

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа посвящена выявлению эколого-геохимических особенностей компонентов природной среды центральной части Кольского региона (Мурманская область). Работа состоит из введения, шести глав, заключения, содержит 52 рисунка и 31 таблицу, список использованной литературы включает 129 наименований.

Актуальность выбранной темы для диссертационной работы заключается в том, что в регионе длительное время функционирует горно-обогатительный комбинат «Североникель», который производит выбросы в окружающую среду сернистого газа, меди, никеля. Под их воздействием произошла трансформация лесных ландшафтов на окружающей территории, в том числе и в районе озера Имандра. Техногенные процессы оказывают большое воздействие на формирование химического состава всех компонентов природной среды, в том числе природных вод и почв. Однако, механизмы перераспределения химических элементов между почвами, подземными и поверхностными водами в аспекте их взаимного влияния остаются недостаточно изученными.

Цель диссертационной работы - выявление эколого-геохимических особенностей компонентов природной среды и обоснование механизмов трансформации их химического состава (на примере центральной части Кольского региона).

Задачи исследований:

- определить основные природные и техногенные факторы, влияющие на состояние компонентов природной среды;
- охарактеризовать эколого-геохимическое состояние природных вод в районе исследования, в том числе на основе определения форм миграции химических элементов и оценки равновесия вод с минералами горных пород;
- охарактеризовать эколого-геохимическое состояние почв района исследования, в том числе на основе определения форм нахождения химических элементов в почвах;
- оценить токсичность природных вод и почв района методом биотестирования и по показателю токсического воздействия химических элементов на здоровье человека с использованием модели Usetox;

- обосновать механизмы трансформации химического состава компонентов природной среды.

Исследования включали полевые работы, лабораторные исследования образцов, обработку и анализ полученных данных, термодинамическое моделирование. Диссертантом использован комплекс современных методов анализа вещества, который позволил получить обширную достоверную информацию о химическом составе поверхностных, подземных вод и почв; форм нахождения химических элементов в почвах. Определена токсичность природных вод и почв методом биотестирования и показателя токсического воздействия химических элементов, содержащихся в водах и почвах, на здоровье человека с использованием модели Usetox.

В работе обобщены результаты проведенных исследований экологического состояния территории подверженной воздействию выбросов горно-обогатительный комбинат «Североникель» за 55 лет. Показано, что в результате выбросов токсичных компонентов повреждена растительность на территории 930 км², полностью погибли хвойные леса на площади 89 км². Основными токсичными компонентами выбросов являются двуокись серы, медь и никель. Их выброс в атмосферу менялся во времени, но в целом составляет огромную величину. Так в 2015 году объем выбросов двуокиси серы составлял 36,9 тыс. т. После всех проведенных мероприятий по очистке выбросов ежегодно в атмосферу выбрасываются сотни тонн меди и никеля. Эти токсичные элементы в основной своей массе на загрязненной территории находятся в почве. Период удаления тяжелых металлов из подзолистой почвы до фонового уровня, рассчитанный на основе многолетних данных, составляет для меди 200 лет, никеля – 90 лет.

На основании литературных данных показано, что на территории локального воздействия выбросов комбината подземные воды защищены от проникновения аэротехногенных меди и никеля только на участках с неразрушенным почвенным покровом. Но до сих пор не исследованы геохимические процессы, протекающие в почвах при проникновении атмогенного загрязнения. Автор работы поставил задачу исправить это положение с использованием современных методов исследования, включая определение форм нахождения химических элементов и оценки их токсичности.

