

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу В. Ю.Абрамова «Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях», представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук

Представленная для отзыва диссертация состоит из 3^х глав, введения, заключения и выводов, 42 рисунков, 22 таблиц и списка литературы из 133 наименований, изложенных на 196 страницах.

Актуальность работы состоит в том, что экстремальные в понимании автора диссертации термодинамические условия в подземных водах широко развиты, но изучены крайне слабо и это обстоятельство существенно тормозит дальнейшее развитие гидрогеологии. Цель работы автором сформулирована следующим образом: «определить фундаментальные закономерности изменения химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях (РТ-условия) для изучения, прогноза и управления их качеством при решении различных научных и прикладных гидрогеологических задач».

Для реализации поставленной цели были сформулированы три задачи:

1. На примере Эссентукского и Нагутского месторождений района Кавказских минеральных вод изучить закономерности формирования термогазохимического состава подземных вод, развитых углекислых минеральных вод, находящихся в экстремальных сверхкритических термодинамических условиях;

2. На примере районов кимберлитовых полей Западной Якутии, золоторудно-россыпных полей Д. Востока РФ изучить закономерности формирования химического состава подземных вод, развитых в криогенных отрицательно температурных термодинамических условиях ($T - \text{менее } 0^{\circ}\text{C}$);

3. На примере районов золоторудно-россыпных полей Д. Востока РФ изучить закономерности формирования химического состава подземных вод в экстремальных окислительно-восстановительных термодинамических условиях - совместное присутствие в подземных водах окислителей и анионов-лигандов комплексных соединений, приводящих к миграции и отложению в зоне гипергенеза золота и элементов группы платины (Pt, Os, Ir).

Для решения поставленных задач автором работы «применен комплексный метод, заключающийся в теоретическом анализе, научном синтезе и апробации основных положений на конкретных объектах». Более подробно используемые в работе методы не описываются.

Первое защищаемое в работе положение сформулировано следующим образом:

Изменение химического состава подземных вод, находящихся в сверхкритическом состоянии (газо-водяная смесь - физическая смесь не смешивающихся друг с другом сверхкритических флюидов H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , H_3As и др. кислых газов), происходит ступенчато в соответствии с критическими точками сверхкритических флюидов и вследствие уменьшения давления и температуры ниже критических параметров при их подъеме к поверхности Земли. В критических точках происходит химическое взаимодействие сверхкритических флюидов с молекулами воды с образованием истинных водных растворов кислот, которые нейтрализуются горными породами, обогащая воду минеральными солями.

Для доказательства этого положения автор в начале первой главы рассматривает физико-химические свойства сверхкритических флюидов H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , CH_4 и др. соединений. При этом В. Ю. Абрамов стоит на следующих позициях: «в сверхкритическом состоянии ск-флюид CO_2 не растворяет воду» (с.23). Подчеркнем: CO_2 не растворяет воду, а не наоборот, поскольку это нам важнее. Что касается воды, то автор четко не указывает – растворяет ли она CO_2 или нет, хотя на с.18 написано - «Сверхкритические флюиды являются динамичными фазами, даже небольшое отклонение температуры и давления вблизи критической точки изменяет физико-химические характеристики воды как растворителя, поэтому при малейших флуктуациях давления и температуры в такой сверхкритической воде могут полностью растворяться или, наоборот, осаждаться неорганические оксиды, сульфиды, арсениды и др. соли, выделяться или растворяться нефть и её составляющие углеводороды».

Исходя из литературных данных В.Ю. Абрамов считает, что в надкритическом состоянии образуется физическая смесь несмешивающихся ск-флюидов или газов. При этом CO_2 не растворяет воду и она оказывается пресной, которая, как показано далее, поднимаясь по тектоническим зонам, разбавляет седиментационные рассолы, залегающие в юрских и меловых отложениях.

К сожалению, автор ссылается на небазовые работы, а второстепенные, затрагивающие только некоторые частные стороны надкритического состояния флюидов.

Так, например, о неспособности CO_2 растворять воду, автор судит по работе Е.В.Борца и др. «Экспериментальное исследование образования (микро) капель из раствора воды в сверхкритическом диоксиде углерода», которая содержит всего 8 стр. и посвящена частному вопросу. Но даже из названия этой статьи следует, что вода в CO_2 растворяется поскольку обсуждается образование микро-капель из раствора воды в

сверхкритическом диоксиде углерода! О структуре воды в надкритическом состоянии В.Ю. Абрамов судит по тезисам доклада Кириллова П.Л. и др. произнесенном на X российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, состоящем из 2^x стр. Как-то все это не очень серьезно.

