

ОТЗЫВ

официального оппонента – Тищенко Павла Яковлевича на диссертационную работу Гуровой Юлии Сергеевны «Особенности формирования окислительно-восстановительных условий на границе вода-донные отложения в прибрежных районах Российского сектора Азово-Черноморского бассейна», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата географических наук по специальности 1.6.17. Океанология

1. Актуальность работы

Важнейшим энергетическим процессом в океане является аккумуляция солнечной энергии через образование (фотосинтез) органического вещества (ОВ) с одной стороны, и кислорода – с другой стороны, т.е. создает донора электронов – ОВ и акцептора электронов – кислород. Именно этот процесс, во-первых, образует энергетическую основу питания морских организмов, а во-вторых, формирует бесконечное многообразие окислительно-восстановительных условий в открытом и прибрежном океане. Для шельфовых вод 80-90% биомассы ОВ автохтонного и/или аллохтонного происхождения достигает дна и обогащает собой донные отложения (Emerson S., Hedges J. *Sediment Diagenesis and Benthic Flux. Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2006. V. 6. P. 293-319). Окислительно-восстановительные условия шельфовых вод и донных отложений Российского сектора Черного моря являются предметом исследования данной диссертационной работы.

Необходимость в изучении окислительно-восстановительных условий прибрежных экосистем Черного моря обоснована во “Введении” диссертационной работы. В этом разделе показано, что прибрежные акватории подвергаются наиболее сильным гидродинамическим и биогеохимическим изменениям благодаря как природным факторам, связанным с общими климатическими изменениями, так и интенсификацией антропогенного воздействия на шельф Черного моря. Автор работы отмечает, что ограниченная динамика вод, интенсификация поступления биогенных веществ и ОВ с ливневыми и канализационными стоками приводит к “заиливанию донных отложений, накоплению в них органического углерода, развитию дефицита кислорода в донных отложениях и придонном слое вод.” Этот взгляд я полностью разделяю, тем более, что он подкреплен фактическими исследованиями для Каркинитского, Феодосийского, Таманского заливов и Севастопольской бухты, которые были проведены до настоящей диссертационной работы. Продолжение этих работ я считаю актуальным, тем более, что в диссертации делается акцент на границе раздела вода – донные отложения, где происходит накопление ОВ и, как правило, смена аэробного функционирования экосистемы на анаэробное, в результате “...происходит угнетение дыхательной деятельности бентосных организмов и снижение их видового разнообразия...”.

Все это в полной мере определяет актуальность и научную ценность диссертационной работы Гуровой Ю.С., которая направлена на анализ

современных окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения на шельфе Российского сектора Черного моря, полученных с использованием натуральных данных и результатов численных расчетов.

Диссертантом сформулирована **цель исследования** - выявление особенностей развития окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения в прибрежных районах Российского сектора Азово-Черноморского бассейна с использованием натуральных данных и результатов численного моделирования.

Для выполнения поставленной цели автором были решены следующие **задачи**:

1. получить новые экспериментальные данные о качественном и количественном химическом составе поровых вод донных отложений (распределение кислорода, сероводорода, окисленных и восстановленных форм железа и марганца) и геохимических характеристиках донных отложений (гранулометрический состав, содержание органического углерода);

2. определить величину потока кислорода на поверхности и в верхнем слое донных отложений;

3. выделить особенности пространственной изменчивости изучаемых характеристик поровых вод и донных отложений исследуемых акваторий;

4. оценить влияние геохимических характеристик на формирование окислительно-восстановительных условий и поток кислорода в поверхностном слое донных отложений;

5. выполнить анализ изменчивости характеристик химического состава придонных и поровых вод Севастопольской бухты при изменении условий среды с использованием модели BROM, оценить динамику окислительно-восстановительных условий в донных отложениях с использованием данных натуральных наблюдений и численных расчетов.

2. Достоверность результатов исследования и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность полученных Гуровой Ю.С. результатов и сделанных ею выводов базируется на комплексном применении современных методов экспериментальных исследований – полярографический метод анализа поровой воды, метод Винклера и другие общепринятые методики анализа твердой фазы донных отложений и системы отбора проб. Модельные расчеты были получены с помощью одномерной бентосной-пелагической модели BROM, которая проверена в работах российских и зарубежных авторов. Представленные в диссертации результаты основаны на большом количестве экспедиционных данных. Поэтому надежность полученных результатов не вызывает сомнений.

3. Научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования

В содержании диссертационной работы можно выделить следующие позиции, отражающие новизну полученных в исследовании результатов.