В рамках исследования проводилось опробование водных объектов в Мончегорском, Апатитском, Кировском и Полярнозоринском районах Мурманской области. На территории Кольского полуострова распространены преимущественно порово-пластовые воды рыхлых четвертичных отложений и трещинные воды кристаллических пород. Подземные воды четвертичных отложений являются безнапорными, реже – слабонапорными. Глубина залегания их колеблется от нуля до 2 м в понижениях, до 2-4 м на склонах и до нескольких десятков метров на возвышенностях. Подземные воды изверженных и метаморфических пород являются наиболее распространенными на данной территории и обеспечивают основную часть подземного питания поверхностных водотоков. Подземные воды,

приуроченные к водоносным комплексам коренных пород, большей частью безнапорные, реже слабонапорные и только в местах глубоких тектонических трещин обладают высоким напором. Движение воды в коренных породах происходит по трещинам, глубина залегания уровня подземных вод составляет 100-150 м, реже 250 м и лишь в горных районах на отдельных участках она может достигать 300-600 м. Подземные воды этой зоны в условиях гористой и сильно расчлененной местности подпитывают воды четвертичных отложений. Область питания подземных вод зоны интенсивного водообмена совпадает с областью их распространения. Наиболее интенсивное питание подземных вод происходит на водоразделах и отдельных возвышенностях.

В регионе наиболее развиты горнодобывающая, металлургическая и топливно-энергетическая отрасли. В центральной части Мурманской области расположены следующие основные промышленные предприятия региона: ОАО комбинат «Североникель» Кольской ГМК, ОАО «Апатит», «Олкон», Кольская АЭС, Кандалакшский алюминиевый завод, Ловозерский ГОК, а также прилегающие к ним города и поселки. В 1938 г. был построен комбинат «Североникель», включающий плавильный комплекс по получению меди, никеля, кобальта, а также золота, серебра, платины и селена. До 1960 г. использовалась местная руда (рудник «Ниттис-Кумужье» на водосборе озера Имандра) с высоким содержанием металлов и низким содержанием серы. С 1973 г. в производстве в основном стала использоваться руда из Норильска (400 тыс. т/год), содержание сульфатов в которой в три раза выше, чем в местном сырье. Одновременно возросло загрязнение водосборной площади озера за счет атмосферного переноса. Приоритетными загрязнителями воздуха Кольского полуострова, включая водосбор озера Имандра, среди жидких и газообразных веществ являются сернистый газ (91,2 %) и монооксид углерода (2,8 %), среди твердых - апатитонефелиновая пыль (62 %) и неорганическая пыль (37 %), в том числе тяжелые металлы. Современный региональный уровень выпадения антропогенной серы на водосбор озера Имандра оценивается в 1-3 г/м² год. Результатом длительного аэротехногенного загрязнения на значительных территориях является существенная деградация ландшафтов вплоть до уничтожения растительности и естественного почвенного покрова с образованием техногенных пустошей.

В главе посвященной методам исследования подробно описаны условия расположения водопунктов, которые были опробованы. Приведено описание методик, использующихся для анализа вод. Микроэлементный состав вод определялся ICP MS-методом. Определение форм нахождения химических элементов в почвах проводилось методом последовательных селективных вытяжек по известным методикам. Минеральный состав образцов почв изучался методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии в МИНОЦ «Урановая геология» ТПУ. Определение токсичности методом биотестирования проводилось с применением двух тест-объектов. В работе подробно описываются эти методы. Для расчета неорганических форм миграции

химических элементов был использован программный продукт PHREEQC. Для расчета в модель закладывались содержания основных ионов и концентрации никеля и меди, а также все ассоциаты указанных элементов.

В диссертационной работе отдельно рассмотрено поведение токсичных химических элементов в поверхностных и подземных водах и в почве.

Особенностью вод рассматриваемого района является весьма низкая минерализация, при этом ее величина варьирует в весьма широких пределах от 20 до 216 мг/дм³. Величина pH изменяется от 5,82 до 7,58.

Наибольшей токсичностью обладают растворенные формы, поэтому были более подробно изучены формы миграции этих элементов в истинно-растворенной фракции с помощью расчетов в программном продукте PHREEQC. Установлено, что медь двухвалентная мигрирует в трех основных формах: Cu²⁺, CuCO₃, CuOH⁺. В поверхностных, как и в подземных водах преобладает форма Cu²⁺. Однако в водах родников предгорья Хибин, эта доля составляет лишь 10-12%, при миграции в виде CuCO₃ 77-81%. Доля CuOH⁺ в поверхностных водах составляет 3-20%, в подземных 2-10%. При этом минимальная доля данной формы миграции отмечается в слабокислых водах (pH = 5,96-6,27).

