

«УТВЕРЖДАЮ»

ВРИО директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт океанологии им.
П.П. Ширшова Российской академии наук

д-р.н.с. А.В. Соков

« _____ » 2017 г.

О Т З Ы В

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук на диссертационную
работу

А.Е. Мальцева «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, геохимические методы поисков полезных
ископаемых

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН на протяжении более семидесяти лет выполняет мультидисциплинарные исследования природной среды Мирового океана. Методические основы изучения гидрохимии иловых вод были заложены С.В. Бруевичем (1940, 1956, 1973), тогда как геохимия процессов раннего диагенеза морских и океанических осадков описана в работах О.В. Шишкиной (1972); И.И. Волкова (1979, 1980, 1984), А.Г. Розанова (1972, 1976, 1980), Е.А. Романкевича (1976, 1977), Ю.Н. Гурского (1981, 1985, 1988, 1990, 1991, 2004), А.Ю. Леин (1994, 2011), Н.В. Политовой (2016), Л.Л. Деминой (2017) и других исследователей. Результаты этих исследований показали, что диагенез морских донных осадков определяется комплексом физических, химических и микробиологических процессов. В континентальных водоемах процессы раннего диагенеза осадков практически не изучены или изучены фрагментарно, в том числе и в малых озерах с биогенным типом осадконакопления. Это в полной мере касается и малых озер Сибири, в которых седиментогенез и диагенез донных отложений, а также роль в этих процессах органического вещества исследованы недостаточно. Отсюда вытекает **цель** диссертационного исследования А.Е. Мальцева, направленная на выявление закономерностей постседиментационного преобразования органического и минерального вещества сапропелевых отложений исследуемых озер на основе комплексного геохимического исследования полных голоценовых разрезов с ненарушенной стратификацией. Основные **задачи** диссертационной работы А.Е. Мальцева заключаются в выявлении источников поступления и генезиса захороненного органического вещества сапропелевых отложений, изучении трансформации органической компоненты осадка при участии микроорганизмов и химического состава поровых (иловых) вод в результате процессов микробной сульфатредукции, установление особенностей формирования аутигенных минералов и форм нахождения Fe и S.

Актуальность диссертационной работы А.Е. Мальцева обусловлена необходимостью исследований сапропелевых отложений малых озер Сибирского региона как природных архивов, в которых «записаны» процессы биогеохимической трансформации сапропелей в голоцене. Наряду с фундаментальными вопросами изучения озерных сапропелей, важным является и вопрос практического использования сапропелей в разных областях сельскохозяйственного и промышленного производства. В целом, это ставит проблему

геохимических исследований озерных сапропелей в ряд чрезвычайно актуальных как в теоретическом, так и практическом аспектах.

Объектами исследования послужили малые озера юга Западной Сибири (Минзелинское, Большие Тороки, Иткуль) и Восточного Прибайкалья (Духовое, Котокель, Очки); **предметом исследования** — керны донных отложений с ненарушенной стратификацией, полученные в результате бурения дна озер до подстилающих пород: Иткуль (1,8 м), Большие Тороки (1,8 м), Минзелинское (5 м), Очки (4,5 м), Духовое (7 м), Котокель (14 м), озерные и поровые воды, продуценты органического вещества.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Диссертация включает 199 страниц, 32 таблицы и 72 рисунка. Список литературы насчитывает 304, из которых 55 на иностранных языках.

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, показана научная новизна, практическая значимость работы формулируются положения, выносимые на защиту, показан личный вклад автора.

Глава 1, озаглавленная как «*Современное состояние геохимической изученности сапропелевых отложений малых озер России и Сибирского региона*», содержит обзор литературных данных по современному состоянию изученности геохимии донных органогенных отложений малых озер (сапропелей) в сибирском регионе, а также анализ работ по пресноводному восстановительному диагенезу сапропелевых отложений. А.Е. Мальцев дает определение понятия «сапропель», характерные свойства и скорости накопления озерных сапропелей, приводит подробное изложение в хронологическом порядке и основные этапы изучения сапропелевых отложений, их классификацию.