Используя полярографический метод, для прибрежных районов Российского сектора Черноморского бассейна автор получил пространственное

распределение концентраций кислорода, Mn(II), Fe(II), Fe(III), H₂S в поровых водах верхнего слоя донных отложений.

Для исследованного района получено распределение геохимических характеристик, которое включает гранулометрический состав, пористость, содержание органического углерода.

Установлено, что формирование окислительно-восстановительных условий на границе раздела вода – донные отложения зависит от следующих параметров среды: скорости течения, глубины бассейна, рельефа дна, содержания кислорода в придонном слое, гранулометрического состава донных отложений, их пористости, содержания органического углерода.

Для исследуемых прибрежных районов выявлены зависимости между вертикальным распределением органического углерода в донных отложениях и концентрациями сероводорода в поровых водах. С глубиной колонки возрастает содержание органического углерода и концентрация сероводорода.

Для бухт Севастопольского региона получена линейная корреляция между содержанием кислорода и долей крупно- и среднезернистой фракций в донных отложениях. При формировании аэробных условий (Южный берег Крыма, северо-восточный район) главным фактором, определяющим окислительно-восстановительные условия, является динамика вод. Главными факторами, определяющими формирование анаэробных условий (Каркинитский и Феодосийский заливы) на границе вода – донные отложения, являются преобладание мелкозернистой фракции в отложениях и интенсивное накопление органического углерода при слабой динамике вод.

Рассчитаны и проанализированы потоки кислорода из воды в верхний слой донных отложений. Подтверждена зависимость потоков кислорода от содержания органического углерода и доли крупно- и среднезернистой фракции в отложениях. На основе модельных расчетов для Севастопольской бухты получена оценка воздействия потока ОВ на окислительно-восстановительные условия в придонном слое вод и донных отложениях.

Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы при оценке рекреационной и социально-экономической политики прибрежных акваторий.

4. Личный вклад автора в работу

При непосредственном участии автора проводились полевые работы и морские экспедиции. Автор участвовал в отборе проб воды, донных отложений и их анализе. Результаты, изложенные в диссертации, получены автором самостоятельно или на равных правах с соавторами. Все расчеты, оценки, интерпретация результатов сделаны либо самостоятельно, либо при непосредственном участии автора (совместно с научным руководителем).

5. Оценка содержания диссертации

Диссертация Гуровой Ю.С. состоит из введения, пяти разделов (глав), заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложения.

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационного исследования; формулируются цель, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; представляются основные положения, выносимые на защиту; описывается личный вклад автора; отмечается апробация работы на 10 научных конференциях, 15 научных публикаций.

В **разделе 1** автор, в *подразделе 1.1*, опираясь на литературные источники, дает характеристику морским донным отложениям как гетерогенной системе, состоящей из твердой и жидкой фаз. Отмечено, что твердая фаза донных отложений представлена минеральным веществом и ОВ, а жидкая фаза – по сути, морская вода (поровая вода), пропитывающая пористую твердую фазу. Химический состав поровой воды отличается от морской воды в результате биогеохимических процессов внутри донных отложений. В *подразделе 1.2* отмечается, что наиболее важный процесс – смена окислительно-восстановительных условий на границе раздела вода – донные отложения. Изменения на этой границе приводят к формированию градиентов концентраций и потокам растворенных веществ между придонной водой и донными отложениями. В *подразделе 1.3* выделены прямые и косвенные факторы, определяющие формирование окислительно-восстановительных условий в донных отложениях. К прямым факторам автор относит содержание кислорода в придонном слое вод, а в донных отложениях – гранулометрический состав, пористость, содержание органического углерода. К косвенным факторам относится динамика вод, глубина бассейна и рельеф дна.

В **разделе 2** автором дается описание физико-географических характеристик исследуемых районов. В *подразделе 2.1* дана характеристика прибрежных районов Российского сектора Азово-Черноморского бассейна (Северо-западный район, Южный берег Крыма и Феодосийский залив, Керченский пролив и предпроливье, Северо-восточный район), которая включает описание гидродинамического режима, тип донных отложений, содержание органического углерода в донных отложениях, интенсивность и характер антропогенного воздействия. В *подразделе 2.2* дается общая характеристика бухт Севастопольского региона (бухты – Севастопольская, Круглая, Камышовая, Казачья, Балаклавская). Отмечено, что они подвержены значительной антропогенной нагрузке. Во всех бухтах ограничен водообмен. На основе анализа литературного обзора автор приходит к выводу, что геохимические характеристики донных отложений выполнены фрагментарно. Очевидно, возникает необходимость в более полных исследованиях.

