

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Юркевич Наталии Викторовны «Техногенные экосистемы: динамика развития и ресурсный потенциал (на примере хранилищ отходов горнорудного производства в Кемеровской области и Забайкальском крае», представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых**

Диссертация посвящена актуальной теме выявления закономерностей геохимической эволюции техногенных экосистем, установления механизмов воздействия отходов разработки месторождений на состояние окружающей среды, определения ресурсного потенциала техногенных месторождений. Большое внимание в диссертации уделено обобщению полученных знаний поведения токсичных химических элементов в природно-техногенных системах. Показано, что существуют перспективы извлечения ценных компонентов из отходов, высокие концентрации Cu, Zn, Ag, Au делают такую переработку рентабельной и позволяют рассматривать хранилища в качестве «техногенных месторождений». Решение проблемы техногенного загрязнения определяется социальной значимостью охраны окружающей природной среды и водных ресурсов.

**Цель работы** заключается в получении количественной информации о строении, составе и ресурсном потенциале техногенных экосистем и выявлении закономерностей миграции вещества с водными и воздушными потоками под воздействием факторов долговременного химического выветривания с помощью комплекса современных методов.

**Основные задачи исследования:** Установить взаимосвязи между электрофизическими и геохимическими параметрами среды, разработать геохимико-геофизическую методику исследования состава техногенных систем с использованием методов электротомографии, геохимической и газоаналитической съемки. Определить строение техногенных экосистем и основные закономерности их трансформации с течением времени. Оценить экологический ущерб и ресурсный потенциал техногенных экосистем (на примере отвалов и хранилищ Кемеровской области и Забайкальского края).

**Материалы и методы.** Диссертационная работа базируется на материалах, полученных при выполнении полевых и лабораторных исследований. При проведении

полевых работ использовались методы электроразведки с построением геоэлектрических разрезов и их интерпретации на качественном уровне с прогнозом существования проводящих зон, приуроченных к горизонтам высокоминерализованных поровых растворов; газоаналитические исследования с применением портативного газоанализатора ГАНК-4; полевые потенциометрические и кондуктометрические измерения значений pH, Eh, электропроводности дренажных растворов, грунтовых и речных вод; геохимические и гидрохимические полевые наблюдения и опробование компонентов природно-техногенных систем. В лабораторных условиях проводились геохимические эксперименты по извлечению водных вытяжек из вещества отходов, по газогенерации веществом отходов с участие биоты, измерение концентрации макро и микрокомпонентов с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Анализ твердого вещества рентгенофлюоресцентным (РФА) методом, рентгенофлюоресцентным методом с синхротронным излучением (РФА-СИ) и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой с предварительной пробоподготовкой. Определение минерального состава твердого вещества, сухих остатков с использованием рентгеноструктурного анализа (РСТА) и электронно-сканирующей микроскопии (Jeol JSM-638OLA). Проведено термодинамическое моделирование химических форм нахождения элементов в растворе при помощи программы и базы данных WATEQ4F с учетом электрической проводимости растворов. В основу работы положены результаты анализов более 340 проб водных вытяжек, поровых, дренажных и поверхностных вод, 832 образцов вещества отходов из 85 шурфов, 92 геоэлектрических разреза, 44 пробы атмосферного воздуха отобранных на шести хвостохранилищах в Кемеровской области и Забайкальского края.

**Защищаемые положения.** В диссертационной работе сформулировано четыре защищаемых положения. В первом защищаемом положении утверждается, что применение электроразведки позволяет установить строение техногенной залежи, так как слабо-окисленные тонкозернистые отложения и гипергенно-трансформированные горизонты характеризуются разным удельным электрическим сопротивлением. Во втором защищаемом положении утверждается, что процессы окислительного выщелачивания металлов и металлоидов из вещества отходов интенсифицируются в зоне гиперкриогенеза на границе техногенных отложений и мёрзлых пород за счёт сезонного колебания температур. В третьем защищаемом положении доказывается, что сезонные и суточные колебания температуры способствуют продукции серо-, азот- и углеродсодержащих газов из вещества сульфидсодержащих отходов. За эмиссию метилированных форм серосодержащих соединений (диметилсульфид – до 420 мкг/м<sup>3</sup>) отвечают бактерии *Bacillus Mycoides*. В четвертом защищаемом положении говорится, что на основании

геохимико-геофизической методики может быть сделан прогноз экологического ущерба и рассчитан экономический эффект от вторичной переработки техногенных месторождений.