Расчет минеральных равновесий показал, что все рассматриваемые воды насыщены каолинитом и лишь в отдельных точках отмечается равновесие с Са- и Mg-монтмориллонитами и иллитом. Насыщенность вод вторичными оксидами и гидроксидами алюминия и железа также, как и каолинитом является типичным для рассматриваемых природно-климатических условий. Наличие среди околоравновесных фаз тенорита и куприта свидетельствует о наличии дополнительного источника поступления меди вследствие техногенного воздействия. Большое количество равновесных вторичных фаз, представленных оксидами и гидроксидами, а также глинами способствует активному развитию в водах сорбционных процессов, что также будет способствовать выводу из раствора не только минералообразующих элементов, но и ряда других химических элементов, сорбированных на поверхности вторичных соединений.

Совершенно справедливо отмечено, что почва является депонирующей средой, накапливающей химические элементы, особенно это становится важным в условиях длительной техногенной нагрузки. Рассмотренные почвы в основном характеризуются кислой и слабокислой реакцией среды, значения pH варьируются в пределах от 4,31 до 5,74 для западной части водосбора озера Имандра, и от 5,0 до 6,62 для района Хибинского массива. Содержание органического вещества почвы изменяется в среднем в пределах от 2,64 до 4,34 % с максимумом в иллювиальном горизонте для зоны воздействия, от 0,59 до 2,28 % с максимумом подзолистом горизонте для условно-фоновой зоны. Установлено, что в верхних органогенных горизонтах почвы в зоне влияния комбината «Североникель» (г. Мончегорск) зафиксированы чрезвычайно высокие концентрации Ni и Cu. Для Ni и Cu наблюдается превышение по всем горизонтам в зоне наиболее интенсивного воздействия выбросов комбината, тогда как в условно-фоновых точках такого не

наблюдается (значения кларка концентрации <1). Происходит концентрирование химических элементов. Это находит отражение в геохимических рядах (таблица 5.1.3), где для иллювиальных горизонтов наблюдается большее количество элементов, с коэффициентом концентрации >1 . Особенно значительные превышения (C зона воздействия / C условно-фоновая зона) в горизонте Е наблюдаются для Ni - 17, Cu - 15,4, Se - 12,7. Содержание РЗЭ в зоне воздействия в подавляющем большинстве случаев превышает их концентрации в одноименных почвенных горизонтах условно-фоновой зоны. Особенно значимое преобладание отмечается для подзолистого горизонта (от 1,7 раз для Tm до 4,3 раз для Lu). Исследованы формы нахождения элементов в почвах. В зоне воздействия отмечается значительное повышение долей следующих фракций никеля относительно условного фона: водорастворимой (I), специфически сорбированной (III) и фракции, связанной с органическим веществом (IV); для меди: обменной (II), и фракции, связанной с органическим веществом (IV). Эти данные свидетельствуют об увеличении доли подвижных соединений никеля и меди, слабо связанных с почвенными компонентами.

Оценка токсичности водных вытяжек из почв методом биотестирования проводилась с использованием двух тест-объектов: инфузория-туфелька - *Paramecium Caudatum* (ФР.1.39.2015.19243) и водоросли хлорелла *Chlorella vulgaris* Beijer (ПНД Ф Т 14.1:2:4.10-2004).