В **разделе 3** автором приведены сведения о методах исследования придонного слоя вод, донных отложений и поровых вод. Отбор проб воды и грунта осуществлялся стандартными методами (*подраздел 3.1*). В *подразделе 3.2* автор отмечает, что концентрацию кислорода в морской воде определяли по методу Винклера, а степень насыщенности воды кислородом рассчитывали с использованием уравнения (Weiss, 1970). В *подразделе 3.3* излагается полярнографическая методика измерения концентраций O_2 , H_2S , $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Fe(III)$, FeS в поровой воде. Этот метод является чрезвычайно важным и интересным, поскольку дает информацию о химической микроструктуре донных отложений и о восстановленных формах донных отложений. В

подразделе 3.4 дается описание методик измерения геохимических характеристик донных отложений – гранулометрический анализ, содержание органического углерода и влажность. Приведены схемы расчета пористости из данных влажности и плотности осадков. В *подразделе 3.5* дана схема расчетов молекулярных потоков кислорода в верхнем слое донных отложений. Автором в *подразделе 3.6* дается описание бентосно–пелагической модели Bottom RedOx Model (BROM) (Yakushev et al., 2017), с помощью которой изучалась динамика окислительно-восстановительных условий в толще вод и верхнем слое донных отложений в бухте Южной при разной интенсивности антропогенной нагрузки.

В **разделе 4** соискателем рассмотрены основные особенности геохимического состава донных отложений и химического состава поровых вод прибрежных районов Азово-Черноморского бассейна и бухт Севастопольского региона. Автором работы установлено, что основными компонентами поровых вод Северо-западного района являются различные формы железа и марганца; ЮБК – кислород (в верхнем слое донных отложений) и восстановленные формы железа и серы (в более глубоких слоях); в районе Керченского пролива – восстановленные формы железа и серы; Северо-восточного района – различные формы железа и сероводород. Химический состав поровых вод бухт Севастопольского региона характеризуется высоким содержанием железа и сероводорода. Установлено, что максимальные концентрации сероводорода в поровых водах донных отложений характерны для районов с низкой динамикой вод, доминированием мелкодисперсной фракции (до 97%) и высоким содержанием органического углерода (>2% сух. масс.). В качестве основных факторов, определяющих окислительно-восстановительные условия в донных отложениях, автор работы выделяет гидрологические (динамика вод), геоморфологические (глубина бассейна и рельеф дна), гидрохимические (содержание кислорода в придонном слое вод) и геохимические (гранулометрический состав, содержание C_{org}). В работе показано, что субкислородные и анаэробные условия развиваются в поверхностном слое донных отложений в прибрежных районах в условиях ограниченного водообмена и под сильным антропогенным воздействием. Именно такие условия автором были обнаружены в Северо-западном районе, в Феодосийском заливе и Керченском предпроливье со стороны Азовского моря. На открытом побережье Крыма активная динамика вод обеспечивала высокие концентрации кислорода в водной толще и его проникновение в верхний слой донных отложений, за исключением мест с антропогенной нагрузкой.

В работе установлено, что между C_{org} и H_2S получена высокая степень корреляции. Высокие концентрации сероводорода в поровых водах отмечены для Каркинитского залива (163 мкМ), Феодосийского залива (270 мкМ), максимальная концентрация обнаружена в центральной части Таманского залива (1123 мкМ).

Для бухт Севастопольского региона была получена линейная зависимость ($r=0.81$) между концентрацией кислорода в поровой воде и долей крупно- и среднезернистой фракций (>0,1 мм). В работе также была получена линейная корреляция ($r=0,97$) между концентрацией H_2S и содержанием C_{org} в поверхностном слое (0–5 см) отложений.

Максимальные величины потока кислорода отмечены в Феодосийском заливе и на некоторых участках Южного берега Крыма. Установлена зависимость величины потока кислорода от содержания $C_{\text{орг}}$ и доли крупно- и среднезернистой фракции в отложениях. Соискатель считает, что фракционный состав отложений определяет поток кислорода, концентрацию и глубину его проникновения в донный осадок, а интенсивное поступление и накопление органического углерода приводит к изъятию кислорода и появлению сероводорода.

