

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Потурая Валерия Алексеевича**

**«Органическое вещество в полуостровных и континентальных системах Дальнего Востока»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук  
по специальности

**25.00.07 – Гидрогеология.**

**Актуальность темы исследований.** Равновесия воды с различными геосферами, наиболее полно рассмотренные В.И. Вернадским, для земной коры обозначены им емким выражением «вода – порода – газ – живое вещество». Эта система является фундаментальной не только для гидрохимии, но и для геологии в целом. Именно она позволяет рассмотреть во всей полноте как формирование состава природных вод, так и процессы нефте-, газо- и рудообразования. Каждый из элементов этой системы, изученный в достаточно полной мере сам по себе, до настоящего времени остается слабо изученным в системе в целом, как для различных геологических структур, так и для различных частей гидрохимического разреза. Наиболее слабой изученностью в данной системе отличается живое вещество и его производное – органическое вещество. Изучение органического вещества, проведенное в рецензируемой работе в твердой фазе атмосферных осадков, поверхностных и подземных водах – холодных и термальных, имеющих бальнеологическое и энергетическое значение, не только раскрывает новые стороны жизни этих вод в полуостровных и континентальных гидротермальных системах Дальнего Востока, но и позволяет по-новому взглянуть на процессы их формирования в целом. Поэтому исследования В.А. Потурая, нацеленные на установление пространственного распределения органического вещества и его временных вариаций в различных гидротермальных системах, которые обобщены в диссертации, являются весьма актуальными.

**Цель и задачи исследований.** В качестве основной цели своих исследований В.А. Потурай выбрал определение состава и выявление генезиса органического вещества в различных геолого-структурных, гидрогеологических и геотермических условиях Дальнего Востока и Камчатки. Для достижения поставленной цели В.А. Потурай определил круг задач, который включает не только проведение тонких микроколичественных исследований широкого спектра органических веществ на современном уровне и анализ их результатов, но и выявление генезиса предельных углеводородов, в том числе, на основе характеристики молекулярно-массового их распределения. Здесь необходимо отметить, что обозначенная цель и поставленные задачи исследований в полной мере соответствуют общей направленности представленной работы, обозначенной в названии.

**Научная новизна** работы определяется тем, что впервые не только в термальных водах исследуемых объектов, но и сопряженных с ними холодных подземных и поверхностных водах:

- получены данные по качественному составу и относительным содержаниям среднелетучего органического вещества и прослежены его вариации по площади и во времени;
- изучен состав и молекулярно-массовое распределение предельных углеводородов;
- определено содержание общего углерода органического.

На основе анализа и обобщения полученных результатов сделаны выводы о биогенном, термогенном и антропогенном генезисе выявленных органических соединений.

**Практическая значимость работы** определяется двумя направлениями – выяснением бальнеологического значения содержащегося в термальных водах органического вещества и выявлением соединений, которые являются индикаторами техногенного воздействия на термальные воды.

**Методы исследования и достоверность результатов.** Фактический материал собран, в основном, лично автором с использованием современного аналитического оборудования фирмы «Shimadzu», имеющего сертификат об утверждении типа средств измерений Государственного комитета РФ по стандартизации и метрологии. Анализ и расшифровка хроматограмм органических соединений осуществлялись с использованием программного пакета GCMS Solution, AOC 5000 Option, NIST 11 MS Library and Amdis v.2.70 и ISQ EPA 625. Проверка достоверности результатов проводилась с помощью международных стандартов химических соединений (Fluka), а также с использованием современных библиотек масс-спектров (NIST, EPA).

Результаты работ прошли всестороннюю апробацию на Всероссийских и международных совещаниях, симпозиумах и конференциях. По теме диссертации опубликован достаточно представительный ряд, состоящий из 46 научных работ, в котором 17 журнальных статей, из них 2 статьи в зарубежных и 4 статьи в отечественных переводных журналах, входящих в базу данных WoS и 5 статей в журналах, входящих в Перечень изданий ВАК РФ.

**Содержательная часть диссертации.** Структура рецензируемой работы отличается строго выдержанной логической последовательностью изложения исследуемой проблемы и включает введение, в котором раскрывается степень проработанности вопроса отечественными и зарубежными исследователями и дается характеристика объекта и методов, пять основных глав и заключение, изложенные на 160 страницах, содержащих 35 рисунков, 30 таблиц и библиографический список из 326 источников.

