чем алюмосиликатных и достигает 133 мг/л. Основными ионами являются Ca^{2+} и HCO_3^- , среднее содержание которых в рассматриваемых водах соответственно 22 и 97 мг/дм³. Среди микрокомпонентов в водах, приуроченных к карбонатным отложениям, накапливаются B, Sc, Sr, Ru, Hg, Tl, а в водах, приуроченных к алюмосиликатным отложениям, Be, Al, Ti, V, Ga, Ge, Y, Zr, Ag, Cd, Th, PЗЭ. Отличительной особенностью вод деятельного слоя является накопление в растворе органических веществ: среднее содержание фульвокислот составляет 8,46 мг/л, гуминовых кислот – 1,28 мг/л. **Кислая среда вод повышает их агрессивность** по отношению к вмещающим породам, что способствует интенсивному переходу элементов в раствор, а наличие органических веществ в растворе способствует формированию органоминеральных комплексов, являющихся хорошими мигрантами, что способствует накоплению в растворе Fe, Mn, La, Eu, а также Co, Zn, Cu, Nb, Ag, Tl. Воды озер являются ультрапресными: максимальная минерализация менее 200 мг/л. Геохимическая обстановка озерных вод характеризуется pH от 5,3 до 9,2, при среднем значении 7,3 и Eh от 47 до 341 mV при среднем значении 175 mV. В водах озер отмечаются наиболее высокие содержания Ni.

Окислительно-восстановительные условия **речных вод** характеризуются значениями Eh от 33 до 347 mV, pH вод изменяются от 3,8 до 7,9 а максимальное содержание растворенных солей составляет 320 мг/л, при среднем 80 мг/л. По химическому составу речные воды гидрокарбонатные кальциевые.

Анализ геологического строения исследуемой территории показывает, что в рассматриваемом районе преимущественно распространены алюмосиликатные породы с подчиненным развитием карбонатных. В этой связи

основное обогащение вод химическими элементами происходит за счет процессов гидролиза алюмосиликатов и, в меньшей степени, – растворения карбонатов. **Термодинамический анализ состояния равновесия природных вод относительно порообразующих минералов показал, что все без исключения рассматриваемые воды неравновесны с эндогенными алюмосиликатами.** Рассматриваемые воды весьма агрессивны к первичным минералам и, непрерывно растворяя их, вбирают в себя химические элементы, содержащиеся во вмещающих отложениях, вплоть до момента насыщения вод новообразованными минеральными фазами. О степени насыщения вод провинции многолетней мерзлоты продуктами выветривания первичных пород свидетельствует кучное расположение точек состава, преимущественно в полях гиббсита и каолинита и в меньшей степени – монтмориллонита.

Природные воды района озера Поянху (Китай). Район исследований находится на юго-востоке Китая и представляет собой часть водосборного бассейна оз. Поянху, а именно бассейны рек Ганьцзян и Сюшуй. Климат района влажный субтропический, среднегодовая температура составляет около 17,5 С, Регион характеризуется обильными осадками (1400–2000 мм), выпадающими, в основном, в виде дождей. Влажный сезон продолжается с марта–апреля по июнь; с июля по сентябрь количество осадков снижается, в этот же период испарение достигает своего максима, и с сентября до февраля устанавливается сухой сезон. Территория района исследований представляет собой аллювиальные равнины, расположенные в пониженных участках рельефа и сформированные донными осадками, которые приносят реки, впадающие в озеро; породы водообильны. **С 2011 по 2015 г. было отобрано 132 пробы грунтовых и поверхностных вод.**

Грунтовые воды преимущественно пресные с минерализацией до 500 мг/л. Среднее значение минерализации составляет 197 мг/л. Воды от кислых до нейтральных при величине рН от 5,90 до 7,05 и среднем значении рН 6,36. Отложения солей в верхней части разреза отсутствуют, состав грунтовых вод преимущественно HCO_3^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} - Ca^{2+} . Однако, во многих точках опробования наблюдаются высокие концентрации Cl^- и NO_3^- , и реже Na^+ , K^+ и SO_4^{2-} . Поверхностные воды водосборной площади бассейна оз. Поянху ультрапресные с минерализацией до 200 мг/л, среднее значение составляет 92,3 мг/л. Кислотно-щелочные условия поверхностных вод сходны для всех опробованных водоемов и водотоков, среднее значение рН составляет 7,05. Основными компонентами химического состава являются HCO_3^- и Ca^{2+} . Однако,