Автор диссертации почему-то не использует капитальную монографию, написанную коллективом авторов (Ю.М. Кеслер, В.Е. Петренко и др., всего 16 авторов, большая часть которых работает в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН и Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Название монографии «Вода: структура, состояние, сольватация, достижения последних лет», издана в Москве в 2003 г., содержит 404 стр. Эта монография посвящена изучению свойств воды на молекулярном и надмолекулярном уровнях в широком диапазоне P-T параметров, включая сверхкритическое и переохлажденное состояния, а также описанию состояния воды в реальных условиях – при контакте с органическими растворителями, твердыми пористыми материалами и на границе раздела жидкость/газ. Имеется много и зарубежных публикаций по этому вопросу. Из этих работ следует, что существуют разные подходы к пониманию надкритического состояния воды, о которых невозможно здесь говорить. Имеет действительно место и точка зрения о несмешивающихся флюидах. Но в этих случаях не смешивается крепкий раствор водного флюида с газовыми флюидами, которые не растворяют воду или растворяют в небольшом количестве. Вот этот раствор при переходе в обычное состояние дает пресную воду, но в очень небольших количествах. Все-таки большая часть надкритического флюида – это крепкий рассол, а не пресная вода.

Несмотря на явные противоречия в понимании роли ск-флюидов H₂O и CO₂ в формировании состава углекислых вод, В.Ю. Абрамов уверенно утверждает, что «в соответствии с диаграммой фазового равновесия углекислого газа (рис. 1.2), для P-T-условий основных водоносных горизонтов Ессентукского месторождения, от палеозойского фундамента до эльбурганского водоносного горизонта, характерно два фазовых состояния углекислого газа: газообразный углекислый газ, растворенный в воде на уровне предельной растворимости как функция температуры и давления и ск-флюид CO₂. Раздел фаз (ск-флюид CO₂ – растворенная в воде CO₂) проходит по пьезоизогипсе 730 метров и приближенно соответствует границе верхнего и нижнего мела, что объясняет безуглекислый облик минеральных вод аптско-нижеальбского водоносного горизонта. Углекислый газ мигрирует через него транзитом в виде самостоятельной фазы, не смешивающейся с водой. Жидкая углекислота из-за высоких пластовых температур в геологическом разрезе месторождений неустойчива» (с.40) и

соответственно предлагает принципиальную схему формирования углекислых вод типа Боржоми, Эссентуки -4 и Эссентуки-17 (рис.1.17, с.57).

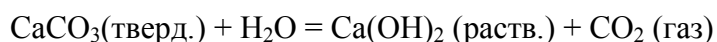
В принципе такой подход возможен. Но для этого нужны доказательства, а их, увы, нет. Начнем с температур. Автор говорит о высоких пластовых температурах на изучаемых месторождениях, но фактические данные и них нигде не приводит, видимо, потому, что она слишком далека от критической. На стр.42 только отмечено, что «наличие аномального температурного поля вокруг гор лакколлитов Бык и Бештау (устьевая температура минеральных вод до 84°C (скв. 73), относительно низкая для эвапоритов титона минерализация (7-8г/л) минеральных вод позволяет предположить о наличии опресняющего потока ск-флюидов H_2O из кристаллического фундамента (магматического очага)». Вот такая логика автора работы, к сожалению. Оказывается температура 84°C уже аномально высокая, а какая же тогда невысокая? В тоже время пресный флюид поднимается с магматического очага без изменения состава. Но тогда надо бы указать на какой глубине залегает магматический очаг, куда делись надкритические рассолы и почему не могли разбавить седиментационные рассолы пресные инфильтрационные воды? Но все эти детали автора не интересуют.

Наконец, нам представляется, что в научной работе следует учитывать и тенденции развития современной гидрогеологии. Понятно, что поражение непунистов в конце XVIII-начале XIX в. открыло простор для плутонистов. Но с тех пор много воды утекло. Вот только некоторые примеры. Идеи Э. Зюсса о ювенильной (девственной для биосферы) воды из мантии наш великий ученый В.И. Вернадский, как хорошо известно, не поддержал. Почти 100 лет назад он в «Истории природных вод» писал: «Несомненно, как мы увидим, идет постоянно и непрерывно водяной пар из глубоких частей *земной коры*. Но значительная часть этого водяного пара уже раньше была на земной поверхности, принимала участие в равновесиях на земной поверхности и проникла в глубокие части литосферы *сверху*». Он предлагал в учение о минеральных водах внести две поправки: во-первых, такая ювенильная вода идет из пределов земной коры – не из глубин планеты, а из верхней ее области, к которой принадлежит и биосфера. И во-вторых, создание ювенильной – в смысле Э. Зюсса – воды идет в пределах всей земной коры, в том числе и биосферы.