В **Главе 1** проводится анализ используемого терминологического и понятийного аппарата исследуемых гидротермальных систем и биогенного, термогенного, абиогенного и антропогенного органического вещества. Проведен достаточно глубокий анализ современного

изучения органического вещества в морских акваториях, океанических гидротермальных системах, поверхностных и подземных водах и в термальных водах энергетического и бальнеологического значения. Показано, что органическое вещество в термальных водах континентальной части Дальнего Востока России, вообще не изучалось. На основе проработки большого объема отечественной и зарубежной литературы, тщательно проанализированы источники органического вещества в подземных водах, включая сообщества термофильных микроорганизмов в гидротермальных системах.

В **Главе 2** подробно рассмотрена методическая часть проведенных исследований, которые включают полевые, лабораторные и вычислительные работы. На всех этапах применялись современные приборы и оборудование. Детально разобраны методические подходы и приемы, как при отборе, хранении и обработке проб воды на гидрохимический анализ и определение органических веществ, так и при проведении аналитических исследований методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией. Работы проводились с помощью отмеченных выше современных приборов и программного обеспечения.

В **Главе 3** на обширном опубликованном и фондовом материале с достаточной степенью детальности рассмотрены геологическое строение, гидрогеологические условия, особенности строения гидрогеохимического и гидрогеотермического полей в Мутновском и Паратунском геотермальных районах и на Кульдурском, Анненском и Тумнинском месторождениях азотных термальных вод. Достаточно высокая степень изученности исследованных объектов позволила хорошо их проиллюстрировать как планами, так и разрезами, на которых прослежены изменения различных характеристик терм. Высокотемпературные резервуары Камчатки отличаются расположением в зоне влияния вулканической деятельности и вне ее. Проявления азотных терм связаны с молодыми тектоническими разрывами. Анализ изотопных характеристик растворенных газов и растворителя позволил сделать обоснованный вывод об отсутствии поступления глубинных эманаций. Вывод об инфильтрационном питании гидротерм относится как к азотным термам континентальной части исследуемой территории, так и к высокотермальным водам Камчатки, где намечены направления движения холодных и термальных вод.

В **Главе 4** рассматриваются, полученные В.А. Потураем, основные результаты исследований по составу и относительным содержаниям органического вещества. В термальных водах определено 210 органических соединений, которые составляют 22 гомологических ряда. При всей широте изменения состава и содержания органического вещества, четко проявляется определенная закономерность. Количество и разнообразие органических компонентов увеличиваются в ряду:

- высокотемпературные флюиды глубоких скважин (56)
- горячие растворы естественных выходов (59)
- неглубокие скважины термальных вод (151).

Интересным является тот факт, что в холодных фоновых водах континентальных термальных полей установлено вдвое меньше (75) органических компонентов.

Значительным колебаниям подвержено количество органических веществ, как в конденсатах пароводяной смеси глубоких скважин, так и в водах близ расположенных кипящих источников. В скважинах Мутновского района количество органических соединений изменяется от 22 до 48, а в Паратунской скважине оно чуть ниже и равно 20, но при этом сохраняется сходство его состава. Количество органических веществ в горячих источниках изменяется на Дачном поле от 16 до 38 и Донном – от 12 до 29, однако состав их меняется существенно.

В азотных термах континентальной части территории количество органических соединений уменьшается с уменьшением температуры – 119 (кульдурские), 72 (анненские), 64 (тумнинские). На Кульдурском месторождении выявлены сильные изменения состава органических соединений во времени, что подтверждает общую закономерность, установленную еще в 1974 году для других геотермальных районов (Швец, Кирюхин, 1974). Существенное различие органических соединений в пределах месторождений азотных терм проявляется в холодных водах. Как площадным, так и временными изменениям состава органических соединений в работе даются объяснения.

В **Главе 5** проводится обобщение результатов изучения органического вещества и выявление его генезиса. Путем сравнительного анализа состава органического вещества во флюидах, высокотермальных, термальных, холодных подземных и поверхностных водах выявлены наиболее общие его черты, свойственные всем изученным термальным водам или определенным их группам и особенности, присущие некоторым отдельным водам. Характерной чертой всех изученных горячих вод и флюида является преобладание простых углеводородов. Присутствие алифатических и ароматических углеводородов в составе пароводяной смеси послужило основанием для объяснения их образования в результате термогенных процессов.

