

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Мазухиной Светланы Ивановны

«Эволюция природных и антропогенных систем Арктической зоны Российской Федерации в результате воздействия горнопромышленного производства: реконструкция, прогноз, способы защиты (на примере Кольского полуострова)», представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.36 – геоэкология

Направление термодинамического моделирования низкотемпературных систем развивается с 60-х гг. прошлого века в русле решения геохимических и особенно гидрогеохимических задач – для описания взаимодействий “вода-порода”. Если до этого применение термодинамического моделирования в геологии было сосредоточено в основном на изучении условий образования порообразующих и рудных минералов, которые формировались при высоких температурах и давлениях, то в дальнейшем все большее значение начало приобретать исследование физико-химических механизмов процессов, протекающих на поверхности Земли или в приповерхностных обстановках. Термодинамическое моделирование подобных систем и процессов обладает своей спецификой. С одной стороны, поскольку в приповерхностных условиях вариации температуры невелики и определяются лишь ее сезонными колебаниями, а давление можно принять равным 1 атм, возможности построения количественных моделей расширяются, поскольку в ходе многолетних физико-химических исследований в литературе накоплены стандартные термодинамические функции образования большого числа минералов и частиц в водных растворах. С другой стороны, здесь наблюдаются широкие вариации химического состава минералообразующих сред, что требует привлечения более сложного аппарата для описания термодинамических свойств растворов, скрупулезного учета окислительно-восстановительных и кислотно-основных условий, процессов комплексообразования и адсорбции.

В настоящее время отечественные (наиболее известны из которых «Селектор» и Hch), а также многочисленные зарубежные программы (например, PHREEQC, Geochemist's Workbench и др.) зарекомендовали себя в качестве надежного инструмента геохимических и гидрогеохимических исследований. К числу таких исследований принадлежит и диссертационная работа С.И.Мазухиной, посвященная изучению процессов формирования химического состава природных вод Кольского полуострова в естественных условиях и с учетом техногенного воздействия.

Тема диссертации представляется **актуальной** как с точки зрения оценки и прогнозирования экологического состояния поверхностных и подземных вод, так и с позиций развития методов количественного термодинамического моделирования геохимических процессов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

на основе результатов количественного термодинамического моделирования выявлены факторы, определяющие формирование химического состава поверхностных и подземных вод в пределах Хибинского щелочного массива;

дана количественная оценка эволюции техногенной системы и влияния хвостов обогащения апатит-нефелиновых руд на окружающую среду;

теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность и эффективность очистки сточных вод с одновременным селективным осаждением цветных металлов и железа хвостов обогащения медно-никелевых руд на геохимических барьерах разного типа;

показана устойчивость разработанных моделей в режиме неопределенности (погрешности), что подтверждает правильность расчетов и основанных на них заключений и рекомендаций.

Теоретическая значимость работы определяется созданием методологической основы для решения задач прогнозирования формирования химического состава вод, изменения свойств отходов горнорудной промышленности в процессе их хранения и защиты вод в условиях техногенной нагрузки.

С практической точки зрения полученные результаты могут служить основой для оценки современного состояния природных вод и прогноза отрицательного воздействия сточных вод хвостохранилищ на окружающую среду. Практическая значимость работы подтверждается официальными документами об использовании ее результатов в АО «Апатит», Министерстве природных ресурсов и экологии Мурманской области, а также патентом на изобретение способа геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего цветные металлы и железо.

Диссертация состоит из 6 глав, содержит 283 страницы, в том числе 62 рисунка, 49 таблиц, список литературы из 375 наименований и приложение.

Первая глава посвящена описанию некоторых общих вопросов термодинамического моделирования и особенностям его реализации в программном комплексе «Селектор». Охарактеризованы основные задачи, общие методологические вопросы, термодинамический и математический алгоритмы моделирования, а также некоторые конкретные процессы, которые должны учитываться моделью, реализуемой в данной диссертационной работе, например, процессы деградации органического вещества в природных водах.

В качестве замечаний к этой главе можно отметить два момента.

