

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на кандидатскую диссертацию Мальцева Антона Евгеньевича «Геохимия голоценовых разрезов сапропелей малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 — геохимия, геохимическая методы поисков полезных ископаемых.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (1 глава), методов исследования (2 глава), объектов исследования (3 глава), результатов и их обсуждения (главы 4, 5, 6), заключения, списка литературы и приложения. Объем работы 199 страниц, включая 72 рисунка и 32 таблицы. Список литературы содержит 304 источника, из которых 55 на иностранных языках.

*Актуальность* диссертационной работы определяется необходимостью детального изучения геохимии и особенностей диагенетического преобразования богатых органикой сапропелевых отложений малых озер юга Западной Сибири и Прибайкалья и отсутствием работ, выполненным по полным разрезам за весь голоценовый период. Значимость и необходимость работы обусловлена недостаточной изученностью источников поставки автохтонного и аллохтонного органического вещества в озерные осадки, биостратификации полных разрезов сапропелевых отложений, дающей представление о генезисе захороненного (фоссилизированного) ОВ, интенсивности микробной деструкции и трансформации ОВ, метаморфизации поровых вод на стадии раннего диагенеза.

*Новизна исследования* заключается в детальном изучении геохимии полных голоценовых разрезов сапропелей с ненарушенной стратификацией, что для типовых малых озер юга Западной Сибири и Прибайкалья сделано впервые. Выявлено, что карбонатные минерально-органические сапропели формируются в типовых макрофитных озерах юга Западной Сибири, а бескарбонатные органо-минеральные и органические сапропели — в типовых фитопланктонных озерах Прибайкалья. В малых сапропелевых озерах исследуемых регионов впервые детально изучены процессы раннего диагенеза: трансформация органического вещества, механизмы бактериальной сульфатредукции, метаморфизация состава поровых вод и образование аутигенных минералов.

Важна *практическая значимость* работы. Полученные результаты исследований позволят определить возможные направления освоения и рационального использования сапропелей в народном хозяйстве, в частности, обогащение сапропелей микроэлементами дает основание рекомендовать их для применения в сельском хозяйстве.

*Достоверность* защищаемых положений обеспечена статистически значимым количеством проб донных осадков, современной методикой их отбора и пробоподготовки, применением комплекса высокочувствительных аналитических методов, использованием современного программного обеспечения.

**Апробация работы и публикации.** Основные положения исследования докладывались и обсуждались на 14 Международных и Всероссийских конференциях. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК.

**Личный вклад.** Диссертационная работа является самостоятельно выполненным научным исследованием. Автор лично участвовал в экспедиционных работах по бурению скважин в малых озерах юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья, самостоятельно провел пробоподготовку полевого материала, комплекс работ по определению влажности, зольности, плотности, количественного содержания карбонатов в кернах осадков, отжиму поровых вод. Автором лично проведена статистическая обработка данных, дана интерпретация результатов и сформулированы защищаемые положения.

**Во введении** изложены актуальность, цель, задачи, научная новизна, отмечены личный вклад автора и практическая значимость работы, сформулированы защищаемые положения, представлена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, показан личный вклад автора.

**Глава 1** «Современное состояние геохимической изученности сапропелевых отложений малых озер России и Сибирского региона» дает определение предмета и объекта исследования, определение понятия «сапропель», характерные свойства, скорости накопления озерных сапропелей, их классификация; довольно подробно дана история изучения сапропелей, полный обзор современного состояния геохимической изученности голоценовых разрезов сапропелей.

**Глава 2** «Методы исследования» содержит сведения об использованных методах полевых исследований: отбору колонок сапропелевых отложений с ненарушенной стратификацией, озерных вод и биопродуцентов. Приводится описание аналитических методов.

**Глава 3** «Объекты исследования» содержит сведения о физико-географической и геолого-геоморфологической характеристике территории расположения изучаемых озер. Приведены данные по химическому составу пород и почв водосборов, озерных вод, а также зональные особенности гидрохимического состояния исследуемых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья.

**Глава 4** «Биогеохимические особенности органического вещества сапропелей макрофитного и планктонного генезиса» посвящена геохимии органического вещества сапропелевых отложений типовых малых озер исследуемых регионов юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья. Рассмотрены источники и генезис современного и захороненного (фоссилизированного) органического вещества, трансформация его микроорганизмами в процессе раннего диагенеза. В вертикальных разрезах озерных

отложений детально представлена литостратиграфия, вещественный состав донных отложений, распределение органического вещества, органического углерода, основных биогенных элементов. Приведены данные радиоуглеродного датирования возрастов голоценовых разрезов озерных отложений, скорости осадконакопления в разных слоях стратифицированных разрезов донных отложений озер. Рассмотрены основные закономерности превращения органического вещества сапропелей в раннем диагенезе.