**Личный вклад автора.** Автором диссертации были поставлены задачи исследований, организованы работы по созданию системы наблюдений за техногенными системами при помощи геофизических, геохимических и газоаналитических методов. Автор работы принимала непосредственное участие в проведении полевых измерений физико-химических параметров техногенного вещества, порового и дренажного растворов, расчете форм нахождения элементов в системе раствор – твердая фаза. Диссертантом были проведены лабораторные эксперименты по образованию газовых фаз и численное моделирование геохимических процессов, протекающих в техногенных залежах.

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, включающего 204 наименования. Объем диссертации составляет 291 страницу, включая 49 таблиц и 80 рисунков.

**В первой главе** рассматривается состояние проблемы хранения отходов горнодобывающей промышленности. Указывается, что проблема окисления сульфидов и кислого дренажа (AMD) является одним из основных направлений мировых исследований за последние 50 лет. Даётся определение основных понятий, которые используются в диссертационной работе: техногенная экосистема, гиперкриогенез. Даётся обоснование применения электроразведки на техногенных месторождениях. Констатируется, что остаются малоизученными электрохимические процессы, протекающие в толще песков, в том числе вклад вторичных сульфатных минералов в общую электропроводность. Ставится задача исследования природы электрической проводимости отходов, о вкладе в него проводимости минерального остова и порового раствора.

**Во второй главе** приведены подробные схемы исследований всех изученных в работе хвостохранилищ. На спутниковые снимки вынесены геофизические профили и места размещения шурфов, места отбора проб поверхностных и подземных вод. Приведенные схемы хорошо проиллюстрированы, показан регион исследования и исследуемые объекты, указаны масштабы на рисунках, направления прохождения профилей и пр.

Общая характеристика объектов исследования сведена в таблице, где указаны тип руд, основные компоненты минерального состава, тип переработки, содержание сульфидной и сульфатной форм серы.

**Третья глава** посвящена методологии и методам исследования. Здесь приведен подробный алгоритм проведения полевых геохимических и геофизических исследований.

Геохимическое опробование проводили в шурфах глубиной 1.5-2.0 м. На месте из части каждой пробы изготавливается суспензия (паста), для чего к твердому веществу добавлялась дистиллированная вода. Такой метод опробования позволяет получить первичную информацию о составе жидкой фазы, формирующейся при контакте вещества отходов с атмосферной водой. Пробы дренажных и речных вод брали с глубины 20 см, грунтовых вод из скважин с глубины 10-30 м, в стеклянны<sup>е</sup> 1 л бутыли для анализа на основной ионный состав, в пробирки 10 мл с фильтрованием через мембранный фильтр 0.45 мкм и подкислением перегнанной азотной кислотой для последующего определения микроэлементного состава. Измерение концентраций газов (CS<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>SO) проводили при помощи портативного газоанализатора ГАНК-4 (Москва), оснащенного химической кассетой (SO<sub>2</sub>) и оптическими детекторами (CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>SO). Для этого на поверхности изучаемого объекта выкапывались лунки глубиной 20 см по регулярной сети опробования 50 x 50 м, в нее помещался измерительный зонд и измерялась концентрация газа. Электротомография на каждом из исследуемых объектов проводилась на двух профилях. Измерения проводились по нескольким параллельным профилям, расположенным на расстоянии 50 м друг от друга, и одному перпендикулярному. Шаг измерений по профилю составлял 5 м.

