

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)» представленной на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.36 Геоэкология

Как совершенно верно отмечено диссертантом, с освоением Севера началось и загрязнение окружающей среды региона. В частности, с Хибинским щелочным массивом связаны крупнейшие месторождения апатит-нефелиновых руд, разработка которых привела созданию мощных техногенных объектов – хвостохранилищ отходов обогащения. Перед автором диссертации стояла цель – выявление механизмов взаимодействия водопорода, приведших к формированию определенных химических составов как природных, так и антропогенно загрязненных вод. Методологически задача поставлена верно – сначала выяснить исходную геохимическую специфику формирования составов природных вод Хибинского массива, затем проанализировать химический состав техногенных вод и твердых фаз (минералов). После этого дать количественную оценку влияния деятельности горнопромышленного комплекса на изменение химического состава поверхностных и подземных вод и обосновать целесообразность искусственных геохимических барьеров на основе местного сырья. Хочу отметить, что часть последних результатов была опубликована в авторитетном международном журнале «Journal of Environmental Science and Health», 2012 в соавторстве с научным консультантом.

Диссертация изложена на 283 страницах, состоит из введения, 6 глав и заключения, содержит 375 библиографических ссылок, 49 таблиц, 62 рисунка. По теме диссертации опубликовано 100 работ, в том числе 25 в журналах из перечня изданий, рекомендованных ВАК, доложены и обсуждены на 15 российских и международных конференциях.

В **первой главе** (около 50 страниц текста) дано представление о степени разработанности проблемы и основном методе исследования — термодинамическом моделировании, реализованном с помощью ПК «Селектор». Непосредственно она не связана с каким-то конкретным защищаемым положением, но совершенно необходима для того, чтобы понять дальнейшую методологию исследования. В частности, особенно необходимы оппоненту были детали в разделах «Процессы деградации органического вещества (нефти) в природных водах» и «Термодинамическое моделирование в условиях неопределенности».

Вторая глава посвящена изучению химического состава поверхностных и подземных вод, циркулирующих в пределах Хибинского щелочного массива. Сначала дано описание геологических особенностей, гидрогеологических условий и краткий физико-географический очерк обстановок, в которых формируются эти воды.

Соответственно этим обстановкам рассматриваются простые модели в системах, описываемых четырьмя независимыми компонентами Na-H-O-C. Сделан вывод, что направление процесса формирования составов углекислых нейтрально-щелочных вод при фракционировании углерода происходит независимо от его первоначального фазового состояния ($C_{\text{тв}}$ или CH_4). Далее модели логически усложняются. Модельными расчетами доказан процесс образования соды за счет нефелина и других минералов (система твердое - влажный газ). Известно, что этот процесс вызывает активное разрушение пород в свежих горных выработках, поскольку является признаком повышенной водопроницаемости и существенного содержания в породах углеводородных газов. Это говорит о практической значимости данных результатов, поскольку соду можно наблюдать на стенках горных выработок. Далее создана модель взаимодействия нефелина с раствором в варианте без образования новых твердых фаз и с образованием. Учитывая то, что выше Светлана Ивановна объяснила влияние гидродинамического режима (водообмена) на состав

растворов и твердых фаз (стр. 30-31 и 99) можно понять, что высокие рН раствора (до 10.5) при низких суммарных активностях кремния и алюминия в растворе будут соответствовать застойным зонам с наличием вторичных минералов.