Согласно результатам биотестирования с использованием тест-объекта инфузория-туфелька, рассматриваемые почвы в основном характеризуются допустимой степенью токсичности. Индекс токсичности здесь изменяется в пределах от 0,21 до 97,5%. Минимум отмечен для горизонта Е, в почвенном разрезе на условно-фоновой территории. Умеренной степенью токсичности отличаются почвенный горизонт Е разреза ($T=61,1\%$) в зоне воздействия, горизонты В1 и В2 пункта (57,4 и 67,1% соответственно) в условно фоновой зоне, а также почвы территории Хибинского массива обладают достаточно высокими показателями индекса токсичности - 44,5% и 47,5%, что может быть связано с генетической особенностью элементного состава почв. Высокая степень токсичности дважды отмечена в зоне воздействия: в подзолистом горизонте (97,5%), и в горизонте В1 (82,7%).

В другом эксперименте по определению токсического действия методом биотестирования с использованием тест-объекта *Chlorella vulgaris* Beijer критерием токсичности пробы воды является снижение средней величины оптической плотности по сравнению с контрольным вариантом на 20 % и более в случае подавления роста тест-культуры или ее повышение на 30 % и более - при стимуляции ростовых процессов. Из 26 протестированных проб сложилось следующее их количественное распределение по степени токсичности: нетоксичная – 2 пробы, слаботоксичная – 10, среднетоксичная – 4, токсичная – 6, сильнотоксичная – 3, гипертоксичная – 1.

Более высокая степень токсического эффекта характерна для подзолистого горизонта, при чем, как для зоны воздействия (СП-12, СП-10), так и для условного фона (СП-11). Это может быть связано с наличием большей доли подвижных форм химических элементов в данном почвенном горизонте, выявленной для данного типа почв. Соответственно максимальная величина токсичной кратности разбавления (101,55 раз) отмечена для горизонта Е в пункте СП-12, расположенном на юго-восточной окраине г. Мончегорска у подножия северо-западного склона горы Поадзуайвенч. Нижележащий горизонт В1 в этом разрезе также проявляет сильнотоксичную реакцию (ТКР 38,13), тогда как для горизонта С токсического эффекта не обнаружено.

Для оценки связи токсичности и элементного состава почв был проведен корреляционный анализ. Результаты показывают, что почвы исследуемой территории отличаются отсутствием значимых корреляционных связей между индексом токсичности и валовым содержанием химических элементов. Это может говорить о том, что оценка токсичности почв не может основываться только на валовом содержании химических элементов, поскольку их геохимическая подвижность и токсическое действие зависит от их форм и характера закрепления фазами-носителями.

В точках опробования, расположенных в непосредственной близости от источника загрязнения, показатели токсического воздействия рассматриваемых химических элементов значительно выше. Наибольшие значения показателя токсического воздействия N_i в почвах наблюдаются для точек отбора проб на расстоянии 2,0-7,5 км от источника загрязнения, причиной чего можно назвать техногенный фактор. Общий уровень значений показателя токсического воздействия в почве для никеля выше, чем для меди, в отличие от воды, где наблюдается обратная картина.

Рассматриваемая территория характеризуется техногенным нарушением почвенного профиля и размывом верхних горизонтов. Результаты исследования подчеркивают, что глубина и мощность почвенного горизонта являются критическими параметрами для оценки воздействия на окружающую среду и здоровье человека. Для подобных территорий необходимо проводить адаптированный расчет оценки воздействия на здоровье человека с учетом особенностей (в том числе техногенной нарушенности) ландшафта, с учетом существующего или возможного нарушения естественного почвенного профиля.

В работе сформулированы три защищаемых положения.

Первое защищаемое положение: *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 основных поллютантов – никеля и меди отмечаются преимущественно в поверхностных водах, а в подземных водах лишь на участках с разрушенным органогенным слоем почв.*

Степень токсичности вод по результатам биотестирования – допустимая, при этом значения показателя токсического воздействия в поверхностных водах для меди выше, чем для никеля.