Для построения цифровой модели рельефа (ЦМР) применялся фотограмметрический метод аэрофотосъемки при помощи БПЛА Xiaomi Mi Drone. Было получено 134 фотоснимка с высоты 120 м, с продольным и поперечным перекрытием не менее 50 и 70 %. Разрешение фотоснимков составило 4000×3000 пикселей. В качестве точек геопривязки ЦМР использовались на местности опознавательные знаки с известными абсолютными координатами, определенными с помощью спутниковой навигации ГЛОНАСС/GPS.

Химический анализ твердой фазы проведен методом РФА и РФА-СИ. Растворенные вещества анализировались при помощи ион-селективной потенциометрии, турбодиметрического метода и метода атомно-эмиссионной спектрометрии (ИСП-АЭС) на приборе IRIS Advantage (Thermo Jarrell Ash, США). Анализ состава газовой фазы в лабораторных условиях при помощи хромато-масс-спектрометра, разработанного и изготовленного в лаборатории полевых аналитических и измерительных технологий ИНГГ СО РАН. Полученные данные хроматографической масс-спектрометрии обрабатывали с помощью программы AMDIS (Automatic Mass Spectral Deconvolution and Identification System), идентификацию отдельных компонентов проводили по масс-спектрам электронной ионизации с использованием библиотеки масс-спектрометров NIST/EPA/NIH. Для выяснения доли растворимого вещества в твердой фазе использован

метод водных вытяжек. Для выяснения роли биотических факторов в формировании газовых ореолов над техногенной залежью проведены лабораторные эксперименты. Было проведено культивирование выделенного из вещества отходов (на примере Урских отвалов, Кемеровская область) штамма *Bacillus mycoides* с последующим анализом состава накопившихся над культуральной жидкостью соединений. И затем были отобраны пробы воздуха для последующего анализа в лаборатории полевых аналитических и измерительных технологий методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Термодинамическое моделирование форм перехода химических элементов из вещества отходов в водный раствор и дальнейшей их миграции с дренажными и речными водами проводилось при помощи нескольких программных продуктов: Visual Minteq 3.0 [Gustafsson, 2011] и Wateq4F [Ball & Nordstrom, 1991].

В главе большое внимание уделено методикам расчета ресурсов полезных компонентов находящихся в хвостах, ущербам водным и земельным ресурсам окружающей территории и рентабельности вторичной переработки техногенных месторождений.

Весь полученный при выполнении диссертационной работы фактический материал сведен в таблицу, расположенной в конце главы. Здесь приведено содержание проведенных работ и количественные характеристики пройденных профилей, сделанных разрезов, отобранных проб воды, газов, твердого вещества по всем объектам исследования. В этой таблице также приведен объем проведенных лабораторных исследований, который включает процедуру, вид анализа и полученный фактический результат.

**В четвертой главе** приведены результаты геохимических и геофизических исследований на рассматриваемых техногенных объектах.

Построены геоэлектрические разрезы отвала Дюков Лог по профилям электротомографии. Установлено, что по физико-химическим параметрам вещество отходов делится на два типа: окисленный материал с низкими значениями pH паст (2-4), высокими окислительно-восстановительными потенциалами (+400+600 мВ) и нейтральные пробы (pH 7.0-7.7) со значениями Eh от 100 до 150 мВ. Наиболее низкие значения УЭС (2-9 Ом·м) соответствуют окисленному веществу. Сопоставление геофизических и геохимических данных показало, что существует обратная корреляция между УЭС паст и суммарной концентрацией металлов в веществе отходов, что отражено в распределении этих параметров по глубине шурфа. Кроме того, значения УЭС паст обратно коррелируют с содержанием сульфатной серы в твердом веществе, суммарными

концентрациями металлов (Fe, Mn, Al, Zn, Cu, Cd, Pb) и цинка в водных вытяжках. Это свидетельствует о приуроченности зон с низкими значениями УЭС к горизонтам интенсивного окисления сульфидного вещества с образованием вторичных сульфатных минералов. Гипотеза, что электропроводность отходов Дюкова Лога обусловлена только минерализацией порового раствора не подтвердилась сопоставлением с реально обнаруженными концентрациями растворенных веществ. Это свидетельствует о существенном вкладе в УЭП исследуемых отходов минерального скелета. Поэтому для расчетов TDS флюида в хвостохранилищах необходимо использовать более сложные зависимости, для низкоомных коллекторов с учетом глинистости.