Важнейшей частью главы 2, безусловно, является теоретическое количественное обоснование составов природных вод и верификация модели с использованием данных многочисленных химических анализов. Процесс формирования природных вод рассматривался также в двух сценариях: с образованием твердых фаз, что соответствует тихим спокойным участкам рек, и **без образования твердых фаз** с введением коэффициентов водной миграции. Таблицы опробования вод и расчетов приведены в тексте, но к сожалению, операции сравнения самих данных автор предоставляет выполнить оппонентам. Во-первых, обращает на себя внимание то, что рН нигде не достигает значений (атмосферные условия), свойственных равновесию с карбонатами (>8.3). Действительно, обнаружены в модели только мусковит, апатит, гетит, монтмориллонит, иллит, каолинит, гиббсит и аморфный кремнезем. Особенно резко поэтому модельные варианты отличаются содержанием алюминия, но его нет в химических анализах (табл. 2.10), как и железа (гетит). Используя в качестве индикаторов оставшиеся элементы твердых фаз (Si, K, Ca), отсутствие карбонатов и невысокий рН (за исключением одного случая реки М. Белая), можно сказать, что модельные поверхностные воды (выделенный жирным вариант) удовлетворительно описывают состав вод рек, протекающих в условиях сильно расчлененного рельефа глубоко врезанной речной сети.

При моделировании составов подземных вод диссертантом применены несколько интересных методических приемов (резервуарная модель, степень протекания реакции ξ , смена температурного режима вглубь разреза), что позволило не только “воссоздать” наблюдаемые свойства систем вода-порода, но и объяснить их с физико-химической точки зрения с учетом динамики взаимодействия. Показано, что поскольку подземные воды, распространенные в коренных породах и четвертичных отложениях, образуют взаимосвязанные водоносные горизонты, то усиленная эксплуатация скважин приводит к «подсосу» некондиционных вод из глубины. По мнению автора, во избежание подобных результатов необходимо использовать иные способы водоподготовки с учетом установленного факта. Таким образом, Светлане Ивановне удалось показать взаимосвязь генезиса вод и ухудшения их кондиционных качеств. При этом, нигде не указаны ПДК вод по тем элементам, концентрации которых становятся критическими (Al, Fe, F и т.д.). Таким образом, считаю первое защищаемое положение доказанным.

По тексту имеются небольшие вопросы:

1. Стр. 86 Записана реакция в присутствии влажной атмосферы:



Но это не реакция и даже не схема. Где фтор в правой части уравнения и что окисляет кислород?

2. Почему не комментируется таблица Табл. 2.1- Изотопный состав углерода природных карбонатов натрия?

3. Стр. 97 – «В список базовой модели мультисистемы включено 24 независимых компонента (Al-Br-Ar-He-Ne-C-Ca-Cl-F-K-Mg-Mn-N-Na-P-S-Si-Sr-Cu-Zn-H-O-e)». Зачем включены благородные газы? Какое влияние они оказывают на результаты расчетов?

4. Стр. 108. Не понятен Рис. 2.5 - Принципиальная схема 4-резервуарной имитационной модели. В первый резервуар должно вводиться органическое вещество (ОВ), но в тексте об этом ничего не сказано. Но на стр. 151 сказано, что «Из внешней среды в 4-й резервуар поступает органическое вещество в виде элементного углерода». Надо понимать, что это везде так (вводился $\text{C}_{\text{эл}}$)?

В **третьей главе** дана оценка и прогноз влияния хвостов обогащения апатит-нефелиновых руд (производства АНОФ-2) на окружающую среду. Показано влияние техногенных стоков на формирование качества вод озера Имандра (губа Белая).

