

ОТЗЫВ официального оппонента

**на диссертацию на соискание ученой степени доктора
геолого-минералогических наук Савенко Аллы Витальевны
на тему: «Экспериментальное моделирование природных
сорбционно-осадительных геохимических барьеров»
по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»**

Диссертационная работа А.В. Савенко посвящена экспериментальному моделированию процессов в геохимических барьерных зонах внешних геосфер Земли (гидросферы и литосферы). Основное внимание диссертант уделяет одному из наиболее распространенных процессов в областях геохимических барьеров – сорбционно-десорбционному, оказывающему значительное влияние на величины потоков химических элементов. Наряду с этим процессом на геохимическую миграцию влияют многие факторы. До настоящего времени при изучении геохимических, седиментационных и биогеохимических процессов в барьерных зонах проводились натурные наблюдения, когда в отобранных в разных частях барьерных зон образцах растворов и твердых фаз получали интегральную картину поведения химических элементов как результат воздействия одновременно всех факторов. При этом нередко было трудно разобраться в том, какие процессы доминируют. И именно примененный автором подход – экспериментальное моделирование, позволяющее выделить и изучить процессы мобилизации и иммобилизации химических элементов при резко меняющихся условиях среды в барьерных зонах, – дает количественные оценки вклада исследуемого процесса в рамках упоминаемой выше интегральной картины.

Понятно, что в эксперименте невозможно полностью воссоздать природные условия. Поэтому заявление автора на стр. 11 и 48 автореферата, что 1) Законы, описывающие химические процессы, действуют одинаково (применимы в одинаковой степени) в физических (материальных) моделях и их оригиналах и 2) Состояние термодинамического равновесия харак-

теризуется одними и теми же величинами параметров в физических (материальных) моделях и их прототипах, поначалу вызывало сомнения. Автору удастся рассеять эти сомнения путем регулярного использования верификации, т.е. сравнения результатов эксперимента с данными натурных измерений. Важно подчеркнуть, что при химико-аналитических определениях использовались наиболее современные методы анализа: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (Agilent 7500ce), атомная абсорбция (Hitachi Z-8000), капиллярный электрофорез (Капель 103P), спектрофотометрия (КФК-3) и другие.

Диссертация состоит из введения с обоснованием актуальности проблемы, формулировкой цели и задач, описанием подходов и методов, научной новизны и защищаемых положений, пяти глав, заключения и списка литературы. Стоит отметить, что работа написана четко, ясно, хорошим русским языком, практически без ошибок и опечаток. В главе 1 даются общие положения о геохимических барьерах и их моделировании. В главах 2–5 представлены результаты экспериментов, выполненных со следующими геохимическими барьерами: подводные гидротермы – придонная морская вода, карбонатно-фосфатный диагенетический барьер, зона смешения река–море и зона смешения вод кислых вулканических водотоков с морской водой. Верификация экспериментальных моделей по данным натурных наблюдений позволяет, как пишет автор, отделить ведущие процессы от второстепенных и существенно упростить теоретическое описание процессов миграции. С этим связана актуальность настоящего исследования.

В каждой из четырех геохимических барьерных зон фигурируют важные полезные ископаемые – рудные металлы, фосфаты и др. Результаты работы позволяют в ряде случаев глубже разобраться в протекающих в этих зонах процессах, что делает их важными с практической стороны.

Объем диссертации составляет 298 страниц, список цитированной литературы включает 344 публикации, в том числе 144 на английском языке. Результаты автора неоднократно докладывались на российских и между-

народных конференциях, удостоивались премий и дипломов, использовались в курсах «Морская геохимия» и «Геохимия океана» для Геологического и Географического факультетов МГУ.

Рассмотрим кратко содержание пяти глав диссертации.

В **главе 1** изложены основные положения физико-химической теории сорбционно-осадительных барьерных зон и рассмотрены вопросы их экспериментального моделирования. Классическое определение геохимического барьера, по А.И. Перельману, гласит, что это участки земной коры, где на коротком расстоянии происходит резкое снижение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрирование. Однако накопленный диссертантом опыт показал, что концентрирование одних элементов нередко сопровождается мобилизацией и выносом других. Это дало основание уточнить классическое определение геохимического барьера и называть так места, где происходит резкое изменение интенсивности миграции химических элементов. Полагаю, что это правильное уточнение. Показано, что наибольшее значение в формировании и функционировании природных геохимических барьеров имеют процессы взаимодействия твердых фаз с растворами. Наиболее важными процессами названы осаждение–растворение твердых фаз, сорбция–десорбция и соосаждение–автолиз.