Вторая глава «Методы исследования» содержит сведения об использованных методах полевых исследований, причем особый акцент делается на методе отбора длинных кернов сапропелевых отложений с ненарушенной стратификацией, получаемых путём бурения дна озер до подстилающих пород. Приводится также методика отбора озерных вод и выделения поровых вод по глубине кернов отложений, особенности отбора биопродуцентов (макрофитов и планктона). Дается описание комплекса используемых в работе аналитических методов, имеющихся в Институте геологии и минералогии СО РАН, так и в сторонних организациях Сибирского и Дальневосточного отделений РАН. Необходимо подчеркнуть, что диссертантом привлечен широкий комплекс современных геохимических и минералогических методов, что позволило ему выполнить анализ около 350 проб, включающих 11 кернов сапропелевых отложений, а также определить их возрастные диапазоны на базе радиоуглеродного датирования. Достоверность защищаемых положений обеспечена статистически значимым количеством проб донных осадков, современной методикой их отбора и пробоподготовки, применением высокочувствительных аналитических методов, использованием современного программного обеспечения.

Глава 3 «Объекты исследования» включает сведения о физико-географической и геолого-геоморфологической характеристике территории расположения изучаемых озер. Приведены данные по химическому составу горных пород и почв водосборов, озерных вод, а также морфометрические параметры озер. Исследуемые озера юга Западной Сибири расположены в лесостепной ландшафтной зоне в различных по геоморфологическому строению районах — Большие Тороки и Иткуль в пологоволнистой Восточно-Барабинской низменной равнине, Минзелинское — в Обском пойменно-террасовом геоморфологическом районе на древней террасе левого берега р. Оби. Озера Прибайкалья — Котокель и Духовое — расположены в горно-таежной ландшафтной зоне, а озеро Очки — в таежной ландшафтной зоне. Диссертант обосновывает предположение, что зональные особенности гидрохимического состояния малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья в зависимости от ландшафтных и внутриводоемных (лимнических) условий выражаются в

величине минерализации и химизме озерных вод. В ряду исследованных озер минерализация воды изменяется от ультрапресной в озерах Очки (3,4 мг/л), Котокель (86 мг/л) и Духовое (112 мг/л) до пресной в оз. Минзелинское (227 мг/л) и солоноватой в озерах Большие Тороки (1081 мг/л) и Иткуль (2098 мг/л). Преобладающий в воде озер Минзелинское, Котокель, Духовое и Очки кальций сменяется на натрий и магний в озерах Большие Тороки и Иткуль. Происходит смена групп химизма озерных вод от гидрокарбонатных кальциевых (Минзелинское, Котокель и Духовое) через гидрокарбонатно-хлоридные натриево-магниевые (Большие Тороки) к гидрокарбонатно-хлоридным натриевым (Иткуль) и сульфатно-кальциевым (Очки). В оз. Очки накоплению SO_4^{2-} и практически полному отсутствию HCO_3^- способствует особый водный баланс озера, расположенного в сейсмически активной рифтовой зоне, где вероятно поступление глубинных подземных вод по зонам тектонических нарушений (для этого района характерны холодные азотные и метановые воды).

Глава 4 «Биогеохимические особенности органического вещества сапропелей макрофитного и планктонного генезиса» посвящена геохимии органического вещества сапропелевых отложений типовых малых озер исследуемых регионов в сравнении с минеральными отложениями (мергелистые глины) оз. Иткуль. Рассматриваются источники современного и захороненного (фоссилизированного) органического вещества, трансформация его микроорганизмами в процессе раннего диагенеза. Детально представлена литостратиграфия, вещественный состав, распределение $\text{C}_{\text{орг}}$ и основных биогенных элементов (C, H, N, S) в вертикальных разрезах озерных отложений. Приведены данные радиоуглеродного датирования возрастов голоценовых разрезов озерных отложений, скорости осадконакопления в разных слоях стратифицированных разрезов отложений исследованных озер.

Из исследованных озер к типично макрофитным диссертант относит западносибирские озера Большие Тороки и Минзелинское, в которых погруженным макрофитам принадлежит главная роль при осуществлении единого внутриводоемного процесса синтеза органического вещества. Прибайкальские озера Духовое и Котокель как продуцирующие системы, в которых фитопланктону принадлежит главная роль в синтезе органического вещества, являются типично фитопланктонными. Это подтверждают результаты, полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). По данным СЭМ органическую часть макрофитогенных и торфянистых сапропелей составляет аморфный детрит (до 80% ОВ). В основном это остатки частиц растений погруженных макрофитов (так называемая «мягкая» водная растительность) размером от нескольких мкм до нескольких мм. Оставшаяся доля ОВ приходится на неразложившиеся растительные остатки полупогруженных макрофитов (так называемая «жесткая» водная растительность) и мхов. Органическую часть планктоногенных сапропелей составляет аморфный детрит синезеленых и зеленых водорослей фитопланктона, а минеральную часть — створки диатомовых водорослей.