**Глава 5** «Геохимические особенности зольной части сапропелей макрофитного и планктонного генезиса» посвящена геохимии минеральной (зольной) компоненте сапропелевых отложений исследованных озер. Показана геохимическая специфика минерально-органических сапропелей типовых озер юга Западной Сибири, представленных карбонатами хемогенной природы (низко- и высокомагнезиальные кальциты с примесью Sr и Mn) и биогенными карбонатами (арагонит). Геохимической особенностью бескарбонатных органо-минеральных и органических сапропелей озер Восточного Прибайкалья является накопление биогенного Si в зольной части осадка в составе створок диатомовых водорослей. Показано, что высокие содержания карбонатов в сапропелях западносибирских озер определяют геохимию таких элементов, как Sr, Mg и Mn, распределение которых совпадает с Ca. В сапропелях озер Прибайкалья распределение этих элементов совпадает с Al и Fe, отвечающих за терригенную составляющую осадка.

**Глава 6** «Аутигенное минералообразование в раннем диагенезе озерных сапропелей» представляет особенности распределения и формы нахождения Fe в сапропелях малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья, особенности бактериальной сульфатредукции, различия геохимии Mn в карбонатных и бескарбонатных сапропелях. Установлено, что в бескарбонатном сапропеле создаются условия для образования родохрозитов. Рассматривается геохимия бария и образование барита. Показано, что диагенез органогенных образований в малых озерах проявляется в трансформации органического и минерального вещества донных осадков, изменении состава поровых вод, в перераспределении химических элементов в осадочных разрезах.

**В заключении** изложены наиболее важные результаты работы.

#### **Основные достоинства работы:**

Диссертация базируется на обширном объеме фактического материала и в достаточной степени раскрывает поставленные цели и задачи. Каждая глава работы завершается предварительными выводами.

Проведена биостратификация малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья, установлены источники поступления и генезис захороненного органического вещества. В оз. Очки на протяжении 10760 лет формировался планктоногенный сапропель, а с заболоченных берегов поступали остатки зеленых мхов.

В оз. Минзелинское на стадии обводненного низинного гипнового болота (5905 лет), формировался торфянистый сапропель, в последующие периоды и до настоящего времени накапливался макрофитогенный сапропель.

По данным пиролиза установлено, что уже в самых верхних интервалах сапропелевых осадков на самых ранних стадиях диагенеза органическое вещество подвержено глубоким процессам трансформации.

Геохимической особенностью органоминеральных сапропелей юга Западной Сибири является высокое содержание Са в составе аутигенных карбонатов, представленных низко- и высокомагнезиальным кальцитом, и арагонита. Геохимической особенностью органических сапропелей Восточного Прибайкалья является низкое содержание Са на фоне высоких значений биогенного Si в составе створок диатомовых водорослей. Во всех исследованных озерах выявлен восстановительный тип диагенеза, в ходе которого происходит трансформация химического состава поровых вод и образование аутигенных минералов, прежде всего пирита, при непосредственном участии микроорганизмов — сульфатредуцирующих бактерий.

**Наряду с отмеченными достоинствами имеется ряд замечаний:**

Стр. 30 «Воду на гидрохимический анализ (катионы и анионы) отбирали в пластиковые 1,5-литровые бутылки и не консервировали» «...время (транспортировки) составляло 1–5 суток». Не ясно как были соблюдены условия хранения и транспортировки проб воды. Указанные методики определения, на пример [Массовая., 2006], имеют достаточно жесткие условия – в течение 24 часов и менее. Анализы на биогенные элементы без консервирования должны быть выполнены немедленно после отбора проб воды.

Стр. 30 Ссылка [Руководство..., 1983] не относится к гидрохимическому анализу.

Стр. 30 «После бурения керн разгружали из пробоотборника, измеряли рН и Eh озерных отложений при помощи рН-анализатора «Анион 4151», предварительно описывали и фотографировали, упаковывали в полиэтилен и пластиковые пеналы целиком, и в ненарушенном состоянии транспортировали в лабораторию для дальнейшего изучения». Стр. 32 «Поровые воды отжимали из 10-см слоев керна донных осадков по стандартной методике [Шишкина, 1972] в прессформе диаметром 6 см с помощью гидравлического пресса малого образца «КЗФ 4602». Сразу же после отжима поровых вод в них измеряли рН и окислительно-восстановительный потенциал (Eh) на иономере «Анион 4151»». Из текста не ясно, где были отжаты поровые воды, в лаборатории или немедленно после извлечения керна. А это очень важно, так как согласно [Шишкина, 1972] и собственному опыту концентрации анионов и катионов «изменяются при хранении даже своевременно выделенной иловой воды, поэтому их определяют немедленно по получении».

Стр. 33. Не ясно, какие методики использовались для определения соединений азота и фосфора. Указанные в работе методики относятся только к  $\text{HCO}_3^-$  [Массовая..., 2006],  $\text{CГ}$  [Методика..., 2004], и  $\text{SO}_4^{2-}$  [Методика..., 2005].

