

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Воробьёвой Дарьи Андреевны «ЭКОГЕОХИМИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ КОЛЬСКОГО РЕГИОНА», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.21. Геоэкология

Представленная диссертация Воробьёвой Д.А. направлена на решение одной из фундаментальных проблем теории сохранения и восстановления компонентов биосферы - выявление эколого-геохимических особенностей природной среды регионов под влиянием антропогенной нагрузки и обоснование причин и механизмов трансформации химического состава главных ее составляющих (на примере центральной части Кольского региона).

Автор решала следующие задачи:

- 1) охарактеризовать эколого-геохимическое состояние природных вод в районе исследования с расчетом форм миграции химических элементов и оценкой равновесия вод с минералами горных пород;
- 2) охарактеризовать эколого-геохимическое состояние почв района исследования. в том числе на основе экспериментального определения форм нахождения химических элементов;
- 3) оценить токсичность природных вод и почв района методом биотестирования и по показателю токсического воздействия химических элементов на здоровье человека с использованием модели Usetox;
- 4) обосновать механизмы трансформации химического состава компонентов природной среды.

В основу работы положены результаты исследований, проводившихся автором с 2014 по 2021 гг. В окрестностях озера Имандра в 2014, 2016, 2020 годах опробовано 30 водных объектов (51 проба), среди которых озера, реки, ручьи и выходы подземных вод – родники. В 2016 и 2020 годах проведено опробование почв по горизонтам (17 пунктов – 41 проба). В работе представлены современные данные о распространенности более 60 химических элементов в поверхностных, подземных водах и почвах. Подчеркнем, что в Арктическом секторе РФ одним из ключевых вызовов современности является синхронизация экономического развития с законами природы, защита хрупкой арктической экосистемы от техногенного воздействия, очистка территории от уже накопленных опасных следов хозяйственной деятельности. Считаю тему работы актуальной, решаемые задачи новыми по своей комплексности в применении к объектам исследования.

Диссертация объёмом 149 страниц машинописного текста состоит из введения. 6 глав. заключения, списка литературы из 126 наименований, содержит 52 рисунка и 31 таблицу. Основные положения диссертации опубликованы в 3 рецензируемых научных изданиях (в том числе 2 статьи в изданиях, индексируемых БД Scopus и Web of Sci.) и были представлены на международных и всероссийских конференциях.

Глава 1. Постановка проблемы и изученность территории. В части 1.1. гидросферные и экологические функции почв изложены по (Добровольский, Никитин, 2012). Конечно, никаких принципиальных возражений нет, но желательно было бы шире рассмотреть вопрос «постановка проблемы». Даже если воспользоваться ссылками за последние три

года, то можно найти 5-6 работ, имеющих отношение к делу. В них есть спорные моменты, но обсуждение было бы интересно:

Копчик Г.Н. и др. Ремедиация почв техногенных пустошей в Кольской Субарктике: современное состояние и многолетняя динамика // Почвоведение, 2021, № 4, с. 489–501.

Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Миграционная подвижность тяжелых металлов в сильнозагрязненных почвах в окрестностях комбината «Североникель» (Мурманская область) // Почвоведение, 2020, № 9, с. 1144–1154.

Базова М.М., Моисеенко Т.И. Миграционная активность элементов в водах озер северо-запада России // Геохимия, 2021, т. 66, № 10, с. 938–951.

Кадулин М.С., Копчик Г.Н. Эмиссия углекислого газа почвами как критерий эффективности рекультивации промышленных пустошей вблизи медно-никелевых комбинатов в Кольской Субарктике // Российский экологический журнал, 2019, 50, 535–542 (2019).

Вторая часть 1.2 Гидрохимические и почвенные исследования в Кольском регионе. подразумевалась, вероятно, как «состояние изученности вопроса». Автор обосновывает, что гидросферная экофункция почв региона не исследована достаточно, тогда как материалы диссертации призваны восполнить этот пробел.

Глава 2. Характеристика района исследования. Считаю, что приведена необходимая информация, хорошо структурированная, достаточно проиллюстрированная. Ссылки на источники карт сделаны, указаны масштаб (практически везде) и условные обозначения.

Глава 3. Методы исследования. Поскольку кандидатская диссертация – это научная квалификационная работа, то глава о методах очень важная, она позволяет судить оппоненту в том числе о степени обоснованности выводов.