средние концентрации основных компонентов химического состава в поверхностных водах значительно ниже, чем в грунтовых, особенно это касается NO_3^- . При этом ионы Cl^- , SO_4^{2-} и Na^+ , несмотря на низкие концентрации по сравнению с соответствующими в грунтовых водах, остаются основными компонентами химического состава поверхностных вод и вносят существенный вклад в значение минерализации. Особенно это касается Cl^- и Na^+ , эквивалентные концентрации которых достигают 30% от общего содержания анионов и катионов, соответственно. Показатель Eh природных вод изменяется от минус 91 до 176 мВ и среднее значение не превышает минус 85 мВ даже в поверхностных водах, в то время как обычно значение Eh неглубокозалегающих грунтовых вод и поверхностных вод гораздо выше.

Исходя из средних значений концентраций микрокомпонентов, подземные воды района исследований обеднены по сравнению с поверхностными водами, Li, B, V, W и U и обогащены Al, Mn, Fe, Be, Si, Sc, Co, As, Se, Y, Ba, Re и редкоземельными элементами.

При этом концентрации Fe и Mn в подземных водах более, чем на порядок превышают аналогичные в поверхностных водах. Следует отметить, что высокие концентрации железа и марганца коррелируются с высокими содержаниями мышьяка и наблюдаются лишь в водах, в которых формируется глеевая геохимическая обстановка. Для исследования соотношения взвешенной, коллоидной и истинно растворенных форм химических элементов была использована фильтрация вод через мембранные фильтры (размер пор 0,45 мкм) и процедура равновесного диализа. Большинство микрокомпонентов в подземных водах предпочтительно мигрируют в истинно растворенной форме. Исключение составляют Al, редкоземельные элементы, иногда Fe, Ga и W, которые мигрируют, в основном, в коллоидной форме. В ряде случаев отмечается повышенная роль взвешенной фракции в миграции Fe, Al и редкоземельных элементов, вплоть до преобладания взвешенной формы этих элементов в растворе над коллоидной и истинно растворенной. Это определяется влиянием как внутренних, так и внешних факторов миграции химических элементов, среди которых кислотнo-щелочные и окислительно-восстановительные условия, наличие в водах лигандов-комплексообразователей. В отличие от вод тундрового ландшафта в рассматриваемых водах отмечается низкая концентрация органических веществ, которые повышают миграционную способность элементов-гидролизатов. Значительное влияние на их поведение оказывают кислотнo-щелочные и

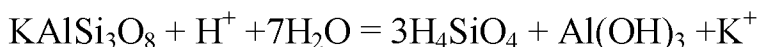
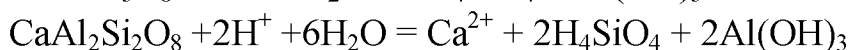
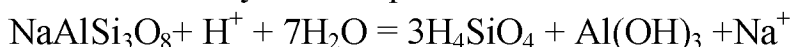
окислительно-восстановительные условия. Так концентрация железа в различных формах при разнообразных окислительно-восстановительных условиях варьирует в широких пределах (от 0,02 до 56,04 мг/л в растворенной форме и от 0,03 до 64,40 мг/л во взвешенной форме).

В восстановительных (глеевых) условиях, где значения E_h не превышают 16 мВ, в подземных водах накапливается значительное количество железа в истинно растворенной форме. В окислительных же условиях после проведения процедуры фильтрации через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм наблюдается снижение концентрации железа в водах в некоторых случаях в 10 раз, т.е. железо содержится преимущественно во взвешенной форме и склонно осаждаться в виде оксидов и гидроксидов. **Физико-химические расчеты показали, что подземные воды района оз. Поянху равновесны, в основном, с каолинитом, а также с гидроксидами Fe, и редко Al.** В то же время они неравновесны с кальцитом, магнезитом, гидроксипатитом, монтмориллонитом, иллитом, хлоритом и др. Рассматриваемые воды не равновесны также со всеми эндогенными минералами (полевые шпаты, оливины, роговые обманки, слюды, гранаты, пироксены и др.).