Талмовские пески. Верхняя часть разреза (глубины 0-5 м) представлена наиболее проводящими породами с сопротивлениями 1-20 Ом·м. Верхние слои сложены из крупного песка с преимущественно кварцевым, баритовым и пиритовым составом. Глубже 30 см вещество представлено красными и ярко-красными крупнозернистыми песками, а основными минеральными фазами являются барит и пирит. Графики изменения значений pH и удельного сопротивления по глубине являются по существу зеркальными отражениями относительно распределения Eh: горизонты с наименьшими значениями pH характеризуются высоким окислительно-восстановительным потенциалом и низким сопротивлением (высокой проводимостью). Значения pH возрастают, а Eh и удельное сопротивление уменьшаются с глубиной вследствие течения слабощелочных грунтовых вод в шурфе после глубины 1.2 м. Общие концентрации Cu, Zn, Cd и Pb в водных вытяжках и влажность отходов в самом низком горизонте увеличиваются, что указывает на интенсивное выщелачивание. Самые низкие удельные сопротивления находятся также в водоносных горизонтах с самыми высокими концентрациями  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  в водных вытяжках. Процент водорастворимых форм Cu, Zn и Cd в нижнем горизонте значительно выше, чем в верхних слоях.

Урские отвалы. Основные элементы в поровых растворах кварц-баритового отвала – Fe, Al, Ca, следующие по распространенности – Si, Na, K, Zn, Cu. Поровые воды барит-пиритового отвала в наиболее высоких концентрациях содержат Fe и Si, а концентрации Ca, Al, Na и K – существенно ниже. Основные микроэлементы: Al, Cu, Zn, Pb, Sb, Mo, Tl – для барит-пиритового отвала и Zn, Mn, Sr, Co, Ni, Mo, Li, Cs – для кварц-баритового. Сравнение концентраций элементов в поровых водах показывает, что в кварц-баритовом отвале по сравнению с барит-пиритовым наиболее велика разница в концентрациях Mg, Ca, Al, а в микрокомпонентном составе – Cr и Ni. В веществе из отвала с наименьшим сопротивлением (0.1-1 Ом·м) найдены так называемые «геохимические барьеры» – концентраторы металлов и примесных элементов. Поровые растворы из этого горизонта

содержат в сумме около 12 г/л металлов, As, Sb. При одном и том же соотношении вода / порода = 1/2 из всех типов исследованных пород в Урских отвалах наименьшими сопротивлениями (1-5 Ом·м) обладают пиритные пески фракции 0.25 мм. Проводимость в данном случае связана не только с минерализацией порового раствора, но и с проводящей минеральной структурой сульфидов.

Комсомольское хвостохранилище. В наиболее проводящем слое наблюдаются самые высокие концентрации As, Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Hg, Sb. Низкие значения удельного сопротивления хвостов соответствуют слоям, в которых концентрируются металлы.

Аномально-проводящие зоны располагаются на глубинах 1-1.5 м и соответствуют пути дренирования песков. Горизонт подземных вод залегает на глубине 2 м и имеет УЭС 15 Ом·м. Были выявлены проводящие зоны, соответствующие материалу хвостов и дренажным потокам. Зоны высокой проводимости в окисленных хвостохранилищах указывают на локальные участки с высоким потенциалом образования кислоты и существующими кислыми поровыми растворами.

Шахтаминское хвостохранилище. В самом верхнем поверхностном горизонте идёт активный вынос вещества за счёт окисления и выщелачивания атмосферными осадками, техногенные потоки хорошо маркируются данными электротомографии (УЭС  $\leq$  10 Ом·м). Глубже сезонного талого слоя (1.6 м) на границе с зоной вечной мерзлоты формируется техногенный геохимический барьер. Ещё один геохимический барьер формируется в подповерхностном слое (первые 50 см) за счет смены физико-химических условий (Eh падает, pH растёт), здесь наблюдается резкий скачок суммарной концентрации металлов.

