

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Зиппы Елены Владимировны «Геохимия термальных вод провинции Цзянси (Китай)», представленного на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.07 – Гидрогеология

Работа Е.В. Зиппы «Геохимия термальных вод провинции Цзянси (Китай)» выполнена в актуальной области исследования термальных вод, их генезиса, химического и изотопного состава. Термальные воды представляют огромный интерес для фундаментальной науки. Условия генезиса и преобразования вод в ходе их эволюционного взаимодействия с породами позволяют ответить на многие важные вопросы, такие как условный возраст вод (их эволюционная ступень), глубина их пенетрации в породы, длительность взаимодействия в системе «вода-порода-сопутствующие газы», типы пород и минералов, с которыми происходит обмен химическими элементами и изотопами и мн. др. Кроме того, термальные воды привлекают внимание многих исследователей с практической точки зрения, поскольку находят применение в таких актуальных и перспективных областях, как альтернативная энергетика и медицина. Изученные автором воды провинции Цзянси находят обширное практическое применение, поэтому вопросы формирования и эволюции этих вод являются важной и актуальной исследовательской задачей.

В работе собран обширный материал, охватывающий воды достаточно протяженной, с географической точки зрения, области, на территории которой сбор материала сопряжен с определенными сложностями рельефа. Собранная коллекция вод прекрасно охарактеризована, как с точки зрения минерального состава, так и со стороны стабильной изотопии, что позволило автору достаточно подробно охарактеризовать исследуемый материал как с точки зрения генезиса вод, так и со стороны взаимодействия в системе «вода-порода».

Автором были выделены два типа термальных вод: азотные и воды с повышенным CO_2 , подробно описаны главные различия этих типов вод и предложена интересная концептуальная модель формирования и выхода вод провинции Цзянси. Особое внимание автор уделил процессам эволюции вод в ходе их взаимодействия с породами, изложил гипотезы вероятных путей обогащения вод определенным набором минералов и изотопов.

Автореферат написан доступно и грамотно, хорошим русским языком.

Тем не менее, к представленному автореферату можно сделать ряд замечаний:

1 - Если предполагается атмосферное происхождение (генезис) газов азотных термальных вод, как указано на стр. 9 автореферата, становится не совсем понятен момент, касающийся равновесия указанных термальных вод с кальцитом (стр. 11 автореферата). Получается, что азотные воды, приуроченные к глубинным разломам, как указано в первом защищаемом положении, должны насыщаться гидрокарбонат-ионом до равновесия с кальцитом еще до их выхода на поверхность, при этом на выходе и, соответственно, при охлаждении – еще больше обогащаться, уже вторично атмосферным углекислым газом, в том числе и из грунтовых вод, с которыми происходит смешение в местах разгрузки вод. По логике, подобное «добавочное» насыщение атмосферным газом должно приводить, в конечном итоге, к перенасыщенным гидрокарбонат-ионом водам относительно кальцита. Учитывались ли подобные эффекты при расчетах равновесия азотных термальных вод с кальцитом?

2 – правомерны ли выводы о стадиях развития взаимодействия вода-порода при сравнении азотных вод и вод с повышенным содержанием CO_2 ? Очевидно, что указанные автором воды имеют различные пути разгрузки, о чем указано на стр. 8-9 автореферата и ряд существенно различающихся физико-химических показателей, таких как pH и температура. Не могут ли указанные факторы оказать влияние на стадии образования минералов из указанных вод, подразумевающие, с эволюционной точки зрения, фактор времени? То есть, не могут ли указанные выше факторы исказить картину эволюции природных вод?

3 – незначительные опечатки: «...как функция процесса пертурбации...» вместо «...функцию...» на стр. 12; «изменение ϕ как функция времени...» вместо «...функции...» на стр. 13; нарушена логика построения предложения «Функция $(dt/d\phi)$ и, следовательно, изменение ϕ как функции времени не могут быть определены...». Логично, что в первую очередь неопределима функция ϕ , а уже отсюда следует, что неопределима и функция $(dt/d\phi)$, а не наоборот.

4 – не совсем корректно указана разница математических порядков при сравнении величин на стр. 13. Например, при округлении величин 1,39 и 67,79 до порядков (т.е. до единиц, десятков и сотен) получаем, соответственно, 1,39

~ 1 и 67,79 ~100. А это 2 математических порядка, а не 1. По аналогии для значений $7,63 \times 10^{-6}$ ($7,63 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$) и $1,55 \times 10^{-3}$ ($1,55 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3}$), разница составляет 2 порядка.