Схема размещения пунктов опробования водных объектов и почв показана на рис. 3.1.1, дана характеристика каждого пункта опробования. Далее следуют методы лабораторных исследований. Набор их вполне традиционный, правильно, что автор не углублялась в описание сути спектроскопии и т.д., чем грешат некоторые диссертации. Однако предел обнаружения метода и стандартную ошибку нужно было указать (например, пределы обнаружения элементов от 10^{-9} до 10^{-12} г/мл). Хорошо описано «определение токсичности методом биотестирования». Небольшие замечания по тексту:

1. «Согласно формуле, разработанной Перминовой Т. (Bratec et al., 2019)». Нужно давать ссылки на первоисточник, т.е. Перминова и др. Бром в почвах Томской области // Известия ТПУ, 2017. Выше по тексту есть аналогичные ссылки.
2. Стр. 53 «... был использован программный продукт PHREEQC. Для расчета в модель закладывались содержания основных ионов и концентрации никеля и меди, а также все ассоциаты указанных элементов». Абсолютно не понятная фраза. Во-первых, PHREEQC – это не безымянный продукт. Это пакет программ, принадлежащий Американской геологической службе и имеющий авторов, версии и т.д. Более того, какие ассоциаты закладывались исходно? Исходной информацией для расчетов форм нахождения служат концентрации элементов, Eh, pH, температура. Ассоциаты и индексы насыщения рассчитываются.

Parkhurst D.L., and Appelo C.A.J., 2013, Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p.

Глава 4. Эколого-геохимическая характеристика природных вод. По ее материалам сформулировано первое защищаемое положение:

1. Влияние природных и техногенных факторов на поверхностные и подземные воды центральной части Кольского региона прослеживается в особенностях как макрокомпонентного, так и микрокомпонентного

состава. Высокие содержания никеля и меди отмечаются преимущественно в поверхностных водах, а в подземных водах лишь на участках с разрушенным органометным слоем почв. Степень токсичности вод по результатам биотестирования – допустимая, при этом значения показателя токсического воздействия в поверхностных водах для меди выше, чем для никеля.

Какие **особенности** удалось установить автору, становится понятным при неоднократном прочтении текста, просмотре таблиц и рисунков. Желательно в докладе их кратко сформулировать в одном месте для четкости. По поверхностным водам, например, показано

- в нейтральных гидрокарбонатных поверхностных водах района Хибин прослеживается преобладание Na и K над Ca и Mg при минерализации ~ 26 мг/дм³, что обусловлено влиянием распространенных здесь щелочных пород. В реках равнинной западной части формируются воды с минерализацией 16-27 мг/дм³, сульфатно-гидрокарбонатные. катионный состав Mg-Ca-Na. В водах озера Имандра минерализация 58-72 мг/дм³, при равном соотношении гидрокарбонат и сульфат-иона, воды натровые, уровень катионов Ca 19-22 %-экв, Mg и K 5-7,5 %-экв. Такая же подробная информация имеется и по подземным водам. Большое внимание уделено кремнию и отношению его к сумме других катионов. Для чего это сделано, не вполне объяснено. Но позже на стр. 130 сказано, что «согласно коэффициенту геохимической подвижности, интенсивность миграции Si оценивается как очень сильная ($K_{гп} > 100$), сопоставимая или превосходящая интенсивность миграции Ca, Na и K. Это доказывает, что на данной территории идут активные процессы перехода Si из горных пород в природные воды». Но не противоречит ли это утверждению автора, что «система вода-порода в пределах рассматриваемой территории находится на начальных стадиях взаимодействия»?

Совершенно справедливо (с. 65) доказывается, что различия микрокомпонентного состава природных вод изученных зон территории связаны как с их металлогеническими особенностями, так и с техногенным влиянием медно-никелевого комбината: концентрации Ni и Cu в водах холмисто-увалистой равнины значительно превышают содержания этих элементов в водах территории Хибинского массива и изменяются в широком диапазоне. В табл. 4.1.6. представлены значения коэффициентов концентраций химических элементов в разных группах природных вод. Например, в поверхностных водах в зоне влияния комбината для никеля и меди они составляют $Ni_{3,8}-Cu_{3,7}$. Возникает вопрос, почему в других типах вод не рассчитаны коэффициенты для этих главных поллютантов (табл. 4.1.6)?

На стр. 71 сказано, что «данные табл. 4.1.5 показывают различия в характере накопления химических элементов в различных типах водных объектов, а также в природных водах различных частей исследуемой территории, указывая на наличие техногенного влияния». Действительно, различия налицо, даже количественные (коэффициент). Но что означает разница в коэффициентах? Например,

Подземные воды в зоне влияния комбината – разрушенный ландшафт - $Pt_{1,9}-Be_{1,7}-Ge_{1,5}-Te_{1,3}=Yb=Au-Re_{1,2}-Lu_{1,1}=Tm=Se-Si_1$ и Условно-фоновые подземные воды - $Sn_{34,6}-Pb_{21}-Sb_{3,9}-Tm_{3,7}-Bi_{3,5}-Er_{3,3}=Ho=Tb-Y_{3,1}-Lu_{2,7}=U-Se_{2,5}-Sm_{2,4}-Nd_{2,3}=Eu=Gd-Pr_{2,1}-Yb_{2}-Dy_{1,9}-Ba_{1,8}$.