Механизмы формирования состава вод. *В районах распространения многолетней мерзлоты и в условиях субтропического климата формируются воды близкого химического состава.* Их минерализация достигает 500 мг/л, но в среднем до 200 мг/л. Кислотно-щелочные условия вод характеризуются величиной pH до 6. В исследуемых районах распространены гидрокарбонатные кальциевые, кальциево-магниево-натриевые воды. Схожий ионный состав и низкая минерализация вод определяется малым временем взаимодействия с горными породами. Только в условиях многолетней мерзлоты это связано с нахождением воды большую часть года в твердом состоянии, а в условиях субтропического климата – активным водообменом. Последний приводит к снижению величины pH и активизации процессов минерализации органического вещества в водах субтропического климата. Особенностью же геохимической среды районов развития многолетней мерзлоты является накопление органических веществ, что также приводит к снижению величины pH. *Кислые условия среды являются благоприятными для миграции элементов-гидролизатов Al, Fe, РЗЭ др.* **Таким образом, первое защищаемое положение объясняет и прогнозирует состав рассматриваемых вод, т.е. является фундаментальным выводом гидрогеохимии**

Во всех рассматриваемых условиях развитие системы вода-порода происходит до насыщения вод гидроксидами, оксидами алюминия, железа и каолинитом. Разнообразный состав первичных алюмосиликатов, с которыми взаимодействуют воды, их агрессивность к вмещающим отложениям на начальных этапах взаимодействия в системе вода-порода определяют перевод в раствор максимального числа элементов.

На этих стадиях процессы гидролиза первичных алюмосиликатов могут быть описаны следующими реакциями:



В результате происходит накопление в растворе Al, Si, Fe, РЗЭ и других элементов, поступающих в раствор при растворении первичных алюмосиликатов. Интенсивность накопления элементов определяется влиянием как внутренних, так и внешних факторов миграции. Интенсивность растворения элементов с 8-ми и 18-ти электронными оболочками (Al, редкоземельные элементы и др.) увеличивается в подземных водах, содержащих повышенные концентрации лигандов (ФК, F и т.д.), с которыми эти элементы образуют устойчивые комплексные соединения. Образование растворимых комплексных соединений способствует отводу продуктов реакции и растворению твердой фазы. Наблюдения показывают, чем больше концентрация лиганда, образующего комплексное соединение с каким-либо компонентом твердой фазы, тем активнее процесс растворения этого соединения. Как следствие, в условиях Полярного Урала складываются условия весьма благоприятные для накопления элементов-гидролизатов в растворе, а наличие органических лигандов способствует удержанию элементов в растворе. В то же время в условиях субтропического климата района озера Поянху, несмотря на благоприятные слабокислые условия среды, имеет место насыщенность вод оксидами и гидроксидами железа и алюминия, отсутствие органических лигандов и формирование комплексных неорганических коллоидных соединений указанных элементов приводит к их накоплению во вторичной минеральной фазе.

2. В аридных условиях на территории межгорных впадин распространены разнообразные по составу и минерализации воды. Специфика вод в этих условиях определяется особенностями состава вмещающих отложений – наличием вкраплений сульфидных минералов и эвапоритов, а также процессами

испарительного концентрирования, наиболее ярко проявляющимися в формировании состава соленых озер. Под влиянием испарительного концентрирования происходит трансформация анионного состава вод, повышается соленость и изменяется геохимический тип вод, но неизменным остается этап эволюционного развития системы вода-порода.

