

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 Аллы Витальевны Савенко представляет собой пример комплексного научного подхода к разработке и верификации четырёх экспериментальных моделей природных сорбционно-осадительных геохимических барьеров в различных системах зоны подводного гипергенеза. Заявленная соискателем цель исследования предполагает в итоге ответы на весьма нетривиальные и сложные вопросы выявления условий протекания изучаемых процессов в природе, проведение аналогового экспериментального моделирования, интерпретацию результатов моделирования с целью выявления физико-химических механизмов процессов и верификацию экспериментальных моделей по данным натурных наблюдений.

Следует сразу отметить тот факт, что соискателем лично были поведены все химико-аналитические измерения, за исключением определений методом ICP-MS, выполненные в Лаборатории георесурсов и окружающей среды Национального центра научных исследований (г. Тулуза, Франция), а также все эксперименты, включая обработку и анализ полученных данных.

Актуальность темы диссертационной работы

Учение о геохимических барьерах, разработанное А.И. Перельманом (1961 г.), в настоящее время стало одним из фундаментальных в геохимии гипергенеза. Универсальность этого учения отражается в его использовании и развитии фактически во всех науках о Земле и экогеохимии окружающей среды. В изучении процессов миграции химических элементов и развитии теории и практического использования геохимических барьеров участвовали

и участвуют известные ученые различных направлений естествознания — К.И. Лукашев, В.А. Кузнецов, М.А. Глазовская, В.П. Зверев, С.Д. Воронкевич, Н.С. Касимов, В.С. Савенко, В.И. Сергеев, Н.П. Солнцева, Е.М. Никифорова и другие.

Существует множество методов исследования процессов миграции химических элементов и их концентрации на геохимических барьерах в виде минеральных фаз. Так, один из подходов основан на расчете распределения форм элементов методами химико-термодинамического моделирования с учетом аналитических данных по рН, Eh, ионному составу (Белеванцев, 1978; Белеванцев, Асеева, 1999; Смоляков, Белеванцев, 2000). Адаптированный программный комплекс «Селектор-С», основанный на теории физико-химического моделирования процессов, включает в себя условия равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах с ограничениями в виде линейных уравнений баланса масс (Карпов, 1981). ПК «Селектор-С» широко используется геохимиками для решения разнообразных задач экзогенных и эндогенных процессов (Бычинский, Головных, 1999; Бычинский и др., 2004; Чудненко, 2010), однако этот ПК не позволяет рассчитывать равновесие в минерализованных растворах, т.к. встроенные термодинамические базы данных имеют ограничения по константам равновесий образования комплексных соединений химических элементов с высокомолекулярными органическими лигандами.

Поскольку в природе геохимическая миграция элементов происходит в условиях одновременного действия многих факторов, сложно установить физико-химические механизмы функционирования различных геохимических барьеров, опираясь только на данные натурных наблюдений. Поэтому Алла Витальевна обосновала в качестве приоритетного методологического подхода разработку экспериментальных моделей, направленных на выявление физико-химических механизмов процессов мобилизации–иммобилизации химических элементов. Верификация экспериментальных моделей по данным натурных наблюдений позволяет отделить ведущие процессы от второстепенных и

существенно упростить теоретическое описание процессов миграции. С этим связана актуальность настоящего исследования, направленного на создание экспериментальных моделей природных сорбционно-осадительных геохимических барьеров.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

На взгляд оппонента, наиболее ценным и фундаментальным в диссертационной работе А.В. Савенко является предложенный ею методологический подход, как основа, которая гарантирует достоверность выведенных закономерностей и адекватность их природным процессам. Соискатель провёл большую работу по обзору литературных источников, отражающих разные аспекты диссертационной работы, в том числе принципиальные подходы теоретического моделирования, изложенные в монографиях В.А. Жарикова (1976) и Д.В. Гричука (2000). Методологическая схема экспериментального моделирования А.В. Савенко, определяемого как построение и экспериментальное исследование материальных моделей изучаемых объектов, сходна с аналогичной схемой теоретического моделирования (Жариков, 1976; Гричук, 2000) и включает в себя четыре последовательных этапа, образующих цикл. На первом этапе после анализа эмпирических и теоретических характеристик изучаемого материального объекта строится его мысленная понятийно-конструктивная схема, в которой гипотетически выявляются главные действующие факторы и их взаимосвязи со свойствами изучаемого объекта. Вторым этапом является установление критериев подобия модели оригиналу и создание соответствующей экспериментальной модели на основе мысленной понятийно-конструктивной схемы. На третьем этапе в ходе лабораторных экспериментов при контролируемых внешних условиях исследуются свойства материальной модели. На четвертом этапе результаты эксперимента с помощью критериев подобия переносятся на оригинал и проводится их верификация, т.е.