Это означает, что в подземных водах в зоне влияния комбината накапливается платина, бериллий и германий, а в условно фоновых водах, соответственно, олово свинец и сурьма? Можно ли как-то связать главный ионный состав вод, а он различается, и накопление микроэлементов в этих типах вод? Если значение коэффициента >1 свидетельствует о

накоплении химического элемента в данном водном объекте, то при накоплении в 34,6 раза (Sn), вероятно накопление 1,9 незначимо (платина)?

4.2 Формы миграции химических элементов в воде. Автором проделана солидная работа по определению миграционных форм разными методами. Например, оказалось, что «взвешенная фракция является преобладающей для Th, Tl, La, Se, Sb, Dy» (рис. 4.2.1). Но не все так однозначно. Если мы посмотрим на этот рисунок, то не увидим Tl, La, Se, Sb, Dy. Чем определяется набор элементов на рис. 4.2.1? При расчете форм миграции Ni и Cu в растворе, Дарья Андреевна правильно поясняет зависимость их от концентрации лигандов и разную токсичность ионов и комплексов токсикантов (т.е. необходимость процедуры расчета форм нахождения элементов).

4.3 Равновесие вод с минералами горных пород. По мнению оппонента, процедура расчета проведена верно, проиллюстрирована, на основе положений теории о геологической эволюции системы вода-порода С.Л. Шварцева сделан вывод об этапах взаимодействия рассматриваемых вод с горными породами. К сожалению, нигде в явном виде не написано, что индекс насыщения – это отношение произведения активности **ионов** к константе растворимости минерала. Еще и для этого мы рассчитываем формы нахождения элемента (иона) в растворе (см. выше). Однако я надеюсь, что диссертант это хорошо понимает. Конечно, интересно было бы рассмотреть и сравнить насыщенность вод по отношению к соединениям, которые присутствуют преимущественно в растворенной форме и в виде взвеси.

4.4 Оценка токсичности природных вод методом биотестирования. Результаты биотестирования природных вод исследуемого района с использованием тест-объекта *Paramecium Caudatum* – инфузория-туфелька (ФР 1.39.2015.19242) представлены в таблице 4.4.1. Очень отраднo было увидеть, что рассматриваемые воды в основном характеризуются допустимой степенью токсичности (с. 83).

Глава 5. Эколого-геохимическая характеристика почв. По материалам этой главы сформулированы второе и третье защищаемые положения.

2. На исследуемой территории влияние выбросов медно-никелевого комбината прослеживается в увеличении концентраций никеля и меди и доли их подвижных форм в иллювиальном (В) горизонте почв. По результатам биотестирования на зеленых водорослях для подзолистого (Е) горизонта почв характерна более высокая степень токсического эффекта. Значения показателя токсического воздействия в почве для никеля выше, чем для меди.

3. Деградация верхнего слоя почв в районе исследования, происходящая за счет длительного техногенного воздействия, приводит к продвижению более подвижных форм химических элементов вниз по почвенному профилю и возрастанию нагрузки на минеральные горизонты. При достижении предела сорбционной способности, зависящего в том числе от уровня загрязнения, почвы утрачивают функцию хемосорбционного защитного барьера, вследствие чего происходит загрязнение подземных вод.

Диссертант совершенно верно пишет (с. 86), что «почвы Кольского полуострова достаточно хорошо исследованы в разных аспектах в связи с высоким уровнем антропогенного влияния (Кашулина, 2017, 2018; Елсукова и др., 2019; Ревич, 2020; Переверзев, 2011), поэтому перед ней стояла не легкая задача в плане сравнения с имеющимися данными и получения новых знаний. Сразу скажу, что защищаемые положения *доказаны* на основе обширного материала опробования территории и грамотной обработки результатов, представленной в тексте и на рисунках. Это большая по объему глава около 40 страниц, поэтому возникают вопросы при чтении. В тексте диссертации не