Второе защищаемое положение доказано исследованиями состава подземных вод Республики Тува и Хакасии. Тува является уникальным регионом, сочетающим разнообразные природно-климатические, ландшафтно-геохимические и геолого-гидрогеологические условия. На этой территории наблюдается интенсивная разгрузка подземных вод в виде многочисленных родников разного химического состава. Различная степень расчлененности рельефа, хорошо выраженная вертикальная зональность в смене ландшафтно-климатических условий, неравномерная экзогенная трещиноватость, большое количество тектонических нарушений обуславливают весьма неравномерную обводненность горных пород, пестрый химический состав и минерализацию подземных вод, существование различных геохимических сред

Основой для обоснования второго защищаемого положения являются материалы гидрогеохимических исследований, проведенных в период с 2009 по 2015 гг. В ходе полевых работ было отобрано 170 проб воды из родников, скважин и колодцев. Соленость рассматриваемых вод изменяется, в основном, от 1 до 6 г/л; в одной точке минерализация воды составляет 315 г/л. Величина pH изменяется от 3,2 до 10. Состав вод разнообразен, однако, преобладают воды с высокой долей сульфат-иона и хлорид-иона. В катионном составе вод наряду с доминированием натрия отмечается высокая доля ионов магния. Рассматриваемые воды были разделены на группы: воды зоны выщелачивания, воды континентального засоления, воды выщелачивания солей и воды окислительного растворения сульфидов.

Воды зоны выщелачивания - это пресные воды с минерализацией до 410 мг/дм³ и со средней величиной pH 7,5, распространенные преимущественно в горно-складчатых сооружениях в условиях таежного ландшафта. При интенсивном водообмене и растворении алюмосиликатных пород формируются воды преимущественно гидрокарбонатного кальциевого состава, равновесные с глинистыми минералами (каолинитом), характеризуются максимальной среди всех рассматриваемых вод средней концентрацией кремния равной 7,9 мг/л.

Для дальнейшей типизации вод были использованы соотношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ и rCl/rNa^+ , согласно которым выделены воды континентального засоления,

воды выщелачивания солей, воды растворения и воды окисления рудных минералов.

Воды континентального засоления характеризуются величиной SO_4^{2-}/Cl^- от 0,8 до 1,2, что свидетельствует о пропорциональном концентрировании в них указанных ионов. Воды нейтральные в отдельных точках слабощелочные, минерализация вод не высокая в среднем 0,9 г/л.

Воды выщелачивания солей солоноватые, но характеризуются самой высокой минерализацией, которая в среднем составляет 2,5 г/дм³. Величина pH изменяется от 6,3 до 8,3. Преимущественно воды этой группы относятся к хлоридному натриевому химическому типу. Лишь воды отдельных родников характеризуются повышенной долей кальция и сульфат-иона. К этой же группе вод относится родник Дус-Даг. Воды этого родника являются рассольными и имеют минерализацию 315 г/дм³. Состав соленосной залежи полностью обуславливает ионный состав родника, который по химическому типу относится к хлоридным натриевым водам.

Воды окислительного растворения рудных минералов характеризуются максимальной величиной SO_4^{2-}/Cl^- , составляющей от 2,3 до 413. Величина гCl⁻/гNa⁺ изменяется от 0,04 до 0,95. Воды этой группы близки по величине pH и минерализации. В их анионном составе преобладают гидрокарбонат-ион и сульфат-ион, а в катионном – магний.

В основу изучения химического состава вод Хакасии положены материалы гидрогеохимических исследований с 1994 по 2014 г.

Воды соленых озер Северо-Минусинской котловины весьма разнообразны по химическому составу и минерализации. Озера щелочные, pH изменяется от 8,1 до 9,6 при средней величине pH – 8,8. Озера имеют минерализацию от 1,32 до 115 г/л. В ионном составе озер с минерализацией до 4,5 г/дм³ преобладает гидрокарбонат-ион, концентрация которого составляет, в среднем, 580 мг/ дм³, а среди катионов преобладают магний и натрий. Соотношение ионов в водах обусловлено тем, что рассматриваемые озера находятся на начальных этапах эволюции и не перетерпели значительных преобразований. С ростом минерализации от 4,5 до 115 г/ дм³ в водах озер преобладающим анионом становится сульфат-ион, концентрация которого изменяется от 1,3 до 62,3 г/дм³ при среднем значении 14,4 г/ дм³. С ростом абсолютных отметок минерализация озер снижается. В горных районах питание озер атмосферными осадками возрастает, испарение уменьшается, вследствие чего накопления солей в озерах не происходит. Если озеро бессточное, то эта закономерность сохраняется.