Во-первых, при обзоре работ, посвященных термодинамическому моделированию геохимических процессов автор ссылается, главным образом, на публикации отечественных авторов, уделяя незаслуженно мало внимания многочисленным современным зарубежным моделям и программам. Разумеется,

нельзя объять необъятное, но все же стоило хотя бы упомянуть наиболее известные и широко используемые из них, тем более, что есть хорошие обзоры на эту тему, например, *Nordstrom D.K., Campbell K.M. (2014) Modeling Low-Temperature Geochemical Processes. In J.I. Drever (ed) Treatise on Geochemistry. Vol. 7. Surface And Groundwater, Weathering and Soils, Amsterdam Elsevier Pergamon, 27-68*, или монография *Bethke C.M. (2008) Geochemical and biogeochemical Reaction Modeling. Cambridge University press, 543 p.*

Во-вторых, учитывая, что термодинамическое моделирование – основной инструмент автора в диссертационной работе, слишком краткой представляется информация о термодинамических данных, положенных в основу моделирования. Хотелось бы видеть сами значения термодинамических данных, используемые при расчетах (стандартные термодинамические функции образования минералов и частиц в растворах, или произведения растворимости твердых фаз, константы устойчивости комплексов в растворах, их температурные зависимости и т.д.), а также источники этих данных. Это можно было, например, вынести в приложение. Поскольку расчеты выполняются для систем с участием растворов, было бы желательно привести уравнение для расчета коэффициентов активности. В работе на эту тему есть только фраза на с.56 “Индивидуальные коэффициенты активности ионов и нейтральных компонентов водного раствора электролита рассчитываются по модифицированному уравнению Дебая-Хюккеля”. Неясно, для какого диапазона концентраций применимо это уравнение? Как именно рассчитываются коэффициенты активности нейтральных компонентов – учитывая, что в основе теории Дебая-Хюккеля лежит электростатическое приближение?

Во второй главе рассматриваются процессы формирования природных вод исследуемой территории в естественных условиях. В начале главы приведен краткий физико-географический очерк, охарактеризованы геологические особенности и гидрогеологические условия. Результаты, приведенные в этой главе, сформулированы в защищаемых положениях под номером 1: “Условия формирования состава природных вод с учетом диспропорционирования, коэффициентов миграции, степени взаимодействия в системе вода-порода, влияния летучих компонентов, определяющие причины некондиционности вод Хибинского массива”.

Процессы формирования поверхностных и подземных вод рассмотрены в рамках системы «вода — порода — атмосфера — углерод». В качестве исходных данных для моделирования использованы химические составы пород Хибинского массива и химические анализы атмосферных и поверхностных вод. Сопоставление результатов моделирования с данными мониторинга поверхностных и подземных вод в целом подтверждает их хорошую согласованность, что свидетельствует об адекватности применяемой модели реальным геохимическим процессам. В то же время, следует отметить, что это сопоставление не очень удобно для восприятия. Так, в табл. 2.10 приведены химические составы 8 поверхностных вод, а в табл.

2.11 – результаты моделирования взаимодействия «порода – вода – атмосфера». Далее сказано (с. 99), что “при сопоставлении результатов моделирования и аналитических данных мониторинга поверхностных вод можно проследить, что концентрации элементов (F, Cl, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na, Ca, Sr, Mg, K), влияющих на химию и значения pH вод, вошли в интервал изменения этих элементов, полученных в результате мониторинга”. Такое сопоставление табличных данных не очень наглядно – лучше было проиллюстрировать его с помощью графиков, например, как это сделано в автореферате (рис. 1). Небольшой вопрос и к этому рисунку. На нем приведены “обобщенные результаты мониторинга” – что это значит? Усредненные по всем 8 водам?

Отдельный параграф главы 2 посвящен установлению причин выделения соды в щелочных породах Хибинского массива. К этому параграфу есть несколько мелких вопросов, которых можно было бы избежать, если бы информация по термодинамической модели в первой главе была более полной (о чем сказано выше). Растворимость соды (официально утвержденное название минерала $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – все же “натрон”) достаточно велика (при 20°C порядка 20 мас.%) и очень сильно зависит от температуры. Еще более растворим (более 30 мас.%) термонатрит – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который является стабильной твердой фазой при температурах выше 30°C. Между тем, в этом параграфе ничего не говорится о температуре, при которой проводилось моделирование. И остается все тот же вопрос с расчетом коэффициентов активности – ведь для таких концентрированных растворов обычно требуется более сложное уравнение, чем для разбавленных.

Второе положение, выносимое на защиту – “Количественная оценка эволюции техногенной системы и влияния сточных вод выведенных из эксплуатации и действующих хвостохранилищ на химический состав поверхностных и подземных вод” – сформулировано по результатам исследований, изложенным в третьей главе. В этой главе автор демонстрирует возможности применения термодинамического моделирования для решения разнообразных задач: расчет состава поровых вод выведенных из эксплуатации хвостохранилищ, оценка влияния сточных вод на гидрохимические характеристики озера Имандра в периоды различной техногенной нагрузки, расчет минерального состава и концентрации взвесей. Здесь неоднократно подчеркивается учет модельной системой присутствия углерода и образования органических соединений, что очень важно при решении данных задач в связи с применением органических реагентов в процессе обогащения. В таблицах 3.6-3.8 можно видеть результаты расчета концентраций ионных пар катионов кальция, магния, натрия с органическими анионами (ацетат-ионами), которые названы метастабильными соединениями (например, на с. 145 диссертации, на с. 24 автореферата). Почему автор использует этот термин именно для таких частиц? Если имеется в виду, что они переходят в другие, стабильные формы, то в какие именно?

