

№ 16165/29-203 от 11 ФЕВ 2025

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО директора федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Тихоокеанский
океанологический институт им. В.И.
Ильичева Дальневосточного отделения
Российской академии наук

академик РАН, Г.И. Долгих

" 11 " 02 2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Котельянец Екатерины Александровны "МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРИБРЕЖНЫХ АКВАТОРИЙ КРЫМА", представленной на соискание ученой степени кандидата географических наук по специальности 1.6.17 – “океанология”

На отзыв представлена диссертационная работа на 192 страницах текста, состоящая из введения, 4 глав (разделов), заключения, списка сокращений и условных обозначений, приложения, 20 таблиц, 43 рисунка, а также автореферат на 24 страницах. В списке литературы – 166 источника.

Название диссертации Котельянец Екатерины Александровны "Микроэлементы в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма" точно отвечает содержанию диссертации. В диссертации речь идет о микроэлементах, большинство из которых относятся к группе "тяжелых металлов". Автор диссертации, обсуждая название работы, справедливо выбрала термин "микроэлементы", поскольку не все исследуемые автором

металлы попадают под классификацию "тяжелые металлы", тем более существуют несколько таких классификаций, к тому же мышьяк – неметалл.

Во **Введении** диссертационной работы автор формулирует актуальность работы следующим образом: "**Актуальность работы** обусловлена тем, что донные отложения, как сложная многокомпонентная система, играют важную роль в формировании гидрохимического режима водных масс и в общем функционировании экосистем водоемов и водотоков, являясь индикатором экологического состояния водосборного бассейна." При этом указывается, что объектами исследования являются донные осадки пяти прибрежных акваторий – бухты Севастопольская, Казачья, Балаклавская, Феодосийский залив и Керченский пролив. С такой формулировкой актуальности выполненной диссертации мы согласны, несмотря на огромное количество работ по геохимии донных осадков Черного моря, которые были проведены в прошлом и о которых диссертантка прекрасно осведомлена. Актуальность этих исследований также обусловлена тем, что эти акватории являются прибрежными, поэтому они непрерывно подвергаются антропогенному воздействию, отсюда следует необходимость в непрерывных экологических наблюдениях. Данная диссертация, которая посвящена изучению содержания и накопления микроэлементов (As, Ti, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr, Mn, Fe) в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма восполняет отсутствие непрерывных экологических наблюдений, что также подчеркивает **актуальность** данной работы.

Во **введении** формулируется цель диссертационной работы следующим образом: "**Целью** диссертационной работы является анализ пространственного распределения и накопления микроэлементов в донных отложениях с учетом влияния их геохимических характеристик в прибрежных акваториях Крыма с различной интенсивностью водообмена с открытой частью моря." Диссертантка справедливо считает, что помимо антропогенного воздействия, на распределение тяжелых металлов в поверхностном слое донных отложений (0 – 5 см) оказывают влияние такие геохимические характеристики среды, как содержание органического углерода, неорганического углерода (CaCO_3) и гранулометрический состав. Эта цель успешно достигнута соискательницей путем решения нескольких научных задач, безусловно имеющих практическое значение. Одной из таких **задач** (первой в списке) является получение современных данных о содержании микроэлементов в донных отложениях прибрежных акваторий Крымского полуострова (бухты Севастопольского региона, Феодосийский залив, Керченский пролив).

При решении сформулированных задач "впервые получены данные о содержании и особенностях пространственного распределения и накопления микроэлементов в морских

донных отложениях прибрежных акваторий Крыма с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа.”

Также во **Введении** приведены положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость работы, связь с научными программами, личный вклад автора, степень достоверности проведенных результатов, публикации по теме диссертации и структура и объем диссертации.

Первый раздел структурно состоит из шести подразделов, которые включают в себя обзор литературы: а) по географическому описанию исследуемых объектов, бухт Севастопольская, Балаклавская, Казачья, Феодосийского залива, Керченского пролива; б) о геохимических особенностях верхнего слоя осадков Черного моря, таких как гранулометрический состав; в) о карбонатонакоплении; г) о распределении органического вещества в поверхностном слое Черного моря. Эти разделы хорошо изложены, дают общее представление об исследуемых в диссертации объектах. Соискательница в конце раздела приходит к выводу о важной роли гранулометрического состава, содержания органического вещества и карбонатного материала в накоплении загрязнителей в донных отложениях. Эту точку зрения мы полностью разделяем.