Озера Южно-Минусинской котловины характеризуются более высокими значениями pH от 9,65 до 10,8. Минерализация вод от 7,8 до 24,5 г/л. Состав озер крайне разнообразен, диссертант затрудняется выделить доминирующий ион. Доминирование гидрокарбонат-иона в анионном составе отмечается только для вод озера Терпекколь, где его доля составляет 54 %-экв/л, а для озера Усколь - доминирующий сульфат-иона, доля которого составляет до 51 %-экв/л. Катионный состав озер не отличается таким разнообразием. Преобладающий катион в химическом составе карбонатных озер натрия. Концентрация натрия изменяется от 2,7 до 8,4 г/л (среднее – 5,6 г/л), что составляет от 95 до 99 %-экв/л.

В водах всех рассматриваемых озер установлены суспензии каолинита и монтмориллонита, воды также насыщены кальцитом, доломитом, магнезитом. Согласно анализу величин параметра насыщенности воды в большей степени насыщены **доломитом**, параметр насыщенности изменяется от 2,3 до 8,0, в меньшей степени **кальцитом** и **магнезитом**, параметры насыщенности которыми изменяются от 0,2 до 3,1 и от 0,64 до 3,6 соответственно. Насыщенность вод рассматриваемыми минералами растет с увеличением минерализации до 20 г/л, после чего с ростом минерализации до 150 г/л происходит стабилизация и значительного роста параметра насыщенности уже не отмечается.

Среди минералов из группы карбонатов натрия отмечается насыщение озерных вод в отдельных точках только гейлюсситом. При этом состояние насыщения или равновесия отмечается для озер Южно-Минусинской котловины. В состоянии насыщения гейлюсситом находятся воды озер Куринка и Улугколь, в состоянии равновесия находятся воды озер Усколь и Терпекколь. Воды озер Северо-Минусинской котловины далеки от насыщения гейлюсситом, параметры насыщенности изменяются от -6.3 до -1.4. Воды всех озер далеки от насыщения такими минералами как нахколит, трона, сода. Параметры насыщенности воды этими минералами изменяется от -7.8 до -1,8 для нахколита, от -10,5 до -2.3; для троны и от -8,9 до -3,1 для соды. С ростом минерализации озерных вод до 40 г/л отмечается значительное увеличение параметра насыщенности рассматриваемыми минералами. В водах с минерализацией более 40 г/л не отмечается роста параметра насыщенности рассматриваемыми минералами. Это свидетельствует о наличии в водах барьера, препятствующего насыщению рассматриваемых вод карбонатными минералами натрия. Конкурировать с минералами группы карбонатов натрия

может насыщенность вод карбонатами кальция и магния, в результате чего происходит удаление из раствора карбонатных ионов.

Озерные воды не достигают насыщения ни к одному из сульфатных минералов. Однако, воды наиболее близки к насыщению гипсом и эпсомитом, и в меньшей степени тенардитом, мирабилитом и глауберитом. Некоторые озера, такие как Шира, Беле, Тус, Утичье-3, Утичье-2, Шунет, Красненькое-1, Красненькое-2, Слабительное и Сульфатное близки к состоянию насыщения гипсом, параметр насыщенности изменяется от 0,02 (для озера Красненькое-1) до -0,9 (для озера Шира). В состоянии близком к насыщению эпсомитом находится озеро Тус (параметр насыщенности -0,4), Шунет, Красненькое-1 и Сульфатное. Воды всех озер далеки от насыщения тенардитом, параметр насыщенности составляет от -8,3 до -1,6, мирабилитом (от -8,0 до -1,3), глауберитом (от -10,8 до -1,4). Зависимость величины параметра насыщенности от минерализации имеет схожую тенденцию.