Наш выдающийся ученый А.М. Овчинников, также не считал углекислые минеральные воды ювенильными, а относил их к возрожденным. Даже в районах активного вулканизма по изотопным данным никто не находит ювенильных вод. А американский ученый А.Б. Томпсон установил, что в гранитах вода по изотопному составу является метеорной, а не ювенильной. Обобщив все данные В.И. Ферронский

со своими коллегами пришел к выводу, что вся гидросфера имеет не магматической, а метеорный генезис. И такие примеры можно продолжать бесконечно. К сожалению, автор работы на эти факты не обращает внимание и ни одного из перечисленных авторов не цитирует.

Что касается ск- CO_2 , то можно согласиться, что такая форма имеет место. Но необходимо учитывать, что большая часть CO_2 находится в растворенном состоянии, а это уже не ск- CO_2 , поскольку ион HCO_3^- – это продукт взаимодействия CO_2 и OH^- . В.Ю. Абрамов, конечно, признает наличие других источников CO_2 , в частности биогенной, доля которой по его расчетам составляет от 3^x до 32% (табл.1.5). Остальную долю CO_2 он связывает с магматическим очагом. Тем самым полностью игнорируется возрожденный источник CO_2 из органического вещества и карбонатов. А ведь хорошо известно по экспериментальным данным И.Г. Кисина и С.И. Пахомова, опубликованных еще в 60-е годы прошлого века, что при давлении насыщенного пара и нагревании всего от 75 до 120°C дистиллированной воды карбонаты гидролизуются по схеме:



При этом первыми гидролизуются карбонатные соединения железа (сидерит), за ним - магнезиальные карбонаты и близко к температуре +120°C с водой реагирует кальцит. Было установлено также, что примесь в этой системе магнезиальных силикатов интенсифицирует данный процесс. Большое значение имеет также генерация углекисло-сероводородных и углеводородных флюидов вследствие перестройки молекулярного состава заключенного в глинах РОВ. А при 200-300°C кальциты полностью исчезают из разреза осадочных бассейнов (Холодов, 2006). Куда же девается в таком случае CO_2 .

К сожалению, автор диссертации неоднократно подчеркивает, что исследуемые им воды находятся в сверхкритическом состоянии. Так, например в выводах к первой главе он пишет: «Формирование химического состава углекислых минеральных вод, находящихся в сверхкритическом состоянии, происходит благодаря потоку из магматических очагов по разломам к поверхности Земли ск-флюидов H_2O , CO_2 , H_2S , H_3As , HCl , CH_4 и его гомологов с экстрагированными из горных пород органическими веществами в том числе нефтяного ряда» (с.74). Но это же не так, поскольку главный компонент, изучаемый диссертантом – вода, не находится в сверхкритическом состоянии, да и все остальные соединения тоже, поскольку они растворены в обычной

жидкой воде, а это несверхкритическое состояние? Автор не изучил ни одного образца воды в надкритическом состоянии и это следовало бы понимать.

Продолжая свой вывод, автор работы пишет: «При уменьшении температуры и давления потока сверхкритических флюидов при подъеме к поверхности Земли ниже критических параметров (таблица 1) из индивидуальных сверхкритических флюидов ступенчато, по критическим точкам происходит выделение экстрагированных органических (металлоорганических) веществ в самостоятельную фазу, не смешиваемую с водой. Выше критических параметров индивидуальных ск-флюидов газов происходит их взаимодействие с водой с образованием кислот, которые нейтрализуются и образуют солевую составляющую минеральных углекислых вод, например, HCO_3^- из CO_2 » (с.74) Но где хотя одно доказательство, например, по изотопному составу?

Положительной стороной работы является то, что при переходе к описанию зон 3 и 4 (рис.1.17), автор подробно анализирует гидрогеологические условия всех водоносных комплексов района углекислых минеральных вод с построением серии гидрогеохимических карт и разрезов (рис.1.4-1.9 и 1.13-1.16). Автором собран и проанализирован огромный материал по изучаемым месторождениям. Здесь он делает правильный вывод о том, что основной «ресурсной базой полиминеральных вод являются пресные инфильтрационные воды области питания водоносных горизонтов, которые рассоляют засоленные солями морского генезиса горные породы титон-валанжина, верхнего мела и эльбурга по тектоническим нарушениям восходящим потоком подземных вод. Вода движется по трещинам, а засоляется хлоридными солями из блоков диффузионным путем. В зависимости от водопроницаемости и скорости фильтрации в трещинных системах титонско-валанжинского горизонта, верхнего мела и эльбурга формируются полиминеральные воды с различной минерализацией, например минеральные воды Ессентуки-4 и Ессентуки-17, отличающиеся друг от друга только минерализацией» (с.43).