На основе данных количественного комплексного биологического анализа (последнего определения остатков организмов по глубине вертикальных разрезов сапропелевых отложений) диссертантом выявлены современные источники поступления ОВ в осадки исследованных озер, а радиоуглеродное датирование позволило определить возраст сапропелей. Биостратиграфия сапропелевых отложений озера Очки показала, что на протяжении 10760 лет в этом озере формировался преимущественно планктоногенный сапропель (автохтонный источник ОВ), а с заболоченных берегов в озерный осадок поступали остатки зеленых и сфагновых мхов (аллохтонный источник ОВ). Биостратиграфия голоценового разреза сапропеля оз. Минзелинское показала, что на протяжении 5905 лет шло формирование гетерогенного сапропеля (торфянистого и макрофитного) из разных источников ОВ: верхняя толща отложений до горизонта 300 см представлена макрофитогенным сапропелем, который подстигается торфянистым сапропелем.

Выявлена тенденция уменьшения содержаний $C_{\text{орг}}$ и $N_{\text{орг}}$ в вертикальных разрезах осадков исследованных озер по сравнению с содержанием в верхних горизонтах, отношение $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ напротив, увеличивается по глубине разрезов, что говорит о первоочередной деструкции аминокислот. Показано, что сапропели озер Прибайкалья, в которых основными продуцентами органического вещества является фитопланктон, имеют самые низкие значения отношения $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ (5,7–7,0), что маркирует автохтонную компоненту в составе органического вещества осадков. Озера юга Западной Сибири имеют более высокие показатели этого отношения в пределах от 10 до 15 и попадают в интервал значений для водной и наземной растительности, маркируя тем самым автохтонный (макрофиты) и аллохтонный (гипновые мхи) источники ОВ. Показано, что содержание С, Н, N и S значительно выше в планктоногенных сапропелях озер Духовое и Котокель, чем в макрофитогенных сапропелях озер Большие Тороки и Минзелинское.

Установлена неодинаковая скорость осадконакопления в разных слоях стратифицированных разрезов отложений исследованных озер по данным радиоуглеродного датирования возраста этих слоев. Для западносибирских озер скорости накопления осадков близки по значениям в озерах Большие Тороки (0,17–0,41 мм в год) и Иткуль (0,13–0,65 мм в год). В оз. Минзелинское скорости значительно выше — в среднем 1,48 мм в год, причем максимальных значений они достигают в торфянистом сапропеле до 2,67 мм в год. Рассчитанные скорости осадконакопления в этих озерах сравнимы с таковыми в озерах Южного Урала: 1,5–4,8 мм в год по данным (Удачин и др., 2009). В байкальских озерах скорости осадконакопления сопоставимы по значениям: в оз. Духовое (0,10–0,30 мм в год), в оз. Очки (0,15–0,91 мм в год), в оз. Котокель в среднем — около 0,50 мм в год.

В главе 5 «Геохимические особенности зольной части сапропелей макрофитного и планктонного генезиса» рассматривается геохимия минеральной (зольной) компоненты сапропелевых отложений исследованных озер. Показано, что зольная часть макрофитогенных сапропелей исследованных озер юга Западной Сибири в основном представлена карбонатами хемогенной природы. Это низко- и высокомагнезиальные кальциты с примесью Sr и Mn. Высокое содержание CaO и карбонатов является одной из основных геохимических особенностей, отличающих сапропели озер юга Западной Сибири от озер Прибайкалья. Для байкальских озер характерно полное отсутствие карбонатов в минеральном составе осадков, планктоногенные сапропели обогащены биогенным кремнием в отличие от макрофитогенных сапропелей юга Западной Сибири, где весь Si представлен терригенной компонентой.