Рассматриваемые озерные воды далеки от состояния насыщения сильвином и галитом, параметры насыщенности изменяются от -7,8 до -3,3 и от -7,1 до -1,8 соответственно. Стоит отметить, что озерные воды весьма близки к насыщению флюоритом (среднее значение параметра насыщенности составляет -1,3). **Заклячая рассмотрение фактического материала, необходимо отметить как фундаментальный вклад в гидрогеохимию (а) измерения состава вод региона и (б) использование комбинации показателей ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}$, rCl/rNa^+ , концентрация Cl иона, индекс насыщенности и формирование суспензии минералов) для интерпретации формирования состава вод.**

3. Третье защищаемое положение посвящено воздействию углекислых подземных вод на среду, а именно: *в условиях тектоно-магматической активизации в зонах разрывных нарушений формируются термальные и холодные углекислые подземные воды. Обогащение подземных вод углекислотой влияет на геохимическую среду, соответственно, и на процессы взаимодействия их с горными породами. В условиях геохимической среды углекислых вод наблюдается смещение начала вторичного карбонатообразования, повышается агрессивность вод к вмещающим алюмосиликатным породам, усиливаются процессы гидролиза, что сопровождается накоплением химических элементов в водах и приводит к формированию соленоватых вод, а также способствует дальнейшему эволюционному развитию системы вода-порода.*

Это защищаемое положение описывает ряд фундаментальных закономерностей гидрогеохимии, во-первых, разделение углекислых вод на термальные углекислые, холодные углекислые и холодные грунтовые.

Термальные углекислые характеризуются повышенной минерализацией и более высоким значением параметра насыщенности кальцитом, холодные углекислые – окислительной величиной Eh (170-220 mV) и повышенным содержанием SO_4 . В целом, углекислые воды обогащены многими макро и микроэлементами. **Выводы третьего защищаемое положение менее оригинальны и фундаментальны, чем первого и второго. Отмеченные свойства углекислых вод известны, потому что вытекают из общих закономерностей поведения вещества: кислые и нагретые растворы более агрессивны по отношению к породам, в окислительной среде преобладающей формой серы является сульфатная.**

4. Четвертое защищаемое положение посвящено рассмотрению эволюции (последовательное изменение состава вод по мере достижения равновесия с каолинитом, монтмориллонитом и кальцитом) и зависимости этого процесса от зональных (климат) и азональных (геологических) факторов. В горно-складчатых областях Центральной Евразии в одной ландшафтно-климатической зоне в результате эволюционного развития системы вода–порода формируются геохимические типы вод, соответствующие определенным стадиям их взаимодействия с горными породами и обусловленные влиянием зональных (климатических) и азональных (геолого-структурных) факторов.

В четвертом защищаемом положении подтверждаются результатами ранее выполненного изучения состава вод и рассматривается совместное влияние всех природных факторов, ответственных за формирование состава вод в системе вода-порода (табл.6.1 диссертации или табл.8 автореферата) Такой **комбинированный** подход является развитием предложенного С.Л.Шварцевым, но в диссертации Н.В.Гусевой **существенно развитого и охватывающего спектр менее изученных природных вод. Именно,**

1. На начальных этапах эволюции системы вода-порода в природных водах гумидных областей происходит накопление элементов-гидролизатов Fe, Al, Mn, а также PЗЭ и Si. В условиях субтропического климата происходит формирование коллоидных соединений Fe и Al, в результате осаждения которых происходит удаление указанных элементов из раствора и их накопление во вторичной минеральной фазе.

Образуется **органогенный кислый железисто-алюминиевый** тип вод, в равновесии с гидроокислами алюминия и железа.

2. Под действием активного водообмена начальный железисто-алюминиевый тип вод в равновесии с каолинитом превращается в **кремнисто-органогенный и алюминиево-кремнистый** типы
3. По мере накопления Са, Mg, Na и образования Са, Mg, Na-монтмориллонитов формируется **кремнистый Са,Mg,Na тип вод** в равновесии с монтмориллонитами, затем в **кремнистый карбонатно-кальциевый тип вод в равновесии с кальцитом.**
4. В орогенных районах с выходами уголекислоты указанные типы вод сохраняются, но при обильных потоках уголекислоты тип вод меняется **на уголекисло-кремнистый-карбонатно-кальциевый в равновесии с кальцитом.**
5. Окисление сульфидов добавляет в состав воды сульфаты, а выщелачивание хлористого натрия добавляет хлорид-ион, превращая воды **в кремнистые-сульфатно-натриевые в равновесии с кальцитом и глинами и в кремнистые хлоридно-натриевые в равновесии с кальцитом и глинами.**