Также в этой главе дается литературный обзор исследований по распределению микроэлементов в шельфовой зоне Черного моря. В конце раздела автор приходит к выводу, что детальных наблюдений в прибрежной зоне, с анализом особенностей пространственного распределения и накопления As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn в донных отложениях, в зависимости от их геохимических характеристик (гранулометрический состав, содержание органического углерода, содержание CaCO_3), ранее не проводилось.

Также было уделено внимание важной проблеме о нормировании тяжелых металлов в донных отложениях. Из литературного обзора автор пришла к выводу, что до настоящего времени не разработаны методы определения уровня загрязнения донных отложений тяжелыми металлами в морских экосистемах. Главная проблема состоит в том, что тяжелые металлы, которые попадают в акваторию, могут быть как природного, так и техногенного происхождения.

К разделу 1 есть три замечания:

1. Диссертация пишется для широкого круга читателей. Это означает, что упоминаемые в тексте географические названия (Черное море, Азовское море, Гераклеийский полуостров, залив Мегало-Яло, мысы Киик-Атлама, Святого Климента, Фиолент, Айя, речка Балаклавка) должны быть указаны на карта-рисунках. Очевидно, что в этом случае на рисунках-картах 1.1 – 1.5

необходимы вставки рисунков-карт более мелкого масштаба. Этим достигается более полная ясность изложения;

2. Географическое название мыс Святого Климента необходимо писать с заглавной буквы и точно – не м. Ильи (рис.1.4), а м. Св. Ильи;

3. При описании батиметрических карт, знак глубины исследуемых акваторий на рис. 1.1 – 1.5 выбран не единообразно, для бухты Казачьей глубина отрицательная (рис. 1.2), а для остальных бассейнов – положительная.

В **разделе 2** приведены сведения о годах и объеме выполненных элемент-определений (Таблица 2.1). Из этой таблицы следует, общая сумма элемент-определений составляет 2555, выполненных на 151-ой станции, что указывает на большой массив, полученных автором данных. В этой главе автором дано описание методик отбора проб донных отложений, их анализ на гранулометрический состав, анализ на неорганический углерод, органический углерод. Описание этих методик дано в ясной форме. Исключением является описание методики определения микроэлементного состава металлов с использованием метода рентгенофлюоресцентного анализа. Все тонкости метода РФА автор отсылает к недоступной работе [84]. Методы статистической обработки изложены в ясной и понятной форме.

К разделу 2 есть три замечания:

1. Не расшифрованы аббревиатуры: ДСТУ, ISO, MESS 3, NRCC, ГСО. СКО, X lab, U lab, X Ref, U Ref, Z-score, Zeta-score
2. Эксперименты по установлению погрешности метода РФА суммированы в таблице 2.3. Однако автор не приводит никаких разъяснений о том, каким образом были получены результаты, представленные в этой таблице.
3. На рисунке 2.6 в качестве примеров представлены корреляционные зависимости содержания органического углерода от содержания металлов (Ni, Cr, Cu) – левый подрисунок (подрисунки не пронумерованы) и зависимость неорганического углерода от содержания стронция – правый подрисунок. Вызывает удивление, почему аргументы и функции на этих рисунках поменялись местами. Ведь геохимическими параметрами среды, такие как органический углерод и неорганический углерод оказывают влияние на содержание и накопление металлов, а не наоборот.