Также в этой главе обсуждаются особенности экспериментального моделирования как метода изучения геохимических процессов. Выделяются 4 этапа в методологической схеме экспериментального моделирования – начиная с обобщения и схематизации эмпирических и теоретических закономерностей изучаемого объекта, установления критериев подобия оригиналу, собственно построения модели и заканчивая перенесением результатов эксперимента на оригинал. Далее детально рассматриваются особенности экспериментального моделирования сорбционно-осадительных геохимических барьеров.

В **главе 2** рассмотрены результаты экспериментального моделирования процесса соосаждения микроэлементов с оксигидроксидами железа (III)

в подводных гидротермальных плюмах, образующихся при смешении выбросов горячих (350°C) флюидов с придонными океанскими водами. Флюиды резко обогащены растворенными Fe^{2+} , Mn^{2+} , Si и многими микроэлементами. При смешении с морской водой растет pH, содержание кислорода и образуются плюмы с аномальной водой, в которой железо окисляется и переходит в Fe^{3+} в виде твердых аморфных оксигидроксидов, представляющих собой мощные коллоидные сорбенты.

Суть эксперимента состоит в следующем. К морской воде соленостью 35‰, содержащей многие микроэлементы, добавляется раствор FeSO_4 . Строится зависимость отношения элемента i к Fe в составе образовавшихся частиц взвеси (путем выделения их с помощью фильтрации) от такого же отношения в растворе и определяется коэффициент пропорциональности ($k_i = 1$ означает полный захват данного элемента частицами образовавшейся взвеси). Всего изучено поведение 23 элементов. По степени эффективности их соосаждения с железом выделено 3 группы: 1) $k_i = 0.8\text{--}1.0$ – Cu, Zn, Pb, Al, Ga, REE, Th, V, Cr, As; 2) $k_i = 0.3\text{--}0.6$ – B, Co, Ni, U, Si, P; 3) $k_i = 0.02\text{--}0.2$ – F, Mn, Cd, Hg. Умножение отношения i/Fe в плюме на k_i дает экспериментальный результат для сравнения с реальными, измеренными во взвеси плюмов отношениями (по литературным данным). Почти для всех элементов данные оказались близки к реальным, за исключением Co, Zn и U.

В завершении главы обсуждается важнейшая роль процесса соосаждения химических элементов с оксигидроксидами железа в формировании так называемых металлоносных осадков, содержащих более 10% железа. Было интересно узнать, что около 0.5% Al в этих осадках накапливается за счет соосаждения с этой фазой. Также представляет интерес заключение о том, что Mn – важнейший, наряду с железом, металл в металлоносных осадках – переходит в их состав в виде собственных оксигидроксидов, и только с очень незначительным вкладом соосаждения с железом.

Глава 3 посвящена итогам экспериментального моделирования процессов образования апатитов и их накопления в донных осадках

прибрежных областей океана. В этих исследованиях решались две основные задачи: 1) установление условий осаждения твердых фаз фосфатов кальция из морской воды и иловых вод и 2) определение условий, при которых может развиваться процесс фосфатного метасоматоза. В опытах использовали разновидности фосфатизированных известняков, пород из ядра железо-марганцевых конкреций, глубоководных глин, фосфатизированных базальтов. При экспериментальном моделировании фосфатизации карбонатных осадков использовали чистый карбонат кальция и 35% искусственную морскую воду в двух модификациях: с магнием и без него, поскольку магний сильно замедляет образование фосфатов кальция. Были проведены эксперименты по моделированию взаимодействия гидроксилapatита и фосфатизированных пород с морской водой, фосфатизации карбоната кальция, соосаждения и сорбции фосфатов на карбонате кальция из морской воды, растворимости апатитовых фаз в карбонатсодержащих разбавленных растворах, морской воде и поровых водах океанских осадков с повышенной щелочностью.