5 – вывод о наибольшем вкладе растворения биотита на нейтрализацию CO_2 вод выглядит неубедительно, особенно с учетом его минорного присутствия в породах. Такой вывод можно было бы сделать при условии, что в системах с наибольшим содержанием биотита в породах оказалось бы наименьшее содержание CO_2 в водах, взаимодействующих с этими породами при прочих равных условиях. Второй вывод, сделанный рядом, в этом же абзаце, выглядит более достоверным: чем больше в систему поступает CO_2 , тем более активно (эффективно) происходит выщелачивание (растворение) биотита. То есть, из перечисленных силикатных минералов, он является наименее устойчивым к агрессивному воздействию CO_2 , что и неудивительно, учитывая, что биотит относится к листовым силикатам, а альбит и КПШ – к каркасным, для которых удельная поверхность взаимодействия «порода-вода» должна быть существенно ниже.

6 – положение об уменьшении площади поверхности взаимодействия вода порода с увеличением pH – оригинально. Но более очевидным выглядит вывод о большей растворяющей способности вод с меньшим значением pH, обусловленным присутствием в водах двуокиси углерода, способствующей вымыванию (выщелачиванию) алюмосиликатов. Отсюда – большая растворимость минералов в кислых водах и, соответственно, меньшее «высаживание» вторичных минералов.

7 – вывод об обогащении вод тяжелым изотопом кислорода в результате их взаимодействия с алюмосиликатными минералами, к сожалению, не подтвержден изотопным составом кислорода этих самых алюмосиликатов. Интересным было бы сравнить значения $\delta^{18}\text{O}$ метеорных вод и пород, с которыми происходит взаимодействие. Вероятно, изотопные отношения для кислорода силикатных пород указаны в цитируемой литературе, или в тексте диссертации. Тем не менее, в тексте автореферата их явно не хватает. Действительно, утяжеление изотопного состава вод (особенно, горячих) при взаимодействии с алюмосиликатами – довольно широко представлено в литературе, но нельзя также исключать фактор простого испарения вод в ходе их первоначального погружения и пенетрации через породу и дальнейшего нагрева, фракционирования и испарения более легких изотопов кислорода. Этот эффект совместно с изотопным обменом вод с породами может

приводить уже к существенным сдвигам кислорода в сторону утяжеления относительно GMWL и LMWL.

8 – положение о восполнении потерь ^{18}O в воде за счет изотопного обмена с CO_2 выглядит несколько преувеличенным. Во-первых, стоит принять во внимание, что содержание CO_2 в водах не такое уж и большое и, если сопоставить молярные соотношения кислорода в воде и кислорода в углекислоте, становится очевидно, что вклад CO_2 в изменение изотопного состава воды – крайне мал. Поэтому этот фактор я бы не рассматривал как существенный. Различие же в изотопии кислорода для азотных и углекислых вод (вод с повышенным CO_2), очевидно, можно объяснить тем самым взаимодействием вод с породами, о котором так много и подробно рассказано в автореферате. Более того, чуть ранее указывалось, что воды с повышенным CO_2 более эффективно выщелачивают (а это значит и более эффективно обмениваются изотопами) силикатные породы, что, по-видимому, и является причиной более «тяжелого» изотопного состава вод с повышенным CO_2 .

9 – гипотеза обогащения вод серой за счет «окисления сульфидов» и, в частности, пирита, на мой взгляд, несколько преждевременна. Окисление пирита водой при указанных условиях (около 100°C) – очень несущественно, если вообще возможно. Действительно, реакция получения магнетита из пирита с высвобождением сероводорода и диоксида серы путем взаимодействия с водой возможна, но требует более жестких условий. Например, температур выше 700K (об этом подробнее можно посмотреть, например, в работе Федяева О.Н. и Вострикова А.А. Превращение пирита и пирротина в сверхкритической воде / Сверхкритические Флюиды: теория и практика. Том 11. №2. 2016). Не является ли более очевидным привнесение серы из глубинных флюидов в виде $\text{S}/\text{SO}_2/\text{SO}_3$ и проч., совместно с CO_2 , указанным на рис. 7 под номером 7?

10 – вывод о разнице в высотах питания азотных вод и вод с повышенным CO_2 , основанной на различиях изотопного состава водорода и кислорода выглядит несколько странным, поскольку ранее автором эти различия приписывались взаимодействием вод с породами.

11 – К сожалению, в автореферате нет указаний, к какой шкале была осуществлена привязка изотопных отношений кислорода вод.

В целом, указанные замечания носят исключительно рекомендательный характер и не отрицают значимость проделанной работы. Работа соответствует требованиям, установленным ВАК РФ, а ее автор заслуживает

присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.07 – Гидрогеология.

Пыряев Александр Николаевич

к.х.н., м.н.с. Лаборатории изотопно-аналитической геохимии (775) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

Адрес организации: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3, <https://www.igm.nsc.ru/>, pyrayev@igm.nsc.ru, тел. 89130696914.

Я, Пыряев Александр Николаевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

« 15 » мая 2020 г.



Пыряев А.Н.

(подпись)

Подпись Пыряева Александра Николаевича заверяю

Ученый секретарь ИГМ

им. В.С. Соболева СО РАН, к.г.-м.н., н.с.



Самданов Д.А.

(подпись)