На Кульдурском месторождении хорошо прослеживается различие органического вещества в термальных водах центральной, промежуточной и фланговой зон. Временные изменения состава органического вещества, выражющиеся в увеличении биогенных компонентов, предположительно связываются с изменением численности микроорганизмов в скважине. Состав органического вещества в горячих и холодных водах других месторождений, в целом, имеет общие черты.

На основе анализа молекулярно-массового распределения предельных углеводородов выявлены значительные их различия в термальных водах с разной температурой. Эти результаты послужили основанием для отнесения происхождения алканов в пароводяной смеси и высокотемпературных источниках в результате термогенных процессов и не биогенного их происхождения в Кульдурских и Анненских и биогенного в Тумнинских термальных водах.

### **Замечания по диссертации**

1. На глубокую проработанность проблемы, которая рассматривается в работе, кроме ее содержательной части, указывает также библиографический список из 326 наименований. К сожалению, в этом списке не нашлось места трудам основоположника геохимии и биогеохимии В.И. Вернадского – ни Очеркам геохимии, ни Живому веществу, ни Химическому строению биосферы, ни Истории природных вод, напрямую связанным со многими вопросами, рассматриваемыми в работе. Автор может быть не согласен с его взглядами, но отстранившись от обсуждения рассматриваемых проблем с этим выдающимся исследователем, определенно понизил уровень их научного анализа и рискует в будущем не достичь необходимой глубины проникновения в них.

2. В диссертации имеется ссылка на работу Б.С. Архипова (2009), в которой установлено изменение химического состава на Анненском и Тумнинском месторождениях термальных вод в результате их многолетней эксплуатации. При неизменной величине минерализации содержание гидрокарбонатов и щелочных земель увеличилось, а содержание сульфатов и натрия уменьшилось, и формула химического состава воды изменилась. Однако автор, к сожалению, не обратил на это внимания и утверждает, что: «Химический состав и температура терм Анненского месторождения на протяжении уже 150-летнего мониторинга остаются постоянными» (с. 62). Как свидетельствуют наблюдения самого автора (Компаниченко, Потурай, 2015б), изменения содержаний натрия хлора и гидрокарбоната (в 2–4 раза) произошли и в кульдурских термах (с. 84). Это явление общее для рассматриваемого района и определяется зональным строением гидрогоеохимического разреза и изменением строения гидродинамического поля.

3. На с. 81 приведен рис. 4.1, показывающий значительные качественные и количественные изменения состава органических веществ кульдурских терм в период с 2007 по 2013 год. Автор, ссылаясь на свои исследования (Компаниченко, Потурай, 2015б) отмечает, что изменение гидрогоеохимического поля проявляется слабо лишь в наиболее высокотемпературной области максимальной разгрузки флюида, почему-то не учитывает свои же данные значительного изменения химического состава терм во временном аспекте, которые свидетельствуют о сложном строении гидрогоеохимического разреза, активно проявляющемся

при изменении гидродинамического поля. Именно это и обуславливает, установленные автором значительные изменения состава органического вещества во времени.

4. Для объяснения происхождения обнаруженных и устойчиво сохраняющихся в Кульдурских термальных водах не типичных для живых организмов ароматических углеводородов автор привлекает два возможных варианта известных в современной науке (с. 82). Это недавно обнаруженное их присутствие в фито и зоопланктоне или в результате взаимодействия воды с вмещающими породами, в которых могут содержаться ароматические структуры, поступающие в результате разложения изопреноидов, ненасыщенных жирных кислот и ароматических аминокислот. Второй вариант здесь однозначно не отвечает реальным условиям, поскольку месторождение гидротерм находится в гранитном массиве и это необходимо учитывать при анализе ситуации.

5. Представительный ряд органических веществ биогенного генезиса, обнаруженных в кульдурских термах в пробах 2011 и 2013 годов, автор предполагает за счет увеличения численности микроорганизмов в скважине. Предположение это возникает на основе другого допущения: «отсутствия смешения термальных вод с атмосферными осадками и холодными подземными водами, на что указывает стабильность температуры, уровня и ионного состава терм в течение года и даже в период сильных дождей» (с. 84).