В мелководных озерах юга Западной Сибири с обильной водной растительностью в условиях интенсивного фотосинтеза, щелочных значений pH и высоких концентраций Ca^{2+} и HCO_3^- происходит снижение концентраций углекислого газа, при этом возможно смещение карбонатного равновесия в сторону образования CO_3^{2-} из HCO_3^- . Следствием увеличения содержания CO_3^{2-} (при относительно низкой величине произведения растворимости $CaCO_3$) является то, что в летнее время создаются условия для выпадения карбонатов: низко- и высокомагнезиального кальцита. В результате этого в озерах юга Западной Сибири образуются известковистые сапропели ($C_{\text{орг}}$ до 22%, CaO до 35%).

По данным электронно-микроскопического исследования с энерго-дисперсионной приставкой, дополнительным источником поступления карбонатов в сапропели может служить отмирающая водная растительность. Диссертантом выявлена внеклеточная кальцификация: кристаллы $CaCO_3$ с примесью Mg и Sr формируются в виде корок на поверхности макрофита рдеста гребенчатого (*Potamogeton pectinatus*) из оз. Минзелинское. Аналогичное отложение агрегатов кальцита с примесью Mg и Sr установлено и в макрофите урути сибирской (*Myriophyllum sibiricum*) из оз. Большие Тороки. Высокие содержания карбонатов в сапропелях озер юга Западной Сибири определяют геохимию ряда элементов,

таких как Sr, Mg и отчасти Mn, распределение которых соответствует распределению Ca. В бескарбонатных сапропелях озер Прибайкалья распределение этих элементов иное и совпадает с распределением элементов, отвечающих за терригенную компоненту осадка, в частности Al и Fe.

Геохимической особенностью бескарбонатных органо-минеральных и органических сапропелей озер Восточного Прибайкалья является накопление биогенного Si в зольной части осадка в составе створок диатомовых водорослей. В планктоногенном сапропеле оз. Котокель почти половина валового Si приходится на биогенный кремнезем в составе створок диатомовых водорослей. Распределение численности диатомовых водорослей по разрезу сапропеля оз. Котокель хорошо совпадает с распределением биогенного Si. Данные по составу поровых вод планктоногенного сапропеля этого озера показывают их сильное обогащение растворенным Si в отличие от поровых вод макрофитогенных сапропелей. Высокие концентрации кремния в поровых водах оз. Котокель определяются, по-видимому, растворением створок диатомовых водорослей вследствие понижения значений pH по глубине разреза.

Глава 6 «Аутигенное минералообразование в раннем диагенезе озерных сапропелей» посвящена исследованию поведения Fe и Mn как индикаторов раннего диагенеза в сапропелевых отложениях. Важной особенностью донных отложений континентальных озер, в отличие от морей и океанов, являются малые мощности зоны диагенеза, восстановительные условия, невысокие концентрации сульфат-иона, и, как следствие, протекание в этих условиях особого, так называемого пресноводного диагенеза.

А.Е. Мальцевым во всех исследованных озерах выявлен восстановительный тип диагенеза сапропелевых осадков, в ходе которого происходит трансформация органического и минерального вещества донных осадков, химического состава поровых вод и образование аутигенных минералов, прежде всего пирита, при непосредственном участии микроорганизмов — сульфатредуцирующих бактерий. Интенсивность уменьшения концентраций SO_4^{2-} вниз по разрезам в исследуемых озерах юга Западной Сибири намного выше, чем в озерах Прибайкалья, что свидетельствует о более мощной сульфатредукции в сапропелях западносибирских озер. Диссертант объясняет это различиями в составе биодоступных форм органического вещества для сульфатредуцирующих бактерий (преобладание низкомолекулярного органического вещества), а кроме того и более высокими концентрациями сульфатов в поровых водах озер юга Западной Сибири.

Другим важным фактором более интенсивных процессов сульфатредукции в западносибирских водоемах является обнаружение аутигенного фрамбоидального пирита во всех изученных озерах, за исключением оз. Очки. В сапропелях озер юга Западной Сибири содержание восстановленных форм Fe и пирита в целом выше, чем в озерах Прибайкалья, причем максимальные скопления пирита были обнаружены в интервалах с самой высокой численностью сульфатредуцирующих бактерий, здесь же было зафиксировано резкое падение SO_4^{2-} в поровых водах, а также самые высокие значения восстановленных форм серы (и валовых значений S) в твердой фазе осадка.