Установлено, что растворимость фосфатизированных пород изменяется в широких пределах, лучше других растворяются тонкодисперсные фосфаты кальция, тогда как фосфориты с кристаллической структурой менее других подвержены растворению. Соосаждение и сорбция препятствуют фосфатизации за счет связывания подвижного фосфора. Максимальное содержание фосфора в CaCO_3 , обусловленное процессом соосаждения, находится, по данным автора, на уровне 1%. Гидроксилapatит представляет собой биогенное образование фосфатов кальция. Эксперименты показали, что взаимодействие его с морской водой приводит к уменьшению в воде концентрации фтора, переходящего в твердую фазу. При возрастании концентрации фтора в воде концентрация фосфатов снижается, а возрастание карбонатной щелочности, напротив, приводит к ее увеличению. С ростом карбонатной щелочности возрастает степень карбонатизации апатитовых фаз и в поровых растворах усиливается накопление фосфора. В итоге увеличение карбонатной щелочности в нижних слоях осадочной колонки вызывает растворение рассеянных

фосфатов кальция и их переотложение в вышележащих слоях осадка, где образуются фосфориты.

Глава 4 посвящена выяснению роли процессов сорбции–десорбции в переходной зоне река–море (маргинальном фильтре реки, по терминологии А.П. Лисицына). Резкая смена условий среды приводит к значительной качественной и количественной трансформации речного осадочного материала на этом геохимическом барьере. Процессы, приводящие к такой трансформации, включают осаждение и растворение твердых фаз, соосаждение, сорбцию и десорбцию, комплексообразование, флокуляцию и коагуляцию, биологическое усвоение и другие. Общепринятые подходы отбора и анализа растворов и взвесей во всем диапазоне солености дают интегральную картину одновременного воздействия всех протекающих процессов, но выделение и оценка роли отдельных процессов носит лишь предположительный характер. И только экспериментальное моделирование может дать количественные ответы в таких случаях. В диссертации детально рассматриваются процессы сорбции–десорбции как один из важнейших факторов, контролирующих перераспределение растворенных и взвешенных форм речного стока в зоне маргинального фильтра.

Автором была разработана оригинальная методика, позволяющая максимально снизить влияние побочных факторов. Суть ее вкратце состоит в использовании пресной воды (аналога речной воды), которая доводится до равновесия с твердой фазой. Далее эта проба разделяется на две части с добавлением раствора, имитирующего морскую воду. В первой части после удаления твердой фазы фильтрацией, создания солености нормальной морской воды путем смешения с модельным 105‰ раствором и повторной фильтрации определяют концентрации растворенных элементов, отражающие не связанный с сорбцией–десорбцией результат трансформации химического состава речного стока. Во вторую аликвоту, содержащую твердую и растворенную фазы, также добавляют концентрированную морскую воду до солености 35‰ и приводят систему в состояние сорбционного равновесия.

Разность составов двух аликвот отражает интегральный баланс сорбционно-десорбционной трансформации поглощенного комплекса твердых веществ материкового стока.

В большей части экспериментов по моделированию сорбционно-десорбционной трансформации материкового стока использовали как пресную, так и морскую воды, тогда как для бора применялась только морская вода из-за его намного большего содержания в ней по сравнению с речной водой. В качестве твердых фаз – аналогов терригенного материала речного стока – использовали донные отложения пресных водоемов и образцы глин (каолинитовой, монтмориллонитовой, гидрослюдистой и полиминеральной гжельской).

Основные результаты сводятся к следующему. Показано, что для подавляющего числа изученных элементов процессы сорбции–десорбции в переходной зоне река–море играют особо важную роль в трансформации речного осадочного материала на пути в морскую среду. Происходит замещение части кальция натрием, калием и магнием из морской воды, что приводит к снижению стока последних соответственно на 14–15, 22–23 и 3% и увеличению стока кальция на 8–9%. В результате взаимодействия речной взвеси с морской водой происходит десорбция Mn, Co, Ni, Cd, Tl, Ba, NH₄, что увеличивает вынос в океан растворенных форм почти на 100% для Mn и на 0,8% для N-NH₄ (остальные элементы занимают промежуточное положение), тогда как Cs и Pb сорбируются взвесью и их сток в океан снижается за счет этого на 3 и 9%. Также речной взвесью сорбируются бор и фтор, сток которых при этом снижается более чем на 60% и на 13–14%. Ртуть десорбируется со взвеси весьма значительно – на 50–70%. Сток урана снижается в результате сорбции всего на 5–7%, и на этот процесс оказывают влияние условия, при которых происходит смена его валентности.