В **разделе 3** приведены результаты анализа донных отложений микроэлементов (As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn), выполненные по единой методике в ходе экспедиционных исследований (2003–2018 гг.) в акваториях бухт Севастопольского региона, Феодосийского залива и Керченского пролива. Автор исследует

пространственное распределение микроэлементов в верхнем слое донных отложений в связи с особенностями акваторий. В работе отмечается, что для бухт Севастопольской группы важнейшими особенностями являются ограниченный водообмен с открытым морем и поступление бытовых и промышленных стоков в исследуемые акватории. Автор указывает, что акватории Феодосийского залива и Керченского пролива характеризуются существенным водообменом с открытой частью моря. Интенсивность загрязнения исследуемых объектов в работе оценивалась сравнением содержания микроэлементов в поверхностном слое донных с содержанием этих элементов в поверхностном слое осадков шельфа Черного моря, опубликованных в работе (Митропольский и др. Геохимия Черного моря, Киев, Наукова думка, 1982) и принятых автором диссертации в качестве фоновых значений. Как и следовало ожидать, наиболее загрязненными оказались бассейны Севастопольского региона, для которого концентрации почти всех микроэлементов превышали фоновые значения. На основе полученных данных за 2006, 2008 и 2016 гг., автор работы сделала вывод, что за последние годы отмечается значительное увеличение средних концентраций микроэлементов в Севастопольской бухте в сравнении с 2003 г., особенно в донных отложениях акватории бухты Южной.

В диссертации установлено, что в результате расширения коммунально-жилищного хозяйства и рекреационной активности в отдельных частях акватории бухты Казачьей за период 2003-2015 гг. увеличилась доля мелкодисперсных фракций, обладающих более высокой аккумулятивной емкостью в отношении микроэлементов. Из результатов анализа и распределения микроэлементов (Cr, Co, Ni, Zn, Pb, As, Sr), автором обнаружено превышение содержания их в донных осадках бухты Казачьей над геохимическим фоном. Концентрации некоторых металлов увеличились в сравнении с 2003 г. В тоже время, автор отмечает удовлетворительное экологическое состояние б. Казачьей в сравнении с Севастопольской бухтой (Таблицы 3.2, 3.3).

Автор отмечает, что загрязнение Балаклавской бухты тяжелыми металлами произошло еще в советский период, когда она использовалась в качестве военно-морской базы. Суммарное содержание (Cd, Cu, Ni, Pb, Ag, Zn) в донных отложениях (521 мг/кг) этой бухты было выше, чем в Севастопольской бухте (371 мг/кг) [104]. На основе пространственного распределения микроэлементов в работе было установлено, что кроме военной инфраструктуры в загрязнении Балаклавской бухты важную роль играют неочищенные городские стоки и р. Балаклавка, в результате содержание микроэлементов Zn, Ni, Cr, Pb, As, Sr в донных отложениях превышает геохимический фон. Максимальные концентрации некоторых металлов соответствуют вершине залива.

В диссертации установлена, важная роль водообмена между исследуемыми объектами и открытым морем. Наиболее низкие концентрации микроэлементов характерны в донных отложениях Феодосийского залива. Для акваторий Феодосийского залива и Керченского пролива превышение концентраций микроэлементов над геохимическим фоном не наблюдается (Таблица 3.8), за исключением таких элементов как Zn, Ni, Cr (Таблица 3.8).

Данный раздел воспринимается для чтения очень трудно и связано это с большим набором особенностей в распределении микроэлементов. Эти особенности обусловлены многими факторами, важнейшие из которых справедливо отмечены диссертанткой в начале раздела.

К разделу 3 есть два замечания:

1. Распределение содержания микроэлементов в исследуемых акваториях строится с помощью программы Surfer с использованием Кригинг интерполяции. За исключением рисунков 3.4 (Pb) и 3.4 (Zn) автор не использует “маски”. В результате, например, на рис. 3.16а, южнее мыса Святого Ильи показаны изолиниями и цветом высокие концентрации цинка, но там нет станций. Станция есть в порту, она расположена севернее мыса Святого Ильи, а “высокие концентрации” южнее мыса – результат интерполяции, который должен быть ограничен “маской”.
2. Известно, что 11 ноября 2007 г. в Керченском проливе, у острова Тузла, в результате кораблекрушения в воду попало более 1000 тонн мазута (Матишев и др. Вестник ЮНЦ, РАН, т.4, №3, 2008). Экспедиция была проведена сразу после данного происшествия и весной следующего года. Полученные результаты “не заметили” данного события. На наш взгляд, этот результат очень важен, и его следовало бы отметить и обсудить в диссертации.