Диссертантом выявлена интересная особенность диагенетического минералообразования органогенных сапропелевых осадков в условиях сульфатредукции, а именно: появление в самых нижних интервалах разрезов (оз. Большие Тороки и Котокель) карбонатов железа (сидерит FeCO_3) и полное отсутствие пирита. Объяснением этому служит исчезновение сульфат-ионов в результате сульфатредукции в поровых водах сапропелей по глубине разрезов на фоне присутствия в поровых водах Fe (II) и обилие органического вещества, при минерализации которого выделяется большое количество CO_2 , что создает условия для осаждения уже не сульфидов железа, которые образуются в первую очередь, а его карбонатных форм.

А.Е. Мальцевым показано, что в карбонатных сапропелях озер юга Западной Сибири не образуется собственных минералов марганца, поскольку в процессе хемогенного осаждения карбонатов весь подвижный Mn, по-видимому, включается в состав аутигенного CaCO_3 . Напротив, в бескарбонатном сапропеле оз. Котокель создаются условия для образования собственных минералов марганца в форме диагенетического родохозита с примесью Ca и Fe.

Барит, который является характерным минералом в донных осадках озер Западной Сибири и Прибайкалья, по данным диссертанта, образуется хемогенным путем, при этом увеличение скоплений барита коррелирует с увеличением концентраций Ba в поровых водах.

Научная новизна диссертационного исследования А.Е. Мальцева не вызывает сомнений: впервые проведен сравнительный всесторонний геохимический анализ полных голоценовых разрезов сапропелей с ненарушенной стратификацией для разных типов малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья. Впервые установлены источники поступления, генезис и микробиологическая трансформация современного и захороненного органического вещества и изучены процессы пресноводного восстановительного типа диагенеза. Впервые установлено, что в типовых малых озерах юга Западной Сибири формируются макрофитогенные органоминеральные (карбонатные) сапропели, а в малых озерах Восточного Прибайкалья – планктоногенные бескарбонатные органические сапропели.

Практическая значимость работы сводится к тому, что полученные результаты исследований могут стать фундаментом для разработки практических рекомендаций по рациональному использованию сапропелевых месторождений Сибирского региона, в том числе для разработки стратегии и осуществления конкретных шагов по созданию предприятий по добыче и переработке сапропелей.

Исследование геохимии голоценовых сапропелей малых озер юга Западной Сибири и восточного Прибайкалья, выполненное А.Е. Мальцевым, по наполненности разнообразными литолого-геохимическими и биогеохимическими фактическими данными и их научной интерпретации явно превосходит кандидатскую диссертацию.

Однако, несмотря на это, имеются и некоторые вопросы, которые не умаляют ценность проведенного А.Е. Мальцевым диссертационного исследования. В Главе 2 «Методы исследования» (с. 38) нас несколько удивил метод определения карбонатов (растворение в соляной кислоте-выпаривание-взвешивание), который явно диссонирует с остальными используемыми современными количественными методами анализа. Автором получены важные выводы по скоростям накопления элементов в разрезах сапропелей, однако формулы расчета, к сожалению, отсутствуют. Так в Главе 4 (с. 86) не приведена формула расчета скоростей накопления $C_{\text{орг}}$, то же самое относится и к расчетам аккумуляции карбонатов (с. 117), меди и цинка (с. 128).

Резюме

Представленная к защите работа Антона Евгеньевича Мальцева является законченным научным исследованием, в основу которого положен представительный фактический материал, отобранный лично диссертантом. Защищаемые положения корректно сформулированы и обоснованы. Основные положения диссертации в полной мере отражены в семи публикациях в рецензируемых журналах из списка ВАК, в пяти из которых А.Е. Мальцев является первым автором, и апробированы на российских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. Диссертационная работа А.Е. Мальцева полностью отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней Постановления

Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Область проведенного исследования полностью соответствует пунктам паспорта специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Главный научный сотрудник Лаборатории
физико-геологических исследований,
д. г.-м.н.

 Л.Л. Демина

Главный научный сотрудник Лаборатории
физико-геологических исследований,
д. г.-м.н.

 А.Ю. Леин

Ведущий научный сотрудник Лаборатории
физико-геологических исследований,
к. г.-м.н.

 В.П. Шевченко

Отзыв заслушан и одобрен в качестве официального на заседании Ученого совета Института океанологии им.П.П. Ширшова РАН, «29» ноября 2017 г., протокол № 12.

Председатель Ученого совета,
д.г.н.



А.В. Соков

Ученый секретарь совета,
к.г.н.

А.С. Фалина