Четвертая глава посвящена исследованию воздействия промышленных сточных вод на состояние озера Большой Вудъявр. По результатам этой главы на защиту вынесено третье защищаемое положение “Оценка влияния сточных вод горнорудной промышленности на водные объекты в рамках системы «сточные воды — озеро», обосновывающая качественную картину функционирования водного объекта в рамках последовательной смены событий — в пространстве и в реальных единицах времени”. По мнению оппонента, оно могло бы быть объединено со вторым, т.к. в обоих случаях речь идет об оценке техногенного воздействия на водные объекты.

В пятой главе, небольшой по объему, рассмотрена важная проблема моделирования, которая связана с неточностью или погрешностями исходной информации, что может стать причиной получения неверных результатов.

Наконец, **шестая глава**, которая называется “Геохимические барьеры в решении экологических и технологических задач”, по своей тематике отличается от предыдущих и демонстрирует дополнительные возможности применения термодинамического моделирования – здесь объектами являются не геологические, а технологические системы. По ее результатам сформулировано четвертое защищаемое положение, а именно “Методология послыйного очищения техногенных вод хвостохранилища медно-никелевых руд с выделением селективных концентратов цветных металлов”. Глава, в частности, включает сопоставление результатов термодинамических расчетов и лабораторных экспериментов, моделирующих взаимодействие смеси серпофита и карбонатита (искусственного геохимического барьера) с растворами сульфата никеля и меди. Для описания механизма осаждения никеля на геохимическом барьере предложена химическая реакция на с. 213, в результате которой образуется “никельсодержащие хлоритоподобные фазы”. Какие термодинамические данные использовались для моделирования образования этих фаз и построения расчетной кривой никельсодержащего хлорита, приведенной на рис. 6.10?

Мелкие замечания и вопросы по тексту диссертации:

С. 20. “расчет сложных химических равновесий в изобарно-изохорических, изохорических и адиабатических условиях” – вероятно, не в изобарно-изохорических, а в изобарно-изотермических?

На с. 29 вызывает вопрос фраза “Таким образом, при гидролизе идут окислительно-восстановительные процессы”. Необязательно.

На с. 37 не слишком удачным представляется выражение “элементы-катионы” и “элементы-анионы”. Лучше было бы сказать “катионогенные и анионогенные элементы”.

С. 39. “В геохимии подземных вод имеются две универсальные потенциал-задающие системы: 1) кислород и сера; 2) железо и органические вещества,

водород, азот [Крайнов и др., 1988]”. Не совсем понятная формулировка – ведь система кислорода и система серы – две отдельные универсальные потенциалзадающие системы, а остальные перечисленные в этой цитате – частные потенциалзадающие системы (Крайнов С.Р., Швец В.М. *Гидрогеохимия. М.: Недра. 1992. 463 с.*)

На с. 86 в уравнении реакции не хватает фторид-иона в правой части.

В главе 3 неоднократно (например, на с. 153, 156) встречаются выражения “химическое равновесие вода – донные осадки” или “вода – атмосфера”. Наверное, правильнее употребить термин “фазовые равновесия”.

Высказанные замечания не затрагивают существа диссертационной работы С.И.Мазухиной, которая, по мнению оппонента, соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (пункт 9), утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013, № 842, так как представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований на примере Хибинского массива решена научная проблема количественного моделирования эволюции природных и техногенно измененных водных систем Арктической зоны Российской Федерации.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Основные результаты достаточно полно опубликованы в научной печати (25 статей в периодических изданиях из перечня ВАК и 2 монографии).

Считаю, что диссертационная работа С.И.Мазухиной отвечает всем требованиям, предъявляемым к работам, представленным на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.36 – геоэкология, а ее автор Мазухина Светлана Ивановна **заслуживает присуждения искомой степени.**

Чарыкова Марина Валентиновна

доктор геолого-минералогических наук, доцент,

профессор с возложенными обязанностями заведующей кафедрой геохимии

Института наук о Земле

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

m.charukova@spbu.ru

Подпись руки

М.В. Чарыковой

78123289489

25 сентября 2019 г.