В доказательство этого положения приводиться большой фактический материал, характеризующий условия миграции химических элементов на рассматриваемой территории. Рассматриваются геологические условия территории, условия формирования поверхностных и подземных вод. Особенностью природных вод рассматриваемого района является весьма низкая минерализация, рН изменяется от 5,82 до 7,58. В силу особенностей влияния природных и техногенных факторов в пределах рассмотренного района концентрации никеля и меди изменяется от 0,02 до 66,3 мкг/дм³ и от 0,01 до 20,3 мкг/дм³ соответственно. Содержание этих элементов в подземных водах значительно ниже, чем в поверхностных. Современное эколого-геохимическое состояние природных вод на рассматриваемой территории является отражением влияния как техногенных факторов (главным образом выбросы медно-никелевого комбината), так и природных региональных (интенсивность водообмена, наличие месторождений полезных ископаемых). Результаты оценки токсичности природных вод методом биотестирования с тест-объектом *Paramecium Caudatum* – инфузория-туфелька показывают, что значение индекса токсичности изменяется в пределах от 3 до 43 %. Рассматриваемые воды в основном характеризуются допустимой степенью токсичности ($0 < T < 40\%$), т.е. экосистема еще способна поглощать и перерабатывать поступающие токсиканты. Накопление поллютантов в компонентах природной среды в зоне техногенного воздействия представляет потенциальную угрозу для здоровья человека. В связи с этим, была проведена оценка токсичности никеля и меди для здоровья человека с использованием экологической модели USEtox. Установлено, что значения показателя токсического воздействия никеля и меди на здоровье человека в поверхностных водах района зависят от расстояния от источника загрязнения. Наибольшие значения показателя токсического воздействия отмечаются для озера Монче, расположенного в 4 км от комбината, наименьшие – для водных объектов условно-фоновой зоны и района Хибинского массива. Общий уровень значений показателя токсического воздействия в воде выше для меди, чем для никеля.

Второе защищаемое положение. *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.*

В диссертации проведено исследование строения почвенного горизонта в исследуемом районе. Для подзолистых почв Кольского региона, формирующихся в

холодных местностях с хорошим промывным режимом, характерен элювиально-иллювиально-дифференцированный профиль: органогенный горизонт (О); подзолистый или элювиальный горизонт (Е) обедненный химическими элементами относительно других минеральных горизонтов; иллювиальный горизонт (В), образовавшийся в результате иллювиального накопления алюминиево-железисто-гумусовых комплексных соединений, постепенно переходящий в материнскую породу (С).

По результатам исследования предшественников известно, что в верхнем органогенном горизонте почвы фиксируются чрезвычайно высокие концентрации Ni и Cu. Это говорит о том, что данные металлы поступают из загрязненной атмосферы. Для минеральных горизонтов (Е, В, С) рассматриваемых почв наблюдается пониженное содержание большинства элементов в сравнении с кларками верхней части земной коры. Исключения составляют Br, I и Cl, что объясняется близостью моря, а также Te, Se, повышенное содержание которых связано с особенностями геологического строения этой территории.

В зоне техногенного воздействия для иллювиальных горизонтов содержание Cu составляет 1,8ОДК, Ni 1,2-4,4ОДК. Для других рассматриваемых элементов превышения отсутствуют. В горизонте Е наблюдается пониженное содержание большинства химических элементов относительно других горизонтов. Исключения составляют Ta, Pb и Bi для зоны воздействия, Mo, Ag и Sn для фоновой зоны.

В иллювиальном горизонте В, согласно особенностям генетического профиля подзолистых почв, происходит концентрирование химических элементов. Это находит отражение в геохимических рядах, где для иллювиальных горизонтов наблюдается большее количество элементов с коэффициентом концентрации >1 . Концентрации большинства химических элементов в почвенных горизонтах в зоне воздействия выше, чем на фоновой. Особенно значительные превышения ($C_{\text{зона воздействия}}/C_{\text{фоновая зона}}$) в горизонте Е наблюдаются по Ni - 17, Cu - 15,4, Se - 12,7; в горизонте В для Br - 9,7; в горизонте С для Ag - 12,7. Для таких элементов как Se, Ta и Th отмечается увеличение концентраций в горизонте С на фоновой территории относительно зоны воздействия.