В разделе 5 на первом этапе (*Подраздел 5.1*) соискатель проверил биогеохимическую модель Bottom RedOx Model (BROM), используя сезонные гидрохимические и геохимические измерения ранее проведенные в бухте Южной. Для проверки модели использовались измеренные гидрохимические параметры для водной толщи – O_2 , Alk, pH, SiO_3 , NO_2+NO_3 , NH_4 , PO_4 , для поровой воды – Alk, pH, NO_2+NO_3 , O_2 , Fe(II), Mn(II), H_2S и $C_{\text{орг}}$ – для донных отложений, полученных в ходе экспедиций по Севастопольской бухте (бухта Южная) на НИС «Гидрограф 4» в 2017–2022 гг. (Приложение А). Показано, что модель BROM хорошо воспроизводит сезонный ход гидрохимических параметров. В *подразделе 5.2* автором представлены результаты моделирования для бухты Южной. Увеличение концентрации OB в два раза от текущих условий, приводит к накоплению OB и снижению концентрации кислорода до 12 мкМ, нарушению сезонного хода кислорода в придонном слое вод и развитию анаэробных условий в донных отложениях. Уменьшение поступления OB в два раза способствовало тому, что в течение всего года концентрация кислорода не опускалась ниже 142 мкМ в водной толще и в придонном слое вод сохранялись аэробные условия. При этом в поровых водах отмечены восстановленные формы железа и марганца, что указывает на развитие в них субкислородных условий.

Заканчивается диссертационная работа **заключением, списком сокращений и условных обозначений, списком литературы, Приложением А.**

В заключение хотелось бы отметить, что диссертация написана грамотным языком с привлечением научных терминов, необходимых литературных ссылок (всего 283 наименования). Автором выполнен большой объем исследований с привлечением как инструментальных методик, так и теоретических подходов. Однако, не всегда материал сравнивается с результатами, полученными ранее другими авторами, в первую очередь, это относится к потокам кислорода на границе раздела вода-дно. Большим плюсом в изложении материала является то, что каждая глава завершается самостоятельным выводом, а вся работа – общим итоговым заключением.

Автореферат и публикации автора достаточно полно отражают содержание рассматриваемой диссертации.

7. Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы в научных изданиях

По результатам исследований опубликовано 15 работ, включая 5 статей в журналах из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендуемых ВАК, 3 из них в изданиях, входящих в наукометрическую базу Scopus.

8. Замечания по диссертационной работе и

Принципиальных замечаний по работе нет. В тоже время, работа не лишена отдельных недостатков:

1. На стр. 27 есть утверждение: “Таким образом, изучение характеристик жидкой фазы осадка (поровых вод) позволяет изучить окислительно-восстановительные свойства донных отложений, содержание подвижных форм металлов, возможность их связывания и перехода в твердую форму осадков или водную толщу...”, с которым я не могу согласиться. Например, существует гетерогенная редо-окс система – MnO_x (тв.фаза)/ Mn^{2+} (вод.фаза), которая содержит окисленную форму в твердой фазе, а восстановленную форму в растворе (Писаревский и др., Система MnO_2/Mn^{+2} как потенциалопределяющая при контроле Eh пелагических глубоководных донных отложений// Докл.АН СССР, 1989. Т.306. №1. С.195-198.). Знания о концентрации Mn^{2+} не достаточны, чтобы судить об окислительно-восстановительных свойствах осадка.
2. На стр. 31 приведен рис 1.1. В подписи указано: “Основные компоненты, определяющие окислительно – восстановительные условия в донных отложениях [Yakushev, 2012, 2012a]”. Во-первых, сульфат-ион, как один из акцепторов электронов, отсутствует. Во-вторых, органическое вещество, как один из доноров электронов, отсутствует. В-третьих, непонятна последовательность ред-окс компонентов по оси абсцисс. В-четвертых, в указанных ссылках этого рисунка нет.
3. На стр. 33 напечатано предложение, содержащее две ошибки: “...на окислительно-восстановительные характеристики вод и донных отложений, а также на их кислотно-щелочной потенциал влияют наличие и концентрация растворенных газов (например, азота, кислорода, углекислого газа и сероводорода),...”. Во-первых, не существует “кислотно-щелочного потенциала”. Во-вторых, газ азот не оказывает никакого влияния на окислительно-восстановительные и кислотно-основные характеристики растворов.
4. На стр. 39, 42 в подписях к рис. 2.3 (стр. 39), рис. 2.5 (стр. 42) не указано, что означают красные и синие кружочки и что означает жирная изолиния. Также в подрисуночных подписях не отмечено, что на рисунках приведены характеристики течений для зимнего сезона.
5. На стр. 59. “Отбор проб морской воды из придонного горизонта осуществлялся с помощью батометра.”. Возникает вопрос: как осуществлялся отбор воды батометром с придонного горизонта 10 см (например, стр. 114)?