сопоставление свойств модели с данными натурных наблюдений. Собственно, сам комплексный методологический подход экспериментального моделирования и является обоснованием первого защищаемого положения.

В обоснования второго защищаемого положения лежат следующие данные экспериментального моделирования. Ключевым вопросом химической трансформации вещества на эпитегрмальном геохимическом барьере подводных гидротерм в зоне смешения гидротермальных растворов с морской водой является установление закономерностей и механизмов перераспределения химических элементов между раствором и автохтонной взвесью. Данные экспериментального моделирования показали, что химический состав автохтонной взвеси подводных гидротермальных плюмов и металлоносных осадков океана обусловлен процессом соосаждения растворенных химических элементов с оксигидроксидами железа (III), образующимися при окислении растворенного железа (II). В результате этих процессов происходит образование особого, гидротермально-талассогенного типа осадочного материала донных отложений Мирового океана, обогащенных микроэлементами. Наиболее многочисленна первая группа микроэлементов, к которой относятся тяжелые металлы (Cu, Zn, Pb, Cd, Hg), элементы-гидролизаты (Al, Ga, U) и элементы, находящиеся в морской воде в форме оксианионов (Si, P, V, Cr, As). Накопление в металлоносных осадках всех этих элементов, кроме алюминия, обусловлено, главным образом, присутствием гидротермальных оксигидроксидов железа. Ко второй группе микроэлементов, которым свойственны повышенные относительные концентрации в гидротермальной составляющей металлоносных осадков по сравнению с взвешенным веществом гидротермальных плюмов, относятся Mn, Co, Ni. Гидротермальный Mn поступает в металлоносные осадки, в основном, в форме собственных оксигидроксидов, образующихся биохимическим путем при участии железобактерий, тогда как соосаждение с оксигидроксидами железа имеет подчиненное значение. Единственным представителем третьей группы

элементов является бор. Отношение В/Fe в гидротермальной составляющей металлоносных осадков более чем на порядок величины ниже экспериментальных оценок соответствующего отношения во взвеси оксигидроксидов железа, что предположительно вызвано выделением поглощенного бора в поровые растворы в процессе старения.

Раздел о карбонатно-фосфатном диагенетическом геохимическом барьере в океане наиболее близок оппоненту, который с 2011 г. занимается вопросами пресноводного диагенеза континентальных озерно-болотных отложений (*Леонова и др., 2018; Мальцев и др., 2019*). Ни одна из существующих гипотез генезиса океанских фосфоритов – вулканогенная, хемогенная, метасоматическая и биогенная – до настоящего времени не получила общего признания. Наиболее разработана биогенно-диагенетическая гипотеза (*Батулин, 1978*), в которой биоте отводится роль концентратора фосфора из морской воды и его поставщика в составе биогенного детрита в донные отложения, где фосфориты формируются на стадии диагенеза.

По результатам экспериментального моделирования соискателем установлено, что степень карбонатизации апатита (замещения фосфат-ионов карбонат-ионами в кристаллической решетке) — один из главных факторов, контролирующих равновесную концентрацию фосфат-ионов в поровых растворах осадков океана. При фиксированной кислотности среды для всех апатитовых фаз характерно увеличение равновесной концентрации растворенного фосфора с ростом карбонатной щелочности. Это приводит к возникновению карбонатно-фосфатного диагенетического геохимического барьера: увеличение карбонатной щелочности поровых вод осадков высокопродуктивных районов океана с глубиной вызывает сонаправленный градиент концентрации растворенного фосфора, возникновение его восходящих потоков и переотложение апатита в верхних слоях осадочной колонки, где формируются рудные скопления фосфоритов. Полученные выводы являются обоснованием третьего защищаемого положения.

Раздел о геохимическом барьере зоны смешения речных и морских вод также близок оппоненту по натурным исследованиям на барьере «р. Онега – Белое море» (Леонова и др., 2006; Леонова, Бобров, 2012). Сорбционно-десорбционные процессы относятся к наиболее важным факторам, контролирующим трансформацию стока растворенных микроэлементов на геохимическом барьере река–море и формирующим эколого-геохимическое состояние водной среды. Результаты экспериментального моделирования показали, что на геохимическом барьере река–море происходит смещение сорбционно-десорбционных равновесий между терригенным материалом твердого речного стока и водной средой, в результате чего снижается сток растворенных Na, K, Mg, B, F, Cs, Pb, U и увеличивается сток растворенных Ca, NH₄, Mn, Co, Ni, Cd, Ba, Tl, Hg. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока главных катионов на геохимическом барьере река–море заключается в том, что ~80% обменного Ca замещается Na и в меньшей степени K и Mg из морской воды. Полученные результаты обосновывают четвертое защищаемое положение.