На долю прочносвязанных соединений приходится основная часть общего содержания микроэлементов в почвах (до 90% и более). В остаточной фракции в рассматриваемых почвах остается связано большинство химических элементов, в среднем на нее приходится от 60 до 99% от общего содержания химических элементов. Фракция, связанная с оксидами и гидроксидами Fe и Mn для таких элементов как B, Si, Mo, Sn, Sb, Hf, Ta составляет до 40%.

Химические элементы, связанные в составе органических остатков и продуктов их трансформации (в том числе гумусовых веществ), также составляют значительную долю в общем уровне содержания микроэлементов в почве. На рассматриваемой территории в почвах с органическим веществом связана основная доля РЗЭ, В, Na, K, Rb, Zr, Mo, Sb, U, Hf, и Ta (от 45 до 95%), а также W, Sc, Ti, As, Se, Pb, Th (от 13 до 45%).

В водорастворимой фракции (I) на рассматриваемой территории в значительной доле находится только бром – в среднем 14%.

Обменная фракция (II) является ведущей или значительной по содержанию для Mg, Ca, Mn, Ni, Sr, Cd, Ba. Причем высокая доля обменной фракции во всех почвенных горизонтах подзолистых почв холмисто-увалистой равнины отмечается для Ca, Sr и Cd. Тогда как для Mg, Mn, Ni и Ba наблюдается увеличение процентной доли рассматриваемой фракции только в подзолистом горизонте (E). Отмечается также, что для Sr характерно стабильно высокое содержание в обменной фракции (II) во всех почвенных горизонтах территории холмисто-увалистой равнины, тогда как в почвах Хибинского массива эта фракция составляет только 10,5%.

Специфически сорбированная фракция (III) является значительной по содержанию для Be, Cu, Ni, Cd, Ba и часто является ведущей для Si, доля которого в данной фракции составляет до 29,4%. Увеличение процентной доли рассматриваемой фракции в подзолистом горизонте наблюдается для следующих элементов: Al, Si, Cr, Mn, Fe, Ca, Ni, Cu, Zn, Ba, тогда как в иллювиальном горизонте для Be, Ge, Cd. Стоит отметить, что для всех РЗЭ происходит увеличение процентной доли специфически сорбированной фракции в условно-фоновой зоне до 6,2-11,9% при том, что в зоне воздействия она составляет от 3,7 до 6,5%.

Наиболее интенсивное накопление никеля и меди отмечается в иллювиальном горизонте (B) в зоне воздействия выбросов комбината. В целом же для горизонта B характерно преобладание остаточной фракции – 42-98% как для никеля, так и для меди. В зоне воздействия отмечается повышение доли подвижных форм никеля и меди (фракции I, II, III) относительно условного фона.

В эксперименте по определению токсического действия на водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) отмечается, что более высокая степень токсического эффекта характерна для подзолистого горизонта. Это может быть связано с наличием большей доли подвижных форм химических элементов в данном почвенном горизонте, выявленной для данного типа почв. Наибольшие значения показателя токсического воздействия Ni и Cu в почвах наблюдаются для точек отбора проб в зоне воздействия, на расстоянии 2-7 км от источника загрязнения. Общий уровень значений показателя токсического воздействия в почве для никеля выше, чем для меди, в отличие от воды, где наблюдается обратная картина.

Третье защищаемое положение. *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.

В центральной части Кольского региона, в зоне влияния воздушных выбросов медно-никелевого комбината атмосферные осадки содержат значительное количество поллютантов – Ni, Cu, SO_4^{2-} .

В зоне воздействия на территории с сохранившейся растительностью поверхностные воды и почва отличаются значительным накоплением никеля и меди, тогда как подземные воды остаются незагрязненными. В почвенных горизонтах территории нарушенного ландшафта также наблюдается значительное концентрирование никеля и меди, тогда как в подземной воде повышены только концентрации никеля, а концентрации меди остаются здесь на уровне фона.