При этом автор справедливо отмечает что «минералогический состав водовмещающих горных пород, прежде всего карбонаты кальция и магния, глины с натриевым обменным комплексом, обеспечивает минеральные воды водоносного горизонта содой (NaHCO_3), как продукта углекислотного выщелачивания (нейтрализации угольной кислоты) карбонатов и глин (с.45). Вследствие промыва водоносного горизонта метиогенными водами из области питания, при постоянной интенсивности процессов углекислотного выщелачивания породообразующих карбонатов, концентрация хлоридов в поровых водах падает» (там же).

Прекрасно. Вот бы и показать какие же генетические типы вод развиты в разрезе. Но, тут же забывая о своем этом заключении, далее он пишет совсем другое: «Юрский водоносный горизонт содержит высокоминерализованные, углекислые, хлоридные натриевые минеральные воды (рассолы с минерализацией 60г/л (скв.4-РГ(76) и 41г/л (скв.2-РГ(45)) с высокой концентрацией соды (NaHCO_3) до 12.4 г/л, как результат нейтрализации кислых газов (HCl , CO_2 , SO_2 , H_2S) из магматического очага водовмещающими карбонатами (стиль автора). Горизонт опресняется потоком пресной сверхкритической ($T > 374^\circ \text{C}$) и субкритической ($T < 374^\circ \text{C}$) воды гидрокарбонатного натриевого химического состава из кристаллического фундамента как продукта углекислотного выщелачивания метаморфических и интрузивных водовмещающих горных пород. Гидрокарбонатная натриевая субкритическая вода по мере фильтрации по зонам разрывных нарушений через юрские отложения диффузионным путем обогащается солями морского генезиса, в основном хлоридами» (с.53). В этой фразе масса противоречий. Во-первых, это в корне противоречий приведенному выводу. Во-вторых, ни тот, ни другой вывод никак не доказываются, а просто декларируются. В-третьих, генезис содовых вод действительно вызывает споры, но никто никогда их не связывал с магматизмом, поскольку они развиты практически во всех артезианских бассейнах и многие грунтовые воды также являются содовыми, т.е. они никак не связаны с районами магматической деятельности. В-четвертых, в этой же фразе содовые воды связываются с воздействием кислых газов, но и тут же с субкритической водой «из кристаллического фундамента как продукта углекислого выщелачивания метаморфических и интрузивных водовмещающих горных пород». Так чему же верить? В-пятых, эта же субкритическая вода обогащена солями морского генезиса. Это где на глубине 12-15 км имеются морские соли? А если это в юрских или меловых отложениях, то здесь нет субкритической воды. И шестое, о чем мы уже говорили, наличие пресного потока с глубин ничем недоказано. Тем более не доказаны его объемы, чтобы говорить о масштабном разбавлении морских вод, а также о создании аномальных явлений.

Не могу в этой связи не сказать, что В.Ю. Абрамов полностью игнорирует процессы взаимодействия воды с алюмосиликатами, роль которых огромна и мировая наука как раз этой проблемой занимается активно. Достаточно сказать, что очередной 15^{ый} международный симпозиум по этой проблеме будет проходить в Португалии в 2016 г. Да какое уж там взаимодействие, если в работе не приводится ни одного химического анализа изучаемых вод.

Подводя итог обсуждению первого защищаемого положения, можно заключить, что в принципе развиваемый автором диссертации подход к формированию углекислых минеральных вод имел бы право на существование, если бы были хотя бы какие-то доказательства в пользу защищаемой точки зрения. Например, данные по изотопам воды, характеру термодинамических равновесий, балансу элементов из разных источников и т.д. Без этого выводы этого раздела работы являются не убедительными, не имеющими основания для существования.

Второе защищаемое положение посвящено принципиально иной научной проблеме, не имеющей никакого отношения к углекислым водам – криогенной гидрогеохимической зональности. Оно формулируется так.

Изменение химического состава подземных вод при отрицательных температурах (T – менее 0°C) происходит ступенчато, в соответствии с эвтектическими точками индивидуальных растворенных в воде солей. При понижении температуры подземных вод ниже 0°C в эвтектических точках происходит совместная кристаллизация льда и кристаллогидратов солей, а жидкая фаза обогащается солями с низкими эвтектиками, что приводит к последовательной смене гидрохимических типов вод и льдов (криогидрогеохимической зональности): гидрокарбонатные воды (лед) → сульфатные воды (лед) → хлоридные воды (лед) → (возможно, при T – менее минус 55°C) бромидные воды.

Для доказательства второго защищаемого положения В.Ю. Абрамов исследует гидрогеологические и гидрогеохимические условия района кимберлитовой трубки Удачная (Далдыно - Алакитский район Западной Якутии), района золото-сульфидного месторождения Дегдекан, формирования криогенных ультрапресных вод Среднего Амура и некоторых других. Но проблема в том, что автор описывает межмерзлотные (иногда, имеющие отрицательную температуру – криопэги) и подмерзлотные воды, т.е. обычные жидкие воды, особенно не утруждая себя доказательствами принадлежности их к процессам криогенеза. Второй существенный недостаток работы в том, что не приводятся конкретные химические анализы вод.