Методика проведения подготовительных работ заключалась в опробовании отходов на поверхности по профилям и на глубину хранилищ при помощи шурфов и проведении аналитических и минералогических исследований. Это фактическая основа. Далее, переходя к результатам термодинамического моделирования, нужно сказать, что они позволяют подтвердить натурные наблюдения. **Поровые воды**, выведенных из эксплуатации хвостохранилищ десятки лет назад, содержат концентрации Fe, Al, K, Na, F намного превышающие их содержание в природных водах. Это означает опасность их хранения и в случае непредвиденного размыва – всплеск заражения окружающей среды. В пределах земельных отводов действующего хвостохранилища АНОФ-2 наблюдения за уровнем **подземных вод** велись по 7 наблюдательным скважинам. Позволю себе процитировать текст соискателя (с. 141): «Хвостохранилище АНОФ-3 расположено на площади водораздела верховий рек Жемчужной, Черной и ручья Безымянного, которые принадлежат к водосборным площадям крупнейших пресноводных водоемов Кольского полуострова - оз. Иманра (р. Жемчужная, и ручей Безымянного) и Умбозеро (р. Черная). Таким образом, от хвостохранилища АНОФ-3 формируются потоки подземных вод в двух направлениях от границы водораздела». Даже неискушенному читателю можно представить важность проводимых исследований, представленных в диссертации. Здесь наблюдения велись по пяти скважинам. Как стало очевидно из результатов моделирования, подземные воды в зоне влияния хвостохранилищ АНОФ-2 и АНОФ-3 - это бескислородные ($E_h -0.2В$), с высокими концентрациями элементов (Ca, Mg, Na, F, Cl, S, C), содержащие органические соединения воды. Восстановительные условия подтверждаются наличием в водах NH_4^+ , $Fe_{общ}$, $Mn_{общ}$. В газовой фазе присутствуют CO_2 и CH_4 . Влияние этих вод сказывается на химическом составе вод р. Белая, губы Белая, оз. Имандра (показано в разделе 3.5 и 3.6).

В тексте, для доказательства второго защищаемого положения, квалифицированно выполнена количественная оценка эволюции техногенной системы вода-порода, обоснована роль внешних и внутренних факторов в рассеянии и концентрировании химических элементов (раствор-взвесь-минералы). Известно, что использование научного прогнозирования является важным фактором принятия правильных решений (технологических и природоохранных).

По тексту имеются вопросы:

1. Нужно уточнить, какой состав породы брали для расчетов состава поровых вод? Могу только догадываться, что по данным [Поляков, 1987]. Для расчета поровых вод какие выбирали соотношения вода-порода? Это очень существенный момент и для многих исследователей он остается препятствием при интерпретации результатов.

В **четвертой главе** представлены исследования методом физико-химического моделирования воздействия промышленных сточных вод на озеро Большой Вудъявр (самый крупный внутренний водоем Хибин). Несомненный интерес вызывает раздел 4.3. Исследования трансформации органических веществ. Я высоко оцениваю предложенный подход к исследованию эволюции вод с помощью многорезервуарной модели, которая адекватно отражает изменение физико-химических параметров водоемов в зависимости от химического состава чистых вод (научная “удача”, что сохранились анализы 1930х годов), техногенных вод и их объемного смешения во времени (с помощью пространственно-временных координат). Поступление сточных вод с высокими концентрациями Ca, P, N, Fe, Na и олеиновой кислоты привели к изменению химического состава вод оз. Большой Вудъявр и их газового режима. Под воздействием сточных вод в поверхностных водах происходит изменение соотношений основных катионов. В придонных водах, частично изолированных от атмосферы, в присутствии ОВ формируются восстановительные

условия, в газовой фазе преобладает метан, выделяется сероводород. В водном растворе увеличивается содержание органических комплексов. Вполне возможно, что изменение состава гидробионтов и исчезновение рыбы в оз. Большой Вудъявр [Каныгина, 1940] было следствием именно такого процесса.

Вопросы:

1. С. 171. Что означает фраза «влияние годовых сточных вод на водный объект в условиях, открытых по отношению к атмосфере и донным отложениям». Имею ввиду открытость по отношению к донным отложениям?
2. Зачем в табл. 4.2 приведены названия элементов и их химические символы, например, Калий /K/? Чем отличаются CO_2 свободная и CO_2 агрессивная? Что это такое в составе вод $C = 3.03 \cdot 10^{-4}$ моль? Почему в молях, когда все в мг/л? Это форма нахождения в растворе или суспензии, или это измеренная величина, выбранная для расчетов?