В главе 5 представлены результаты моделирования сорбционно-осадительных процессов на геохимическом барьере зон смешения вод кислых вулканических водотоков с морской водой. Следует отметить, что

этот тип геохимических барьеров исследован, судя по литературным источникам, наименее слабо. Кислые вулканические воды при взаимодействии с твердыми продуктами вулканизма выщелачивают из них многие макро- и микроэлементы, которые нередко выносятся в прибрежные морские воды, где создается геохимическая барьерная зона. Основной геохимический процесс в таких зонах состоит в осаждении гидроксидов Fe^{3+} и Al , с которыми способны соосаждаться многие металлы. Диссертантом была поставлена задача выяснить количественные закономерности миграции элементов на кислотном-основном геохимическом барьере зон смешения вод кислых вулканических водотоков и морской воды. Модельные эксперименты по удалению растворенного кремния проводились с раствором, имитирующим состав кислых вод р. Юрьева на о. Парамушир, Курильские острова. При изучении фазового фракционирования фосфора использовались модельные растворы вод р. Юрьева и р. Грязной (о. Итуруп, Курилы). Аликвоты модельных растворов в разных пропорциях смешивали с морской водой (35%), через сутки образовавшийся осадок гидроксидов железа и алюминия отфильтровывали и анализировали полученный фильтрат. При изучении поведения более десятка микроэлементов использовали модельный раствор р. Юрьева и бескарбонатную морскую воду. Было проведено 8 экспериментов по смешению растворов с морской водой в разных соотношениях.

Результаты показали, что гидроксид алюминия более эффективен в плане соосаждения кремния по сравнению с гидроксидом железа (при pH 7.0–7.5 более чем в 5 раз). Ситуация с фосфором противоположна наблюдаемой для кремния – гидроксид железа более эффективен, чем гидроксид алюминия. Микроэлементы разбиваются на три группы по степени эффективности их соосаждения с железом и алюминием. Наиболее активно удаляются Ga, Y, REE, при этом гидроксиды железа в этом процессе важнее для галлия, а гидроксиды алюминия для иттрия и REE. Промежуточное положение занимают U, Ni, Cu, Zn и Pb. Крайне слабо фазовое фракционирование выражено для Mn, Co, Cd и Tl. Важно

подчеркнуть, что результаты натуральных наблюдений не противоречат данным экспериментов. Исключение составляет лишь уран, расхождения для которого с натурными измерениями связаны, по мнению автора, с различием форм его нахождения в модельном растворе и вулканических водах.

Итак, обзор выполненных диссертантом исследований, заключающихся в экспериментальном моделировании процессов на природных сорбционно-осадительных геохимических барьерах, показывает, что в работе получены весьма ценные как в теоретическом, так и во многих случаях в практическом отношении результаты. Охвачены наиболее важные геохимические барьерные зоны, приуроченные к океанским условиям. Для тех исследователей, которые занимаются натурными наблюдениями, эти количественные оценки весьма важны при интерпретации получаемых результатов, и вклад диссертанта можно всячески приветствовать.

При всех достоинствах представленной работы необходимо, тем не менее, указать на ряд возникших после ее прочтения вопросов и некоторых требующих уточнения заключений.

Я был несколько удивлен тому, что в работе отсутствует даже упоминание о крупной монографии проф. Емельяна Михайловича Емельянова «Барьерные зоны в океане: осадко- и рудообразование, геоэкология», Калининград, Янтарный Сказ, 1998, 416 с. Считаю это существенным упущением автора и надеюсь, что в последующей после защиты диссертации монографии этой книге Е.М. Емельянова будет уделено достойное место.