Основной физико-химический процесс, протекающий в зонах смешения кислых вулканических и морских вод, — осаждение гидроксидов железа (III) и алюминия на кислотно-основном сорбционно-осадительном геохимическом барьере, приводящее к фазовому фракционированию растворенных химических элементов, обусловленному процессами их соосаждения и сорбции на образующихся гидроксидах. Фосфор намного эффективнее соосаждается с гидроксидом железа, чем с гидроксидом алюминия. Содержание фосфора в хемогенной взвеси увеличивается при pH >7.0 и особенно резко при pH >7.5. Среди микроэлементов наиболее ярко фазовое фракционирование выражено для Ga, с одной стороны, а также для Y и редкоземельных элементов, с другой: 92–97% Ga соосаждается с гидроксидом железа, а 92–100% Y и редкоземельных элементов – с гидроксидом алюминия. Полученные результаты обосновывают пятое защищаемое положение.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов выполненного исследования подтверждается верификацией экспериментальных моделей рассмотренных природных сорбционно-осадительных геохимических барьеров по данным натуральных наблюдений, которая включена в обсуждение результатов по каждой главе.

Научная новизна работы

Все экспериментальные главы диссертации обладают научной новизной. Показано, что состав автохтонного взвешенного вещества подводных гидротермальных плюмов близко соответствует содержанию химических элементов, соосажденных в аналогичных условиях с оксигидроксидами железа (III), образующимися при окислении растворенного железа (II). Установлено, что происходящая при высокой карбонатной щелочности поровых растворов карбонатизация апатитовых фаз вызывает мобилизацию фосфора, сопровождающуюся его перераспределением в донных осадках и накоплением переотложенных фосфоритов вблизи границы вода–дно. По экспериментальным данным выделен третий, квазиконсервативный тип распределения растворенных химических элементов в зоне смешения речных и морских вод, при котором сорбционно-десорбционные процессы протекают, но не изменяют вид зависимости концентрация–хлорность, соответствующий инертному поведению растворенных компонентов. Получены параметры фазовой сорбционно-осадительной дифференциации химических элементов в процессе взаимодействия вод кислых вулканических источников с морской водой, приводящем к осаждению гидроксидов железа (III) и алюминия.

Замечания к диссертационной работе

1) В защищаемом положении 2 автор пишет об определяющей роли оксигидроксида железа в соосаждении химических элементов в гидротермальных плюмах и металлоносных осадках, но не учитывает роль марганца, хотя известно, что концентрация марганца и железа в исходном гидротермальном флюиде одного порядка величин (*German, Von Damm,*

2004, in *Treatise on Geochemistry*, vol. 6: *Oceans and Marine Geochemistry*, Elsevier–Pergamon).

2) В защищаемом положении 2 говорится о чисто химической природе соосаждения элементов, но наряду с этим существует и биогехимическая составляющая: бактериальные сообщества, которые обильно населяют водную толщу и покрывают донные осадки в виде бактериальных матов. По-видимому, включение бактериальной активности в разрабатываемые модели представляется трудной методологической задачей, но автору следовало бы хотя бы упомянуть об этом.

3) Экспериментальные модели автора носят статичный характер и не учитывают динамику и интенсивность природных процессов. Не имея возможности включить динамический аспект в модели, автору следовало бы оценить это на основе большего, чем одна работа (*Rudnicki, Elderfield, 1993*), количества литературных источников.

4) В Главе 2 автору для более полной интерпретации данных очень помогла бы работа В.Н. Лукашина с соавторами (*Лукашин В.Н., Демина Л.Л., Гордеев В.В., Гордеев В.Ю. О геохимии взвеси глубинных вод над гидротермальным полем 9°50' с.ш. (Восточно-Тихоокеанское поднятие). Океанология, 2012, Т. 52, № 2, С. 292–305*).

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,
ведущий научный сотрудник лаборатории
геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии
ФГБУН «Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН»

ЛЕОНОВА Галина Александровна

«12» января 2023 г.

Контактные данные:

Тел.: +7(383)333-23-07, e-mail: leonova@igm.nsc.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
25.00.09 – «Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

Адрес места работы:

630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 3,
ФГБУН «Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН»,
лаборатория геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии

Тел.: +7(383)373-05-26; e-mail: director@igm.nsc.ru

Подпись сотрудника лаборатории геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии
ФГБУН «Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН» Г.А. Леоновой
удостоверяю:

«12» января 2023 г.