Так, при описании состава вод трубки Удачная не приведено ни одного анализа, ни обычной воды, ни криопэгов, ни льда. Автор просто говорит, что подмерзлотные воды залегают в верхнекембрийском и среднекембрийском водоносных комплексов. О составе вод первого комплекса сказано, что «представлены хлоридными кальциевыми рассолами с минерализацией от 35 до 310 г/л. При этом в рассолах, непосредственно залегающих под ММП, минерализация не превышает 50-60 г/л, а катионный состав представлен в основном натрием, кальцием и магнием примерно в равных пропорциях.

Ниже залегают рассолы преимущественно кальциевого состава, минерализация которых нарастает с глубиной» (с.88).

Вот и все. А о водах более нижнего комплекса и этого не сказано. Какая связь этих вод с процессами криогенеза не ясно. Ведь такие воды развиты на Сибирской платформе практически повсеместно, включая и бассейны, где нет мерзлоты: южные районы Ангаро-Ленского, Тунгусского и др. бассейнов. Поэтому вывод автора о том, «что промерзание в четвертичный период геологического разреза ДАР привело к криогенной метаморфизации соленых и солоноватых подземных вод до стадии образования хлоридных кальциевых рассолов вымораживания, опреснило до глубины 300 м гидрогеологический разрез района, вследствие образования обессоленного льда вследствие гравитационного оттока вниз рассолов вымораживания» (с.91), на наш взгляд, совершенно не доказан.

Никакой ясности не вносят и слишком короткие сведения о составе льдов. При этом ни одного анализа льда не приведено. Вот что пишет автор (это же повторено и в автореферате): «В верхней части разреза находятся пресные и солоноватые льды с минерализацией до 3 г/л. Их фазовое состояние было оценено по специально разработанной автором методике. Минерализация льдов увеличивается с глубиной, в пределах 300-метровой зоны криогенно опресненных льдистых горных пород от 0,3 до 3 г/л, состав их изменяется от гидрокарбонатного кальциевого до сульфатного натриевого. При этом наблюдается следующая зональность вторичного минералообразования (сверху-вниз): зона вторичного низкомagneзиального кальцита → гипса-целестина → мирабилита → криогалита. Почти все бромидные и хлоридные соли из льдистой зоны в результате её промерзания были вытеснены в зону криопэггов. Так была сформирована криогенная гидрогеохимическая зональность подземных вод ДАР» (с.92). Вот и все о льдах. Да и весь раздел по гидрогеологии написан всего на 6,5 стр., включая 3 рисунка. Никаких сведений ни о воде, ни об одном криогенном минерале не приводится.

В этой ситуации можно было бы надеяться на раздел работы 2.3, который посвящен формированию «уникальной криогенной гидрогеохимической зональности золото-сульфидсодержащего месторождения Дегдекан (бассейн Колымы)». Но и в этом случае все ограничивается декларацией о том, что в районе « в толще мерзлых льдистых, засоленных кристаллогидратами сульфатов железа, натрия и кальция горных пород отмечаются низкотемпературные межмерзлотные высокоминерализованные (до 218 г/л) сульфатные магниевые подземные воды (криопэги), равновесные со льдом ММП при температуре горных пород минус 3°С» (с.94). И далее: «Межмерзлотные

рассолы представляют собой сульфатные магниевые воды с минерализацией 74-218 г/л, с кислой реакцией среды (рН 2.8-2.9). Формирование такого химического состава подземных вод, происходило вследствие процесса окисления сульфидсодержащих пород с последующим длительным криогенным концентрированием хорошо растворимого сульфата магния почти до эвтектической концентрации 230г/л (табл. 2.3) (с.94). Но в этой таблице приведено только 6 анализов состава микрокомпонентов в меж-и подмерзлотных водах (где и какие из них не ясно). В таблице нет макрокомпонентов, включая Mg, нет значений рН, солености и т.д. В итоге не ясно, где же развиты SO₄-Mg воды, почему они SO₄-Mg, а не SO₄-Fe или SO₄-Na и т.д. Нет также никаких данных о многочисленных сульфатных минералах, имеющих, якобы, в разрезе: ни один минерал не описан! Поэтому вывод автора о том, что «При промерзании гидрогеологической структуры месторождения Дегдекан её исходная гидрохимическая зональность изменилась. В верхней части до 250 метров сформировалась зона пресных льдов, обогащенных криоэвтектиками – низкомагнезиальным кальцитом, гипсом, мирабилитом, содой, сульфатными железа, при этом соли по разрезу распределяются как в хроматографической колонке сверху вниз. Ниже зоны льдистых горных пород сформировалась зона криопэггов. Их минерализация и химический состав зависит от температуры на фронте промерзания, откуда наблюдается гравитационный отток крепких рассолов» (с.96) Не более, чем очередная декларация и в данном случае раздел написан только на 2,5 страницах, не включая рисунок и таблицу.