Стр. 33 Таблица 2.1 ГОСТ 27384–2002 «Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств» относится только к погрешностям, а не «методам определения основного ионного состава природных вод»

Какой метод анализа использовался для определения в воде  $\text{Ca}^{2+}$  - титриметрический или ИСП-АЭС?

Стр. 33. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) – нет методики и ссылки на нее.

Стр. 37. Гамма-спектрометрический метод – нет методики и ссылки на нее.

Стр. 37. Радиоуглеродное датирование – нет методики и ссылки на нее.

Стр. 38. Определение изотопного состава углерода – нет методики и ссылки на нее.

Стр. 40. Метод порошковой дифрактометрии – нет методики и ссылки на нее.

Стр. 41. Метод электронного парамагнитного резонанса – нет методики и ссылки на нее.

Стр. 42. Формы нахождения серы – нет методики и ссылки на нее.

Во введении отмечено использование метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием, однако, в главе «Методы исследования» сам метод, как и методики, компоненты определения, так же как и ссылки не указаны.

Стр. 54. Сомнителен вывод диссертанта, что в оз. Минзелинское «Активно разлагающиеся растительные остатки ... приводят к формированию гидрокарбонатно-кальциевого типа вод». Ионный состав озер определяется, в первую очередь, составом питающих вод и проточностью озер.

Стр. 97. Рисунок 4.8 не читаемый: оси графиков не подписаны, единицы измерения не указаны; выбранный масштаб не отражает увеличения (как описано в тексте) концентраций  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ .

Стр. 98. «Полученные результаты подтверждают ..., что *основным* процессом, вызывающим изменения химического состава поровых вод в диагенезе, является бактериальная сульфатредукция». А как же процессы круговорота азота? Данные диссертанта показывают большую значимость этих процессов при раннем диагенезе сапропелевых осадков исследованных озер. В работе совсем не рассматриваются процессы метаногенеза и метан окисления, очень важные процессы, развивающиеся

именно в осадках пресноводных водоемов. Именно метан и  $\text{CO}_2$  являются конечными продуктами разложения органического вещества. Известно (Перязева и др., 2016), что концентрации метана в донных отложениях некоторых исследованных озер высокие.

Стр. 130. Рисунок 5.15 не читаемый: оси графиков не подписаны, единицы измерения не указаны.

Стр. 155. Таблица 6.2 – некорректное использование термина интенсивность сульфатредукции. В таблице указана численность сульфатредуцирующих бактерий. Термин «интенсивность сульфатредукции» вполне определенный, дает характеристику процессу и измеряется в  $\text{мг S} / (\text{кг} \cdot \text{сут})$  радиоизотопным методом с использованием радиоактивно меченного  $^{35}\text{S}$  сульфата.

Стр. 169. Диссертант отмечает, что «Интересной особенностью диагенетического минералообразования ... является появление в самых нижних интервалах разрезов (оз. Большие Тороки и Котокель) карбонатов железа и полное отсутствие пирита. Исчезновение сульфат-ионов в результате их восстановления сульфатредукторами до  $\text{H}_2\text{S}$  на фоне присутствия в поровых водах  $\text{Fe}(\text{II})$  и большого количества органического вещества, деструкция которого обуславливает образование больших концентраций  $\text{CO}_2$ , создает условия для осаждения уже не сульфидов железа, а его карбонатных форм». Образование аутигенных карбонатов – сидеритов и родохрозитов может быть следствием процессов анаэробного окисления метана на границе истощения сульфатов (АОМ – метан-сульфат граница) ввиду высоких концентраций метана в донных осадках, в частности озера Котокель. Этот процесс широко известен для осадков морей и океанов, и исследован в пресноводном озере Байкал в зонах разгрузки метановых флюидов.

Заключение. В целом, диссертационная работа А.Е. Мальцева представляет собой самостоятельно выполненное, законченное, научное исследование, в котором детально рассмотрена геохимия и особенности диагенетического преобразования богатых органикой сапропелевых отложений малых озер юга Западной Сибири и Прибайкалья. Выводы сделаны на основе обширнейшего фактического материала. Перечисленные замечания не снижают достоинств интересного исследования, выполненного на высоком научном уровне.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Мальцева Антона Евгеньевича соответствует установленным критериям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 — геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Погодаева Татьяна Владимировна кандидат  
геолого-минералогических наук (25.00.28),  
старший научный сотрудник,  
лаборатория гидрохимии и химии атмосферы,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Лимнологический институт  
Сибирского отделения Российской академии  
наук

Адрес: 664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3  
<http://www.lin.irk.ru>

[tatyana@lin.irk.ru](mailto:tatyana@lin.irk.ru),

Тел., моб. 89148733724, (3952)426502

Я, Погодаева Т.В., даю согласие на включение своих персональных данных в документы,  
связанные с работой диссертационного совета Д 003.059.01, и их дальнейшую обработку.

« 4 » декабря 2017г.

**Подпись Т.В. Погодаевой заверяю**

Ученый секретарь Ученого совета  
Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
Лимнологический институт  
Сибирского отделения Российской  
академии наук



Н.В. Максимова