6. На стр. 59 в уравнении 3.1 есть опечатка: в знаменателе выражение – “ $\ln C$ ”, а надо – “ $\exp(C)$ ”.
7. На стр. 60 дана ссылка на работу [Алов и др., 2012], однако в списке литературы этой ссылки нет.
8. На стр. 62 следовало бы привести таблицу потенциалов полуволн; в таблице 2 необходимо указать размерность “интенсивности сигнала”.
9. На стр. 63 на рис. 3.1а приведены два пика “FeS”, в чем их различие для потенциала -0.9 и -1.15? В подрисуночных подписях следовало бы указать, что потенциал индикаторного электрода измерялся относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.
10. На стр. 68 дано неправильное объяснение параметра θ в уравнении 3.7 как “вязкость”. Этот параметр имеет смысл как “извилистость” – tortuosity и зависит от пористости осадка (Berner R.A. (1980) Early Diagenesis. A Theoretical Approach. Princeton, N.J.: Princeton University Press, 241p.).
11. В четвертой главе на некоторых рисунках вертикальных профилей концентраций компонентов поровой воды существуют разрывы в данных, либо полностью отсутствуют данные по содержанию металлов, сероводорода или сульфидов. Объяснения не даны. Только на стр. 101 я понял, что причина – отсутствие тока при развертке напряжения. Этому факту следовало бы дать развернутое объяснение.
12. В работе часто неправильно используется термин “насыщение” при описании концентраций кислорода, например на стр. 83: 1) “Несмотря на насыщение придонных вод кислородом (84% нас., 275 мкМ) в районе бухты Ласпи...”; 2) “...способствовала насыщению придонных вод кислородом (до 105% нас.)...”. В первом примере, концентрация кислорода в воде ниже уровня насыщения по отношению к его концентрации в воздухе, во втором случае – она выше. Термин “насыщение” в химической термодинамике имеет строгий смысл – две фазы находятся в химическом равновесии по отношению к рассматриваемому растворенному веществу, т.е. их химические потенциалы равны.
13. Замечание общего характера: Соискателем практически не рассматривается органический углерод автохтонного происхождения, исключением является Северо-восточный район. В действительности, для небольших глубин бассейна, например, в мелководных бухтах Севастопольского региона, глубина эвфотического слоя превышает глубину бассейна. В этом случае возможен фотосинтез на дне бассейна, т.е. органический углерод и кислород образуются непосредственно на дне (перифитон), либо у дна (макрофитобентос). Этот случай уместно было бы обсудить в диссертации.
14. Замечание общего характера: Потоки кислорода рассчитываются только на основе уравнения Фика. Однако, возможны два варианта

надмолекулярного переноса, т.е. не посредством молекулярной диффузии: 1) Биотурбация и биоиррегация могут быть важными вкладками в потоки растворенных веществ на границе раздела вода – дно. (например, Green M.A. et al. Bioturbation in shelf/slope sediments off Cape Hatteras, North Carolina: the use of ^{234}Th , Chl-a, and Br to evaluate rates of particle and solute transport. *Deep-Sea Res.*, II. 2002. V. 49, P.4627-4644.). 2) Прямая инъекция кислорода в донные отложения сосудистыми растениями, например zostерой (Borum J. et al., Oxygen movement in seagrasses. In A.W.D. Larkum, R. J. Orth, C. M. Duarte [eds.] *Seagrasses: Biology, ecology and conservation*. Springer, 2007, P. 255-270.). В бухте Казачьей zostера растет (Александров В.В. Макрофитобентос бухты Казачья (Черное море) в осенний период 2017 г. *Морской биологический журнал*, 2018, том 3, № 4, с. 3–13.). Обсуждение возможности потоков кислорода через границу раздела вода-дно этими двумя механизмами в диссертации было бы уместным.

Высказанные замечания не являются принципиальными (два последних являются пожеланием к будущим исследованиям) и не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение по диссертации

Диссертационная работа Гуровой Юлии Сергеевны «Особенности формирования окислительно-восстановительных условий на границе вода-донные отложения в прибрежных районах Российского сектора Азово-Черноморского бассейна» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные решения, имеющие существенное значение для развития страны, в частности мониторинга и оценки экологического состояния водных объектов прибрежного района в Российском секторе Азово-Черноморского бассейна. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы при разработке мер, направленных на оценку рекреационной и социально-экономической привлекательности прибрежных акваторий Крыма.

С учетом отмеченной актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация Гуровой Ю.С. является выполненной на высоком уровне работой и соответствует паспорту специальности 1.6.17. Океанология и полностью отвечает требованиям пунктов 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата географических наук по специальности 1.6.17. Океанология.

Официальный оппонент

главный научный сотрудник лаборатории гидрохимии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