Наконец раздел работы 2.4. «Формирование криогенных ультрапресных, деминерализованных, обессоленных подземных вод Среднего Приамурья» на наш взгляд никакого отношения к криогенезу не имеет. И вот почему. Наконец, в этом разделе имеются, хотя и не конкретные, но обобщенные (min, max, среднее) данные по составу вод, к сожалению, без указания количества анализов. По этим данным автор делает вывод о наличии в эксплуатационном горизонте внутрисезонных изменений химического состава вод (с.97). Но, во-первых, в этом нет ничего удивительного, поскольку сезонные колебания состава грунтовых вод происходят повсюду и не только под влиянием криогенных факторов. Во-вторых, важно каковы масштабы этих изменений. Автор утверждает, что в зимний период (февраль-март 2012 г.) подземные воды на всей площади «представлены деминерализованными подземными водами» (стиль автора, с.101). Но данные, которые приведены в диссертации, мною суммированы в прилагаемой таблице, говорят совершенно о другом.

**Средние данные по составу подземных вод эксплуатационного горизонта,
мг/л**

Показатели	Осень, 2011 г.	Зима, 2012 г.
pH	7,16	7,17
Жесткость, ОЖ	0,51	0,62
HCO ₃ ⁻	28,53	Данных нет
Cl	5,57	6,09
SO ₄	2,86	2,73
NO ₃	2,42	0,90
NO ₂	0,018	0,005
Окисляемость	1,76	4,44
Na	16,42	Данных нет
K	0,94	-«-
Ca	4,68	-«-
Mg	2,43	-«-
NH ₄	0,41	0,08
Общая минерализация	98,11	Данных нет
Сухой остаток	163,8	<1

Что же мы видим? Содержания Cl и SO₄ в водах осенью и зимой совпадают, значения pH одинаковы, окисляемость и жесткость зимой выше. Данные по катионам и общей минерализации в зимний период отсутствуют. Но судя по жесткости воды и значению pH, их содержания близки летним. И вдруг такие расхождения значений сухого остатка. Но это же абсурд: если только Cl и SO₄ должны дать почти 10 мг/л, то, как это его значения могут быть <1? Абсурд и в другом: в осенний период сухой остаток в 1,7 раза больше общей минерализации, но в пресных водах он всегда меньше, потому что половина HCO₃ при садке кальцита улетучивается в форме CO₂. Так где же истина? В анализах явно имеют место ошибки, их никто не проверял!

Отсюда возникает вопрос: есть ли на самом деле деминерализация воды? По приведенным данным ее нет. В.Ю. Абрамов оперирует тем, что воды верховодки незначительно более минерализованы, чем грунтовые. Но это естественно: если есть верховодка, значит, есть и подстилающий плохо проницаемый горизонт. В этом случае вода более длительное время находится в породах и ее соленость незначительно растет, формируется глеевая геохимическая обстановка, растут содержания Fe, Mn и др. элементов, меняется pH и т.д. Воды же эксплуатационного горизонта, залегающего на гранитах, преимущественно питаются на участках выхода их на дневную поверхность и залегания на небольших глубинах. Если верить автору диссертации, то деминерализация вод должна быть всюду, где имеется сезонное промерзание. Но нигде таких явлений нет; по крайней мере ни один исследователь этого явления не заметил.

Пресные и ультрапресные грунтовые воды в мире развиты исключительно широко, включая и дальний восток. Автору следовало бы знать, т.к. это общеизвестный факт, который изложен во всех учебниках, в том числе в учебнике В.А. Кирюхина, А.И. Короткова, С.Л. Шварцева «Гидрогеохимия». Но особенно подробно это показано в нашей книге «Гидрогеохимия зоны гипергенеза», выдержавшей 2 издания. Там показано, что все дело в водообмене: чем выше водообмен, тем ниже соленость воды. Этот же принцип обоснован и в 6-томной монографии «Основы гидрогеологии», изданной под редакцией Е.В. Пиннекера, в книге С.Р. Крайнова с соавторами «Геохимия подземных вод» и многих, многих других.

Автор же диссертации ни на одну из этих работ не ссылается, не использует он и работы регионального характера, например, В.В. Кулакова, А.И. Труфанова, В.М. Степанова, А.Т. Сорокиной и т.д. Нет данных по (количеству атмосферных осадков, подземному стоку, условиям питания и разгрузки вод. Все это и приводит к таким «сенсационным» выводам, которые, однако, не имеет никаких оснований.