четко указана система генетических горизонтов, использованных при описании почв территории (формула строения профиля), но все хорошо написано в автореферате на стр. 13. Потому оппоненту ясно, что «для подзолистых почв Кольского региона. формирующихся в холодных местностях с хорошим промывным режимом, характерен элювиально-иллювиально-дифференцированный профиль: органогенный горизонт (O): подзолистый или элювиальный горизонт (E), обедненный химическими элементами: иллювиальный горизонт (B), образовавшийся в результате иллювиального накопления алюминиево-железисто-гумусовых комплексных соединений, постепенно переходящий в материнскую породу (C). Допускаю, что это надо было сделать в примечании к табл. 4.5.1, ведь еще есть литеры B1, B2C, B2. Результаты ступенчатого выщелачивания, представленные в диссертации, – это кропотливая работа, на которую способен только квалифицированный геохимик, а ведь именно они определяют реальную картину техногенного загрязнения. Например, на рис. 5.2.4 показаны формы нахождения Ni и Cu в почвенных горизонтах в мг/кг (общ) и в % от суммы всех шести фракций. Интересно, что по общему содержанию элементов зона воздействия резко отличается от условно-фоновой. При этом по распределению фракций они похожи, даже горизонт E, хотя доля обменной и специфически сорбированной возрастает, особенно для никеля. На стр. 120 находим подтверждение этому факту: «Стоит отметить, что более высокая степень токсического эффекта характерна для подзолистого горизонта, причем как для зоны воздействия (СП-12, СП-10), так и для условного фона (СП-11)».

Вопросы по главе:

На рис. 5.1.1 показано распределение содержания органического вещества по почвенным горизонтам в разных зонах исследуемой территории, оно меняется от 2.64 до 4.34% для зоны воздействия и от 0.59 до 2.28% для условно-фоновой зоны. Объясняется, что «Разница в распределении органического вещества по почвенному профилю связана с эродированностью верхней части почвенно-растительного покрова в зоне воздействия пылегазовых выбросов комбината». Но почему в фоновой зоне настолько меньше органического вещества в почве по сравнению с зоной воздействия?

К сожалению, в главе перемежаются собственные результаты и реферативные данные. Вроде бы состояние изученности проблемы обсуждалось ранее, но встречаются фразы: «Концентрации Ni, Cu, Co, Cd и Pb в верхнем горизонте почвы выше, чем в иллювиальном (Елсукова и др., 2019). Все это говорит о том, что данные металлы поступают из загрязненной атмосферы (Ettler, 2015; Елсукова и др., 2019; Evseev, Krasovskaya, 2017; Kyllönen et al., 2017)». Зачем это на стр. 88, ведь и самими авторами уже все это получено и доказано?

Почему опять подробно обсуждается метод ступенчатого выщелачивания, или как автор называет его «метод постадийных вытяжек» (стр. 103-104)?

Глава 6. Механизмы трансформации химического состава компонентов природной среды

Это заключительная глава, где подведены итоги и даны теоретические обоснования наблюдаемым закономерностям поведения компонентов природной среды центральной части Кольского региона. Важна при обсуждении табл. 6.1 – Группы элементов по интенсивности водной миграции и оценке подвижности химических элементов и рис. 6.3 – Схема трансформации химического состава природных сред в зоне воздействия выбросов медно-никелевого комбината. Соискатель приходит к выводам, что

1. С позиций эволюционного развития, система вода-порода в пределах рассматриваемой территории находится на начальных стадиях, что обусловлено в большей степени влиянием природных факторов, а именно высокой интенсивностью водообмена».
2. На рассматриваемой территории складываются различные эколого-геохимические условия: в пределах ландшафта с сохранившимся почвенно-растительным слоем. содержание Ni и Cu в поверхностных водах в зоне влияния пылегазовых выбросов комбината существенно выше, чем в подземных водах. Наличие источника антропогенного воздействия прослеживается только по состоянию поверхностных вод, когда как подземные воды защищены от негативного воздействия выбросов. В условиях, где разрушен почвенно-растительный слой, влияние деятельности медно-никелевого комбината прослеживается в состоянии и подземных вод. Почва является естественным буфером, связывающим химические элементы, поступающие из загрязненной атмосферы. Во втором случае инфильтрация атмосферных осадков через почву играет значительную роль в формировании химического состава подземных вод.

В заключение хочу сказать, что высказанные выше замечания не влияют на общую оценку работы. Работа многогранная, материалы новые, впереди много времени на обдумывание, так что это скорее пожелания на будущее. Текст диссертации грамотно написан, его дополняют детальные таблицы, уместно процитированы публикации. Учитывая все вышесказанное нужно констатировать, что диссертация полностью соответствует требованиям, установленным в п.п. 2.1-2.5 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, утвержденного приказом ректора ТПУ №362-1/од от 28.12.2021, а соискатель Воробьева Дарья Андреевна безусловно достойна присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.21. Геоэкология.

Гаськова Ольга Лукинична

доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рудообразующих систем ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, профессор НГУ ГГФ

e-mail: Gaskova@igm.nsc.ru

630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 3,
тел. +7(383) 373-05-26,
<http://www.igm.nsc.ru/>

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

« 21 » апреля 2022

Подпись Гаськовой Ольги Лукиничны заверяю

ИСХ УДОСТ
ПРОИЗВОДИТЕЛЬ

К.В. Е
21.04 2022