Такая прямолинейная связь атмосферных, поверхностных и подземных вод не всегда может быть заметно проявлена даже в грунтовых водах, не говоря уже о более глубоких зонах гидрогеологического разреза. На основе такого предположения, в свое время Э. Зюсс пришел к выводу о формировании гидротерм пиренейского типа за счет ювенильных вод. Однако, как установили приморские гидрогеологи, да и сам автор, о чем было сказано выше, состав воды на месторождениях азотных терм меняется, и сильно. Происходит это в результате изменения гидродинамического поля в процессе эксплуатации месторождения. В результате наложения водности территории в годовом и многолетнем разрезе на эксплуатационные расходы участие различных зон гидрохимического разреза в фильтрационном потоке термальных вод подвергается значительным флюктуациям. Поэтому-то и происходит изменение ионно-солевого состава терм. Более чутко на это реагируют кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия и газовый состав, но на много раньше, ярче и выраженнее отзыается органическое вещество, что и установлено исследованиями автора. В данных условиях более интенсивно начинает работать верхняя зона, поэтому увеличиваются гидрокарбонаты и органические вещества биогенного генезиса. Однако чуткие гидрохимические характеристики, как показывает опыт, определяются далеко не всегда, а органические вещества в азотных термах исследуемой территории определяются впервые.

6. На страницах 105 и 119 по результатам сравнения органического вещества и анализа молекулярно-массового распределения углеводородов автор приходит к выводу о не биогенном происхождении углеводородов в Кульдурских и Анненских термальных водах. Он связывает их происхождение с химическим ре-синтезом остатков разложенного органического вещества, прежде всего растительного происхождения. Но если для Анненских терм, где присутствуют осадочные отложения это предположение допустимо, то для Кульдурских, которые распространены в гранитах совершенно нереально. Поэтому на данном этапе исследований делать выводы на основе этого метода нужно очень осторожно. Предстоит еще большая работа по установлению связей различных органических веществ и их молекулярно-массовых отношений с конкретными геолого-структурными и гидрогеологическими условиями, с ионно-солевым, микрокомпонентным и газовым составом подземных вод и геохимической средой, в которой они находятся.

7. При выяснении генезиса органического вещества в термальных водах автор действовал в русле стандартных подходов. Преобразование органического вещества в процессе инфильтрации поверхностных вод и дальнейшего движения холодных подземных вод на глубину в условиях инфильтрационного питания гидротерм не только не рассматривается, но этот вопрос даже не ставится. Хотя понятно, что увеличение минерализации, температуры, давления, изменение геохимической среды от нейтральной до высоко щелочной и от резко окислительной до сильно или резко восстановительной, изменение газового состава от кислородно-азотного до азотного и химического состава от гидрокарбонатного щелочноземельного до сульфатного натриевого, безусловно, преобразуют состав и изменят количество органического вещества. Направленность этого процесса хорошо показывают определения углерода органического на Кульдурском месторождении (с. 80). Как будет меняться количество и изменится ли на этом пути качество микробного сообщества? На все эти вопросы ответа нет, и рецензент далек от мысли требовать их от автора. Но если при поисках решения рассматриваемой проблемы их не ставить и не обсуждать, то оно не будет достигнуто никогда.

Перечисленные выше замечания ни в коей мере не умаляют достоинств рассматриваемой диссертации и не снижают квалификационного уровня В.А. Потурая. Они направлены на повышение результатов будущих исследований.

### **Общая оценка диссертационной работы**

Диссертация Валерия Алексеевича Потурая представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему, результаты которой характеризуются несомненной новизной. Как уже отмечалось выше, диссертация четко

структурирована, написана хорошим языком, содержит емкий библиографический список по рассматриваемой проблеме. Объем и качество представленных научных материалов достаточны для обоснования сформулированных выводов диссертации.

Все заявленные автором **защищаемые положения** раскрыты и хорошо обоснованы.

**Автореферат** диссертации в полной мере отражает содержание и основные результаты диссертационных исследований.

По своему содержанию, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертация «Органическое вещество в полуостровных и континентальных системах Дальнего Востока» полностью соответствует требованиям к кандидатским диссертациям Положения «О присуждении ученых степеней» ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Валерий Алексеевич Потурай, заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.07 – Гидрогеология.

Старший научный сотрудник лаборатории гидрогеологии  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института земной коры СО РАН,  
кандидат геолого-минералогических наук  
(664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128  
spavlov@crust.irk.ru; тел. 8-3952-422777)

Я, Павлов Сергей Харитонович, автор отзыва, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

10.01

Павлов С.Х.

Подпись	<u>С</u>
Начальник отдела ка бюджетного учреж Сибирского отде	
<u>« 10 »</u> <u>июня</u> <u>2019 г.</u>	