Пятая глава посвящена моделированию геохимических систем в режиме неопределенности. Исследовались изменения химического состава раствора контрольной зоны оз. Имандра с учетом погрешности аналитических данных и состава новообразованных фаз. Эта глава методологическая. Она должна была идти, конечно, после методов исследования. Соискателем цель ее так и определена: «- оценить влияние погрешностей химического состава системы, связанного с неточностью аналитических данных, на количественные и качественные характеристики растворов и выпадающих из них минералов». Результаты показали устойчивость исследуемых систем и доминирующий набор фаз, что является подтверждением правильности расчетов и основанных на них заключений и рекомендаций. Но в этой главе проверку правильности выводов я оставляю соискателю и его научному руководителю.

Вопрос:

1. Почему такой странный состав атмосферы? $\text{Ar}_{0.3209}\text{C}_{0.01036}\text{N}_{53.9478}\text{Ne}_{0.00061}\text{O}_{14.48472}$ [Хорн, 1972]. Почему сумма мольных долей не равна 1?

В **шестой главе** обсуждается методология послыйного очищения техногенных вод хвостохранилища медно-никелевых руд с выделением селективных концентратов цветных металлов. Экспериментально показано, что сочетания серпофита и карбонатита являются перспективными геохимическими барьерами для осаждения никеля и меди. В результате длительного взаимодействия сульфатных растворов с минералами образуется никель- или медьсодержащие хлориты. Однако надо отметить, что с течением времени наблюдался обратный переход меди в раствор, это в тексте не комментируется. Но при обсуждении модельных расчетов сразу становится ясно, что «Остаточная концентрация ионов никеля незначительно растет после 370 циклов, что соответствует росту pH и исчезновению кремнезема.

В разделе 6.3. обсуждается моделирование процессов цементации меди (самопроизвольный электрохимический процесс). Термодинамические модели выполнены квалифицированно, хотя и встречаются непонятные фразы, типа С. 225: «При незначительной степени открытости атмосферы основным процессом является реакция (6.2)». Дело даже не столько в формулировке, а в вопросе как технически осуществить эту незначительную степень открытости? В современной литературе огромное число работ посвящено проблеме использования железа для очистки сред, достаточно набрать аббревиатуру zero-valent iron (ZVI), и можно видеть, что это is one of the most prevalently used engineered nanoparticles for groundwater and soil remediation. Поэтому жаль, что нет хотя бы небольшого реферативного обзора (я привожу две статьи) с указанием новых моментов авторов.

1. Noubactep et al. Nanoscale Metallic Iron for Environmental Remediation: Prospects and Limitations *Chicoua Noubactep// Water Air Soil Pollut* (2012) 223:1363–1382

2. Yan et al. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook // Environ. Sci. Processes Impacts (2013), 15, 63-77.

Вопросы

1. Стр. 210 – что такое внешний управляющий фактор – (600 г воды и концентрация Ni 0.2 г/кг раствора)? Почему он внешний? Почему кальцит, доломит и серпофит не являются управляющим фактором?
2. Стр. 211. На рис. 6 не понятно, во втором и третьем резервуаре поступал уже прореагировавший ранее раствор? Дело в том, что под каждой стрелочкой стоит цифра 1, что это значит?

Далее Светлана Ивановна рассматривает основные этапы геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего цветные металлы и железо. Сущность и преимущества заявляемого подхода проиллюстрированы двумя примерами: 1) геотехнологическая переработка некондиционного сульфидного рудного материала в виде забалансовой медно-никелевой руды и 2) геотехнологическая переработка некондиционного сульфидного рудного материала в виде хвостов обогащения медно-никелевых руд. При этом степень извлечения цветных металлов достигается свыше 90%. Результаты обобщены в **Заключении**. Согласно с автором, что получены новые данные, имеющие существенное значение для фундаментальной науки и практическую значимость для обеспечения безопасной и эффективной деятельности промышленных предприятий. Подчеркну, что Результаты исследований используются на объектах АО Апатит, о чем свидетельствуют документы, представленные в Приложении 1.