В разделе 4 автор исследовала влияние геохимических параметров донных отложений (гранулометрический состав, содержание органического углерода и карбоната кальция) на особенности пространственного распределения микроэлементов. В данном случае был использован метод наименьших квадратов для получения коэффициентов корреляции между концентрациями микроэлементов и количественными характеристиками геохимических параметров.

Этот раздел является очень важным, т.к. он во многом объясняет сложную картину в распределении концентрации микроэлементов верхнего слоя донных отложений, которая представлена в предыдущем разделе диссертации. Например, наиболее простое

объяснение распределения стронция в донных осадках следует из практически линейной зависимости концентрации стронция от содержания неорганического углерода вне зависимости от типа исследуемых бассейнов. Иначе говоря, чем выше карбонатность осадка, тем выше содержание стронция. Однако здесь следует отметить, что карбонат кальция морского происхождения имеет две распространенные кристаллографические формы, магнезиальный кальцит и арагонит, содержащий карбонат стронция (Zhong S., Mucci A. Chemical Geology, 1989, V.78. P.283-299). В работе, к сожалению, не указывается минералогический состав карбонатов донных осадков, но отмечаются ракушки, например, устрицы (б. Севастопольская). Раковины устриц состоят из слоев кальцита и арагонита (Чельцова Н.А. Значение микроструктуры раковин меловых устриц для их систематики, М: Наука, 1969). Факт изменения коэффициентов корреляции между содержанием Sr и CaCO_3 для 2008 и 2016 гг. (рис. 4.3) очень важный. Автор справедливо связывает его (как и другие изменения) с увеличением доли илистой фракции и соответствующим уменьшением рН, но до конца, на наш взгляд, причины изменения коэффициентов корреляции 2008 и 2016 гг. не раскрыты. На наш взгляд, это результат селективного растворения арагонита, т.е. извлечения Sr из твердой фазы осадка с ростом доли илистой фракции в осадке.

Для всех бассейнов Севастопольского региона отмечен рост илистой фракции, что, по сути, приводит к росту не только доли мелкодисперсной фракции осадка, но и увеличению содержания органического углерода. В целом это явление справедливо автор диссертации связывает с ростом влияния антропогенного фактора на исследуемые объекты. В работе декларируется общепринятый взгляд – увеличение доли мелкодисперсной фракции и увеличение содержания органического углерода приводят к увеличению концентрации микроэлементов в донных отложениях. Первый фактор проявляется через сорбционную емкость, а второй через комплексообразующие способности органического вещества. Влияние этих двух факторов на содержание микроэлементов трудно разделить, используя парный корреляционный анализ (Раздел 2), т.к. гранулометрический состав и содержание органического углерода связаны между собой. Как правило, илистая фракция содержит более высокие концентрации органического углерода. По-видимому, для этого случая лучше подходит многофакторный статистический анализ. Следует отметить, что парный корреляционный анализ был выполнен на основе большого количества элемент определений (2555 э.о.; Таблица 2.1) поэтому он привел автора работы к таким важным результатам:

а) для бухт Севастопольского региона, затрудненным водообменном, установлена значимая корреляция концентрации Ti, Ni, Co, Fe, Mn с содержанием илистой фракции, а концентрация Zn, Ni и Cu коррелирует с содержанием органического углерода;

б) увеличение илистого материала в донных отложениях Балаклавской за период 2005–2018 г.г. изменило содержание микроэлементного состава с допустимого и умеренно опасного до опасного.

К разделу 4 есть три замечания:

1. Рисунок 4.4, стр. 122, в подрисуночной подписи не указан год проведения исследований; к надписям Таблиц 4.1 и 4.2 не указаны годы, для которых получены данные;
2. Не сделан минералогический состав карбонатных отложений.
3. В заголовке к Таблицы 4.5 не указано, что в таблице приведены “средние” коэффициенты корреляций. В диссертации не дана методика получения “средних” коэффициентов корреляций.

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

В **заключении** суммируются основные результаты, которые были получены в диссертационной работе. Эти результаты получены на основе широко известных и апробированных методов, как другими исследователями, так и автором работы. Ею использовались разные стандарты для установления точности методов (раздел 2) и получен огромный массив данных. Поэтому **достоверность** полученных результатов не вызывает сомнения.