Завершая второй раздел работы, можно заключить, что защищаемое положение имеет право на существование, но оно не обосновано никакими гидрогеологическими данными. Это положение, как и первое, основано на чисто физико-химических данных о зависимости растворения солей от температуры и эвтектических концентрациях элементов в водно-солевых системах, но в работе не приводятся никакие данные, подтверждающие ведущую роль этого фактора.

Третье защищаемое положение сформулировано следующим образом: Совместное присутствие в подземных водах зоны гипергенеза окислителей благородных металлов и лигандов их комплексных соединений приводит, последовательно, к:

- 1) окислению и растворению (образование комплексных соединений с лигандами) самородных форм Au, Pt, Os, Ir;
- 2) миграции комплексных соединений Au, Pt, Os, Ir с подземными водами с образованием ореолов рассеяния;
- 3) отложению при разгрузке подземных вод на восстановительных геохимических барьерах в руслах поверхностных водотоков самородных форм Au, Pt, Os, Ir;
- 4) формированию водородной составляющей аллювиальных россыпей Au, Pt, Os, Ir.

Во-первых, непонятно и автор это не объясняет, почему выбраны именно самородные формы благородных металлов? Куда проще было бы взять элементы с переменной валентностью Fe, Mn, S, Mo, V, U, Se и т.д. Но это дело автора. Важнее второе: он выбрал особый вариант экстремальных окислительно - восстановительных и

термодинамических условий: совместное присутствие в подземных водах окислителей благородных металлов и лигандов комплексных соединений, приводящих к растворению, миграции и отложению в зоне гипергенеза золота и элементов группы платины (Pt, Os, Ir) и решает он эту задачу на примере месторождений золота и платиноидов среднего и нижнего Приамурья. Следовательно, по задумкам автора нужна особая экстремальная среда. А что же мы реально видим: опять же автор наступает на собственные грабли и не приводит ни одного анализа этой самой экстремальной среды. Если надкритическое состояние воды автор по понятным причинам не мог изучить, то в этом случае это сделать, возможно, и необходимо. Но этого не случилось.

Автор еще в молодые годы занимался разработкой гидрогеохимического метода поисков золоторудных месторождений. Вот он и приводит содержания в водах Au и редко Pt, Os, и Ir, совершенно забыв об этой самой «особой экстремальной среде», о которой нам неизвестно ничего: ни минерализации воды, ни pH, ни Eh, ни содержания органического вещества, ни его тип, ни концентрации O₂, CO₂, SO₄ Cl, как и возможных комплексообразователей.

Соответственно мы не знаем ни состав окислителей, ни состав лигандов, т.е. комплексообразователей, ни их количества. Не приводится ни одна константа возможных соединений благородных металлов ни с одним лигандом. На стр. 135 и 136 мельком сказано, что фоновые воды характеризуются значениями Eh 300-400 мв, а pH 6,5-8,2, а воды массивов ультраосновных пород отличаются значениями pH до 10, а Eh до 500 мв. Но в это верится с трудом, потому что такие значения – это не фон, а редкое исключение. Соответственно так и неизвестно читателю, чем же характеризуется «особая экстремальная среда»?

Нет данных о геохимической среде, лигандах, - нет и форм миграции благородных металлов. В табл. 3.2 приводятся 8 анализов по формам миграции Au в поверхностных водах месторождения Многовершинное. Но, во-первых, приведены данные только для 3^х форм: 1) взвешенной; 2) коллоидной и 3) ионно-молекулярной. И нет никаких данных об органо - минеральной форме, которая якобы является определяющей в миграции и осаждении Au. Во-вторых, не приводятся методы определения этих форм. В-третьих, в этой таблице нет никаких сведений о водной среде, что делает эти данные бесполезными.

Из всего сказанного вытекает вывод о том, что третье защищаемое положение не подтверждено никакими данными и его нельзя считать доказанным.

Подводя итог анализу всей диссертационной работы В.Ю. Абрамова, невозможно сказать какую научную проблему он решил. Фактически он поставил своей задачей решение 3^x никак несвязанных между собой проблем: 1) выявить закономерности формирования термодинамического состава углекислых минеральных вод, находящихся в экстремальных сверхкритических термодинамических условиях; 2) изучить закономерности формирования химического состава подземных вод, имеющих отрицательные температуры (T - менее 0°C) и 3) исследовать закономерности формирования химического состава подземных вод в экстремальных окислительно-восстановительных термодинамических условиях - совместное присутствие в подземных водах окислителей и анионов-лигандов комплексных соединений, приводящих к миграции и отложению в зоне гипергенеза золота и элементов группы платины (Pt, Os, Ir).