На территории с разрушенным органогенным слоем происходит вынос Ni водным раствором, но связывание Cu во вторичной фазе. Это может происходить за счет превышения сорбционной способности почвы по никелю, в следствие более высокого его поступления с выбросами, поскольку способность поверхности почвенных частиц удерживать металлы зависит не только от свойств иона металла и средних показателей свойств поверхности, но и от степени заполнения поверхности этими металлами (уровня загрязнения почв). В тоже время в почвах зоны воздействия выбросов медно-никелевого производства, по сравнению с более удаленными от источника выбросов территориями, увеличивается содержание и доля подвижных форм этих элементов. Кроме этого, в местах, где длительная техногенная нагрузка привела к деградации верхнего органогенного слоя, происходит продвижение более подвижных форм химических элементов вниз по почвенному профилю и возрастание нагрузки на иллювиальный горизонт как на хемосорбционный защитный барьер. В свою очередь, это определяет химический состав и степень загрязнения грунтовых вод.

Поставленные в диссертации задачи выполнены. Повышенные концентрации никеля и меди в поверхностных водах западной части исследуемой территории и наличие минеральной фазы оксидов и гидроксидов меди свидетельствует о значительном влиянии на формирование химического состава природных вод техногенных факторов. Диссертантом показано, что при инфильтрации атмосферных осадков через почву, большая часть тяжелых металлов связывается в разных почвенных горизонтах. Поэтому в зоне техногенного влияния прослеживается увеличение содержания никеля и меди в почвенных горизонтах и доли их подвижных форм.

Несомненным достижением работы является исследование форм нахождения микроэлементов в почвах на загрязненной и фоновой территории. Установлено, что важными факторами, влияющими на содержание, распределение и формы химических элементов (в особенности тяжелых металлов) в бореальных почвах, является их переувлажненность, слабокислая и кислая реакция среды, легкий механический состав, а также явления, связанные с периодическим

промерзанием и протаиванием почв. Техногенным фактором выступают выбросы промышленных предприятий в атмосферу и последующее осаждение первичных соединений поллютантов на почвенный покров (преимущественно в форме оксидов или солей). Такие соединения являются термодинамически неустойчивыми, в виду существенных отличий почвенных условий от условий их формирования. В результате эти соединения постепенно растворяются, и тяжелые металлы переходят из твердой фазы в жидкую. Далее свободные тяжелые металлы в почвенном растворе вступают в обратимые взаимодействия с неорганическими и органическими компонентами почвенного раствора за счет процессов гидролиза, гидратации и комплексообразования. Свободные и образовавшиеся ассоциированные формы металлов взаимодействуют с другими эффективными фазами почв, включая микроорганизмы и корневые системы растений, вступая, таким образом, в биогеохимический круговорот. Подвижные формы и их миграция вниз по почвенному профилю во многом и определяют химический состав и степень загрязнения грунтовых вод. Образование прочносвязанных соединений предотвращает загрязнение грунтовых вод, но способствует накоплению загрязнителей в самой почве. При превышении ее емкости по данным элементам может произойти обратный переход тяжелых металлов в почвенный раствор, т.е. почва будет являться источником вторичного загрязнения. на исследуемой территории влияние выбросов медно-никелевого комбината прослеживается в увеличении концентрации никеля и меди в иллювиальном (В) горизонте почв, превышающих ОДК. Важное значение имеет то, что в почвах зоны воздействия выбросов медно-никелевого производства, по сравнению с более удаленными от источника выбросов, увеличивается содержание и доля подвижных форм основных поллютантов региона - Ni и Cu. Это и является основным следствием техногенного загрязнения – увеличение доли подвижных форм, определяющих высокую миграционную способность и биодоступность тяжелых металлов.