Как и всякая работа, насыщенная наблюдениями и обобщениями, диссертация Н.В.Гусевой содержит спорные утверждения. Например, неправомерно использование термина «ландшафт» в титуле работы и сводной таблице типов вод, поскольку ландшафты в работе не исследовались. Нет определенности в рамках областей существования выделенных типов вод. Поэтому нет ясности в проведении границ между выделенными типами вод в обобщающей таблице 6.1 диссертации (8.1 автореферата). Нет четкого определения используемых терминов «зональный-азональный». Несмотря на отмеченные недостатки, в заключение анализа рецензируемой работы Н.В.Гусевой следует признать

(1) достоверность защищаемых научных положений диссертации Н.В.Гусевой доказана лично полученным полевым материалом, химико-аналитическим исследованием проб сертифицированными методиками и выполненным автором физико-химическим анализом минеральных равновесий;

(2) материалами полевых исследований Н.В.Гусевой подтверждено

(а) формирование химического состава вод в зоне гипергенеза определяется взаимодействием вод с горными породами, в рамках системы «вода-порода-газ-органическое вещество». При этом в гумидных условиях на начальных стадиях формируются слабокислые подземные воды с низкой минерализацией; в условиях субтропического климата происходит

перераспределение химических элементов во вторичные минералы, а в условиях распространения многолетней мерзлоты в сторону накопления элементов в водном растворе; в субтропическом климате вследствие минерализации органического вещества доминируют процессы накопления во вторичной минеральной фазе;

(б) в аридных условиях, ведущая роль принадлежит обогащению вод химическими элементами за счет взаимодействия с минералами пород (вкраплениями сульфидных минералов и эвапоритов), а также влиянию процессов испарительного концентрирования, наиболее ярко проявляющимися в формировании состава соленых озер;

(в) в условиях углекислотного и термального выщелачивания пород складываются благоприятные условия растворения горных пород и перехода химических элементов в раствор; наличие свободной углекислоты приводит к активному переходу химических элементов в раствор и формированию солоноватых вод.

(3) Исследование, выполненное Н.В.Гусевой, **развивает положение В.И.Вернадского** (История природных вод. Наука. 2003. 750 с.) о многообразии химических типов природных вод **и конкретизирует схему С.Л.Шварцева** о эволюции системы «вода-порода», в результате которой в земной коре формируются различные типы природных вод

4. В целом, необходимо признать, что рецензируемая работа **«Механизмы формирования химического состава природных вод в различных ландшафтно-климатических зонах горно-складчатых областей центральной Евразии»** по научной значимости решенной проблемы и фундаментальности выводов отвечает всем требованиям ВАК РФ к докторским диссертациям, а ее автор **Наталья Владимировна Гусева** достойна присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.07-гидрогеология за **развитие положения В.И.Вернадского** (История природных вод. Наука. 2003. 750 с.) **о многообразии химических типов природных вод и доказательство их формирования в ходе эволюции конкретных систем «вода-порода» в различных климатических зонах горно-складчатых областей Центральной Евразии.**

Содержание диссертации полно отражено в публикациях автора и автореферате. После учета отмеченных на защите недостатков целесообразно издание рукописи для широкого круга специалистов и учащихся

гидрогеологической, инженерно-геологической и гидрогеохимической специальностей.

Отзыв заслушан и одобрен на расширенном заседании научного семинара лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов (протокол № 1 от 31.10.2018).

Зав. лабораторией эволюционной биогеохимии и геоэкологии ГЕОХИ РАН
член-корреспондент РАН доктор биологических наук Т.И.МОИСЕЕНКО,
499-137-72-00

Главный научный сотрудник лаборатории биогеохимии окружающей среды
ГЕОХИ РАН

доктор геолого-минералогических наук Е.М.КОРОБОВА
499-137-24-84

Главный научный сотрудник лаборатории моделирования гидрогеохимических
и гидротермальных процессов ГЕОХИ РАН

доктор химических наук Б.Н.РЫЖЕНКО
499-137-58-37

Я, Т.И.Моисенко, автор отзыва, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

Я, Е.М.Коробова, автор отзыва, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

Я, Б.Н.Рыженко, автор отзыва, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

29.10.18

Моисеевский Николай Иванович
Коробова Елена Михайловна
Рыженко Борис Николаевич
канцелярия ГЕОХИ РАН
Сидяков