Но автор ни в одной из 3^x поставленных задач не изучал воды, находящиеся в экстремальных сверхкритических термодинамических условиях. В первом случае объектом исследования были углекислые воды Ессентукского и Нагутского месторождений Кавказа, температура которых не превышает 100°C . О каком надкритическом состоянии воды идет речь? В. Ю Абрамов оперирует тем, что в надкритическом состоянии здесь находится CO_2 . Но с этим трудно согласиться, поскольку CO_2 находится в растворенном состоянии, а это особое состояние, определяемое структурой воды, что автор не изучал. Поэтому я не могу признать доказанным заключительные выводы работы, в частности первый, в котором утверждается, что «Сверхкритические флюиды (ск-флюиды) H_2O , CO_2 , H_2S , H_3As , HCl , гомологи CH_4 магматического и термометаморфического генезиса играют основную роль в формировании термогазохимического состава минеральных углекислых вод в областях развития современного (четвертичного) вулканизма» (с.189). Соответственно не могу согласиться и с другими выводами этой части работы, хотя бы потому, что изучаемые В.Ю. Абрамовым воды являются по генезису смешанными инфильтрационными и седиментационными, что признает и сам автор. Но он не удосужился показать, что имеющийся гидрогеохимический материал объясняет то-то и то-то, но не объясняет без влияния магматизма такие-то факты. К сожалению, поставив задачу выявления закономерностей формирования состава (не ресурсов!) углекислых минеральных вод, автор не рассмотрел существующие представления об их формировании, включая содовые, седиментационные, инфильтрационные и др. воды. Да и как это можно сделать, если в работе нет ни одного анализа химического состава изучаемых им вод!? Это что? Новые подходы к решению научных проблем?

Второй объект исследований - воды многолетнемерзлых горных пород – находится на небольшой глубине, у самой поверхности земли. Но поставив задачу изучения воды при $T < 0^{\circ}\text{C}$ автор не приводит ни одного анализа криопэггов, льда, или физически связанной воды. В этом случае, как и в первой главе, произошла подмена объекта исследований; задачу ставим одну, а реально изучаем другой объект, где таких вод нет, а защищаем третье. Думаю, что такой подход не может быть одобрен.

Третий объект работы, как уже говорилось, - воды, химический состав которых формируется в особых экстремальных окислительно-восстановительных условиях в присутствии окислителей и анионов – лигандов. Но эта задача не решена по той простой причине, что выбранная среда не соответствует поставленной задаче, по крайней мере, это абсолютно не доказано, т.к. не приводится ни один анализ воды. Поэтому ни окислители, ни анионы-лиганды не изучались и не известны. Как в таких условиях автор собирался решать поставленную задачу – абсолютно неясно.

Все защищаемые положения, правильные по сути, сформулированы на известных в физико-химии положениях о наличии критических точек для всех веществ, переходящих в сверхкритическое состояние или в твердую фазу в водных растворах при достижении эвтектических концентраций и соответствующей температуры. Эти положения известны и их можно сформулировать, не исследуя никакой гидрогеологический объект. Задача же гидрогеологической науки состоит в том, чтобы установить закономерности изменения состава подземных вод в конкретной гидрогеологической ситуации, обусловленные многими факторами, включая и фазовое состояние воды, если оно имеет место в какой-то конкретной обстановке. Так вот такой анализ формирования состава вод под действием многих факторов применительно к экстремальным термодинамическим ситуациям у автора ни к одному из выбранных им объектов изучения не получился. Поэтому считаю, что ни одна из поставленных им научных задач не решена, а защищаемые положения не вытекают из обсуждаемых в работе гидрогеологических проблем.

Исходя из сказанного, считаю, что представленная к защите диссертационная работа на тему: «Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях» не отвечает современному уровню знаний и не соответствует требованиям п.9 абз. 1 «Положения о присуждении учёных степеней», предъявляемым ВАК к докторским диссертациям. Автор диссертации **Владимир Юрьевич Абрамов** не заслуживает присвоения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.07. Гидрогеология.

Автореферат диссертации по своему содержанию соответствует диссертации за исключением того, что рис.7 в автореферате отсутствует в самой работе. Многие вопросы, изложенные в диссертации опубликованы, но работ, описывающих экстремальные термодинамические условия исследуемых гидрогеологических объектов недостаточно.

Официальный оппонент,
доктор геолого-минералогических наук,
профессор, Лауреат Государственной премии СССР,
гнс ФГБУН Томского филиала
Института нефтегазовой геологии и геофизики
им. А.А. Трофимука СО РАН
Степан Львович Шварцев
634055, г.Томск, пр. Академический д.4,
Тел., факс: (3822) 492-163
E-mail: tomsk@ipgg.sbras.ru



Подпись С.Л. Шварцева удостоверяю.

Ученый секретарь

/ Шварцев С.Л. /

/Манылова Л.С./