Представленные результаты позволяют оценить влияние медно-никелевого комбината на природные среды через загрязненную атмосферу. Так загрязненные атмосферные осадки попадают в поверхностные водные объекты, либо на поверхность почв, где формируется поверхностный сток. При инфильтрации атмосферных осадков через почву, большая часть тяжелых металлов связывается в почвенных горизонтах. В зоне воздействия на территории с сохранившейся растительностью поверхностные воды и почва отличаются значительным накоплением никеля и меди, а подземные воды остаются не загрязненными. В условиях техногенно-нарушенного ландшафта там, где разрушен почвенно-растительный слой, влияние деятельности медно-никелевого комбината прослеживается в состоянии и подземных вод.

Диссертация имеет большую практическую значимость, связанную с тем, что в ней на примере воздействия выбросов обогатительного комбината показано каким образом формируется загрязнение окружающей среды на огромной площади окружающей территории. В диссертации проведена оценка показателей

токсического воздействия никеля и меди на здоровье человека, что позволяет продемонстрировать потенциальное влияние на здоровье условий окружающей среды, обусловленных как природными, так и техногенными факторами.

Замечания

1. В структуре диссертации применяется слишком мелкое дробление разделов, которое включает до четырех значащих цифр. Разделы могут включать всего половину страницы текста. Например, в разделе 2.2.6.1. приведено два очень сложных рисунка, взятых с электронной карты и приведено всего несколько строк из пояснительной записки к карте. Интерпретации этих карт в контексте диссертационной работе не приводится. Рисунок 2.2.6.1.2. перегружен информацией, которая совершенно не относится к теме диссертационной работы – владельцы лицензии, фонд недр и др. В условных обозначениях приведены виды ПИ, которых нет на карте и, наоборот, на карте есть, а в условных нет.
2. Нумерация рисунков производится по этим мелким разделам, поэтому есть рисунки содержащие пять значащих цифр и сложно выяснить, сколько всего рисунков в диссертации. Надо было сделать единую нумерацию по всей работе или хотя-бы по главам.
3. На рисунках 2.3.4., 4.1.4. не приведен масштаб карт, поэтому трудно оценить площади подверженные загрязнению и механическому нарушению.
4. Интересная информация по соотношению химических элементов в поверхностных и подземных водах приведена на рис. 4.1.2., но с чем связано различное поведение этих элементов осталось не выясненным.
5. Не понятно для чего рисунок 4.1.3. разделен на три группы (А.,Б.,В.). Далее в тексте приведенные отношения не обсуждаются.
6. В таблице 4.1.4. приведен микрокомпонентный состав поверхностных и подземных вод, рассчитаны средние значения, но не указано, сколько проб было использовано в выборке. Не понятно, сколько проб характеризует микрокомпонентный состав озера Имандра, если всего одна проба, то это не будет представительным результатом.
7. В диссертации приведены содержания редкоземельных элементов, но, к сожалению, не проводится геохимический анализ их возможного поступления. Можно было привести график их распределения, нормированный по NASK или др. стандарту.
8. Не понятно, каким образом выявлены геохимические ряды, приведенные в таблице 4.1.5. Что было принято за фон? Может быть, следовало применить многомерные методы обработки информации?
9. На рис. 4.2.1. приведены соотношения между различными формами миграции в поверхностных и подземных водах установленные экспериментально. Набор химических элементов разный, как их можно

сравнивать? На этом рисунке приведены компоненты макросостава – Mg, Si; РЗЭ; благородные металлы; бром и др. Надо было каким-то образом их разделить и объяснить их формы нахождения.

Заключение

Несмотря на указанные замечания, 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 её автор Воробьёва Дарья Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.21. Геоэкология.

Плюснин Алексей Максимович,

доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Геологический институт им. Н.Л. Добрецова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Улан-Удэ, заведующий лабораторией гидрогеологии и геоэкологии

e-mail: plusnin@ginst.ru

670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, ба,

тел. 8(3012)433955

<http://geo.stbur.ru/>

Я, Плюснин Алексей Максимович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«29» апреля 2022



Подпись Плюснина Алексея Максимовича заверяю