Обнаружение обширной гидротермальной активности в областях срединно-океанических хребтов наш учитель акад. А.П. Лисицын, который ушел от нас ровно 3 года назад (11 февраля 2020 г.) в возрасте 97 лет, считал главным открытием морской геологии XX столетия. В 1976 г. американцы на подводном обитаемом аппарате «Алвин» в осевой части Галапагосского разлома открыли мощные выбросы гидротермальных растворов с $T^{\circ} \approx 350^{\circ}\text{C}$. Из жерла постройки диаметром около 1,5 м валил клубами черный дым, что

дало основание называть такие постройки «черными курильщиками». «Дым» состоял из тонких чешуек сульфида железа, которое моментально при контакте с кислородсодержащей морской водой переходило из раствора в твердое состояние. По тонкой «ножке» формирующегося «гриба» гидротермальные воды поднимались вверх, а «шляпка» образовывалась на горизонте нейтральной плавучести. Именно внутри объема такого «гриба» концентрируются аномальные воды, в которых содержание в аморфной взвеси оксигидроксидов железа и марганца в 20–70 раз превышает их содержание во взвеси морской воды. Автор диссертации пишет, что основная масса растворенных гидротермальных веществ рассеивается в водной толще. Мне не понятно, как это может происходить из мощной струи («ножки гриба»); скорее всего образование оксигидроксидов происходит в «шляпке». Пока ответов на вопросы, где происходит образование оксигидроксидов железа и марганца, не существует. Было бы очень интересно и важно поставить работу по экспериментальному моделированию этого процесса.

Большой интерес для оппонента представляет подробно изученный в диссертации геохимический барьер река–море, названный А.П. Лисицыным маргинальным фильтром. По результатам этого раздела возникли следующие вопросы.

1. Автор пишет, что ею введен новый тип распределения растворенных элементов в зоне река–море – квазиконсервативный. По-видимому, такой термин допустимо использовать, когда процессы сорбции–десорбции протекают, но не отражаются на форме зависимости концентрации элемента от солености. Замечу, что ранее этот термин уже применялся и не только в связи с сорбцией–десорбцией, а тогда, когда отклонения от линейной зависимости «концентрация–соленость» составляли не более 3–5% (т.е. в пределах ошибки определения элемента).

2. Автор использует в экспериментах природные глины разного минерального состава. Почему не применялись образцы реальной речной взвеси?

3. Наши результаты и литературные данные свидетельствуют о том, что для таких элементов как марганец, барий, кадмий и ряда других процесс наиболее явно проявляется на начальном этапе смешения вод (при солености 5–10‰). Почему в экспериментальной модели использовалась только морская вода с соленостью 35‰?

4. Выполнены оценки объемов сорбированной или десорбированной фракций элементов в зоне река–море только при солености 35‰, тогда как процессы протекают во всем диапазоне солености и, особенно, при ее низких значениях. Допустимо ли считать при оценке объемов элементов, переходящих в раствор из 15–16 млрд т/год терригенного взвешенного вещества, что процессы сорбции–десорбции одинаково протекают во всем диапазоне солености, тем более что при $S = 35‰$ подавляющая часть речной взвеси уже осела на дно?

5. Если растворенная форма железа в эксперименте не учитывается, а я считал, что именно флоккуляция $Fe_{\text{раств}}$ является источником аморфных гидроксидов железа, то откуда тогда появляются эти гидроксиды – за счет десорбции с терригенных глин? И в каком соотношении могут находиться в зоне смешения гидроксиды железа из двух разных источников?

Вместе с тем указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» (по геолого-минералогическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Савенко Алла Витальевна заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Официальный оппонент:

доктор геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник лаборатории физико-геологических
исследований ФГБУН «Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН»

ГОРДЕЕВ Вячеслав Владимирович

«10» января 2023 г.

Контактные данные:

Тел.: +7(499)129-21-45, e-mail: gordeev@ocean.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
25.00.28 – «Океанология»

Адрес места работы:

117997, Москва, Нахимовский просп., д. 36,
ФГБУН «Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН», лаборатория
физико-геологических исследований

Тел.: +7(499)124-59-96; e-mail: office@ocean.ru

Подпись сотрудника лаборатории физико-геологических исследований ФГБУН «Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН» В.В. Гордеева удостоверяю:

Заместитель ученого секретаря

М.А. Артемьева

10.01.2023 г.