Дарасунское хвостохранилище. Верхние слои до глубины 53 см в зоне активного криогенеза подвергаются интенсивному выветриванию за счёт сезонных колебаний температур и влажности, происходит выщелачивание и вынос с водными потоками широкого спектра химических элементов. В промежуточном горизонте на глубинах 50-113 см располагается пылеватый влажный материал (влажность 25-30 %) с повышенными значениями Eh, в котором в чрезвычайно высоких концентрациях накоплены мышьяк (до 4831 г/т), селен (6.1 г/т), сурьма (170 г/т), золото (1.1 г/т), серебро (7.7 г/т). Этот горизонт отвечает зонам пониженного сопротивления на геоэлектрическом разрезе, полученном при помощи метода электротомографии. Со временем эти слои по аналогии с вышележащими будут подвергаться окислению, выветриванию и выносу химических элементов с водными потоками. В пределах этого активного слоя обнаружен физико-химический геохимический барьер на глубине 65-70 см с резким скачком значений Eh и концентраций химических элементов. Ещё один геохимический барьер,

концентрирующий химические элементы, определяется на глубине 113 см на границе с мерзлым грунтом. Неравномерное распределение растворённых форм элементов свидетельствует о наличии геохимических барьеров, предположительно на глубинах 65-67 см и 78-83 см, где происходят скачкообразные изменения рН, вследствие чего идёт переход элементов (Mg, Al, Na, K, Si, As, Sb, Zn, Cu, Zr, Nb, Ta, Te) в раствор или же сорбция элементов (Cr, Fe, Ag, Pb, Bi).

**Глава 5.** Представлено обоснование механизмов миграции вещества из техногенных экосистем с водными и газовыми потоками.

В этой главе приведено очень много фактических данных по миграции водных растворов и газовых потоков, полученных при проведении полевых исследований с использованием геофизических методов.

Показано, что присутствие геологических разломов в зонах распространения дренажных потоков приводит к миграции высокоминерализованных растворов в глубокие подземные горизонты на глубину 15 м и более. Выявлена термическая аномалия в пределах Урских отвалов, связанная с экзотермическими реакциями в насыпи, откуда поступают подогретые растворы. По данным газоаналитических исследований показано, что в данной зоне происходит активное газовыделение, в том числе диметилсульфида биотического происхождения ( $C_2H_6S$ ) за счет метилирования сульфидсодержащих соединений бактериями *Bacillus Mycoides*. В этой зоне обнаружен локальный разогрев грунта под шапкой снега до +5 °C при исследованиях отвала в феврале при температуре окружающей среды -20 °C. Именно в этой зоне в зимнее время наблюдается максимум эманаций  $C_2H_6S$  по сравнению с бесснежными участками отвала.

Установлено, что концентрация  $SO_2$  значительно превышает концентрацию других измеряемых газов: его содержание колеблется от 140 до 3600 мкг/м<sup>3</sup>. В составе газов обнаружен диметилселенид  $C_2H_6Se$ .

Детальное изучение геоэлектрической зональности проведено на участке с аномальными концентрациями газа – у подножия отвала с захватом его склоновой части методом микроэлектротомографии в весенне (май) и зимнее (февраль) время. По данным замеров в мае, значения УЭС в подповерхностном пространстве на склоне и у подножия колеблются в пределах 1-200 Ом·м, но под подошвой на глубине 0.5-1.5 м имеется зона пониженного сопротивления, которая, вероятно, соответствует линзе с высокоминерализованными пористыми растворами. Расположение канала выхода инфильтрационных растворов на поверхность соответствует зоне с аномальными концентрациями газа.