Одно из существенных замечаний по мнению оппонента – это принцип формулировки защищаемых положений. Я думаю каждый по своему опыту знает, что, желая ознакомиться с работой, мы сначала читаем именно защищаемые положения. К сожалению, Светлана Ивановна построила их как констатацию того, что будет доказано: «Количественная оценка эволюции техногенной системы и влияния сточных вод выведенных из эксплуатации и действующих хвостохранилищ». Безусловно, самое главное, что положения доказаны.

Мелкие замечания:

На стр. 17 приведен странный список минералов, причем одни из них на русском, другие на английском. Например, смектиты - $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ даны магниезиальной разностью. В «Селекторе» имеется целый набор твердых растворов, но даже магниезиальный записан как $Mg_{1.65}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$. А где нефелин? Где другие составляющие богатейшей минералогии Хибин? Список всех минералов обязателен.

На стр. 33, K_x определен как коэффициент водной миграции. В то же время вывод о том, что «если такие элементы, как F (4), Na (2.9), $Mg=Ca \sim 1$ имели степень взаимодействия 1, то C (242), S (122), Cl - на 1-2 порядка больше» противоречит этому понятию. Ведь чем больше K_x , тем меньше степень взаимодействия? Как вводить в модель коэффициент миграции (для расчета доли растворяющегося минерала) не понятно.

В табл. 1.2 для кремния приведены формы нахождения SiO_2^0 и $H_4SiO_4^0$. Это одно и то же, первая в терминологии Хельгесона, без лишних двух молекул воды. Это же относится к AlO_2^- и $Al(OH)_4^-$.

Стр. 75 – в работе встречаются фразы типа «лишь сравнительно недавно выяснено, что силикатные минералы принадлежат к категории быстро реагирующих фаз, контролирующих состав природных вод [Гаррелс, Маккензи, 1974]». В науке 45 лет - это целая эпоха, прошу согласиться.

В целом, работа производит хорошее впечатление, в ней присутствуют квалифицированное обобщение по предмету и методам исследования, оригинальность постановки задач, новизна результатов и практическая значимость выводов, сделанных на

основе физико-химического моделирования систем вода-порода абсолютно специфического района севера России. 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. Результаты исследований используются для прогноза формирования химического состава вод в пределах Хибинского массива, для исследования сточных вод с хвостохранилищ и оценки их отрицательного воздействия на окружающую среду, для определения эффективности очистки сточных вод на различных геохимических барьерах на объектах АО «Апатит».

Считаю, что С.И. Мазухина является научным сотрудником, умеющим грамотно ставить и решать научные задачи, владеющим как теоретическими знаниями, так и практическим опытом исследований. При интерпретации данных использованы современные методы исследования вещества и физико-химические методы расчета равновесий вода-порода-газ. Текст диссертации грамотно изложен и проиллюстрирован, табличный материал дает представление о фактической основе и конкретных результатах расчетов, использованных для доказательства точки зрения соискателя. Сделанные замечания не снижают ценность диссертации, но возможно будут учтены в будущем.

По мнению оппонента, в квалификационной научной работе С.И. Мазухиной «разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное достижение в развитии соответствующего научного направления». Диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней, предъявляемым к кандидатским и докторским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.36 Геоэкология. Автореферат соответствует материалу диссертационной работы.

Ведущий научный сотрудник лаборатории рудообразующих систем
Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
доктор геолого-минералогических наук Гаськова Ольга Лукинична
e-mail автора отзыва Gaskova@igm.nsc.ru


630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 3,
тел. +7(383) 3333-026, Интернет сайт организации <http://www.igm.nsc.ru/>

Я, Гаськова Ольга Лукинична автор отзыва, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

« 29 » августа _____

Подпись Гаськовой Ольги Лукиничны заверяю




Гаськова О.О.
Зав.каф.