К разделу ЗАКЛЮЧЕНИЕ есть одно замечание:

В пункте пятом есть утверждение “– высокие значения коэффициентов корреляций содержания Sr с карбонатом кальция (CaCO_3) в донных отложениях связаны со способностью двухвалентного Sr заменять кальций в кристаллической решетке CaCO_3 вне зависимости от его генезиса;” Концовка этого утверждения находится за пределами используемых автором методов и является излишней экстраполяцией. В действительности, в зависимости от генезиса образуются разные минералы карбоната кальция – кальцит, арагонит, ватерит, икаит. Из них только арагонит способен образовывать твердые минералогические растворы между CaCO_3 и SrCO_3 , в узкой области гомогенности, до 2-3 мольных % SrCO_3 по отношению к общему содержанию карбоната.

Диссертация написана грамотным языком, с привлечением научных терминов, необходимых литературных ссылок (всего 166 наименования). Большим плюсом в изложении материала является то, что каждый раздел завершается самостоятельным

выводом, а вся работа – общим итоговым заключением. После каждого раздела приведен список литературы опубликованной автором по данному разделу. Всего опубликовано десять статей в рецензируемых журналах, пять из которых цитируются в базах SCOPUS и две в WOS. В период с 2003 по 2018 гг. автором выполнен очень большой объем натурных наблюдений (167 станций и 2866 элемент определений). За этот период, автором было установлено, что прибрежная акватория Крыма изменяется во времени, как в отношении факторов среды, так и в отношении содержания микроэлементов. Поэтому мы рассматриваем диссертацию как главу в истории изменения окружающей среды крымского взморья. Эта глава будет надежной основой будущих исследований. В этом мы видим теоретическую и практическую значимость данной работы.

Автореферат и публикации автора полно отражают содержание рассматриваемой диссертации.

Заключение по диссертации

Диссертационная работа **Котельянец Екатерины Александровны «Микроэлементы в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма»** является **завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные решения, имеющие существенное значение для 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 Котельянец Е.А. выполнена 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.

Отзыв на диссертацию составлен ведущими сотрудниками ТОИ ДВО РАН: главными научными сотрудниками Лабораторией гидрохимии ТОИ ДВО РАН, доктором биологических наук Звалинским Владимиром Ивановичем и доктором химических наук Тищенко Павлом Яковлевичем, заведующим Лабораторией морской экотоксикологии

ТОИ ДВО РАН, доктором биологических наук Челоминым Виктором Павловичем, Отзыв
обсужден и утвержден на расширенном семинаре лабораторий морской экотоксикологии
и гидрохимии, Протокол № 2 от 10 февраля 2025 года.

Главный научный сотрудник Лаборатории гидрохимии ТОИ ДВО РАН,

доктор химических наук

Тищенко Павел Яковлевич

эл. почта: tpavel@poi.dvo.ru



П.Я. Тищенко

Главный научный сотрудник Лаборатории гидрохимии ТОИ ДВО РАН,

доктор биологических наук

Звалинский Владимир Иванович

эл. почта: biomar@mail.ru



В.И. Звалинский

Зав. Лабораторией морской экотоксикологии ТОИ ДВО РАН,

доктор биологических наук

Челомин Виктор Павлович

эл. почта: chelomin@poi.dvo.ru



В.П. Челомин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский
океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской
академии наук (ТОИ ДВО РАН).

Почтовый адрес: 690041 Приморский край, г. Владивосток, Балтийская, 43.

Тел.: 8-423-231-14-00.

Эл. почта: pacific@poi.dvo.ru Сайт: <https://www.poi.dvo.ru>.

Я, Челомин Виктор Павлович, даю согласие на включение моих персональных данных в
документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

" 11 " февраля 2025 г.



Я, Звалинский Владимир Иванович, даю согласие на включение моих персональных
данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую
обработку

" 11 " февраля 2025 г.



Я, Тищенко Павел Яковлевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку
" 11 " февраля 2025 г.

Подписи В.П. Челомина, В.И. Звалинского, П.Я. Тищенко заверяю
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН)

кандидат географических наук

Шлык Наталья Васильевна

" 11 " февраля 2025 г.