Около 100 летучих органических соединений было идентифицировано в пробах воздуха над отвалами с помощью анализа ГХ/МС. Концентрации ряда соединений серы, селена и азота, а также альдегидов, спиртов и кислот значительно превышают фоновые уровни. Предполагается, что эти соединения являются метаболитами бактериальной трансформации серосодержащих соединений в сульфидных отвалах. Сероуглерод является летучим соединением второго класса опасности, его среднесуточная предельно допустимая концентрация в воздухе населенных мест составляет  $5 \text{ мкг/м}^3$ , максимальная разовая доза  $30 \text{ мкг/м}^3$  согласно принятым гигиеническим нормативам в Российской Федерации. Обнаруженные концентрации превышают в 6-8 раз среднесуточные нормы и даже выше предельно-разовых. Учитывая, что изучаемые отвалы расположены на территории поселка Урск, дальнейший мониторинг концентраций этого соединения в поле заслуживает особого внимания.

Делается вывод, что области, подверженные наибольшим гипергенным изменениям, выявляются с помощью электротомографии как области аномального сопротивления, эти же зоны характеризуются повышенным газовыделением. Среди этих летучих соединений есть целый спектр опасных органических газов, концентрации которых превышают предельно допустимые значения.

Комсомольское хвостохранилище характеризуется очень низкими значениями рН (1.91), высокими концентрациями сульфат-анионов (160 г/л), высокими значениями электропроводности (2400 мкСм/см) и окислительными значения Eh (+510 мВ). Кислые условия благоприятствуют выщелачиванию металлов из твердого материала и растворению вторичных минералов. Концентрации Fe и Al чрезвычайно высоки (42 и 1.9 г/л соответственно), а концентрация As достигает 12 г/л. Установлена миграция дренажа за пределы хвостохранилища, направление этой миграции определено при помощи электротомографии. Мышьяк в повышенных концентрациях обнаруживается в загрязненном водотоке и даже в колодцах с питьевой водой. Изменение физико-химических условий (особенно снижение Eh в глубоких горизонтах) может привести к восстановлению As (V) до его трехвалентной формы, более подвижной и токсичной.

При газовой съемке поверхности хвостохранилища были определены контрастные аномалии  $\text{SO}_2$  в воздухе. Практически везде над поверхностью хвостохранилища концентрации  $\text{SO}_2$  превышают ПДК для загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Установлено, что большое влияние на газообразные выбросы оказывает разница температур окружающего воздуха и хвостохранилища. Вечером поверхность еще теплая и температура воздуха снижается, что приводит к значительному увеличению скорости поступления диоксида серы по сравнению с наблюдаемой в дневное время.

Основными причинами наблюдаемых во времени изменений содержания  $\text{SO}_2$ , вероятно, являются суточные колебания температуры и различные режимы охлаждения вещества отходов и воздуха. Последняя причина не только приводит к газовыделению из межпорового пространства, но и изменяет активность бактериальных сообществ, трансформирующих минеральную матрицу хвостохранилищ.

На Шахтаминском хвостохранилище изучены формы миграции токсичных элементов. В результате расчётов, выполненных при помощи Visual Minteq/Wateq4f установлено, что формы миграции Mo представлены преимущественно  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MgMoO}_4(\text{aq})$ ,  $\text{CaMoO}_4(\text{aq})$ , и незначительным количеством  $\text{HMnO}_4^-$  и  $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{aq})$ . Доля  $\text{MoO}_4^{2-}$  в русле Шахтамы уменьшается вниз по течению и составляет 72-75 % от общего содержания всех форм молибдена за счет увеличения содержаний аквакомплексов  $\text{MgMoO}_4(\text{aq})$  и  $\text{CaMoO}_4(\text{aq})$  (рис. 5.23). Кадмий мигрирует большей частью на всех участках отбора проб в виде свободного  $\text{Cd}^{2+}$  иона, доля которого несколько снижается за счет увеличения содержания сульфатных и карбонатных аквакомплексов  $\text{CdSO}_4(\text{aq})$  и  $\text{CdCO}_3(\text{aq})$ . Для Pb, отмечено наибольшее разнообразие форм нахождения, но  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{PbCO}_3(\text{aq})$  доминируют. Доля сульфатных форм в образце 5 (24 %) после снижения техногенной нагрузки сменяется образованием карбонатных комплексов  $\text{PbCO}_3(\text{aq})$ ,  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , и  $\text{PbHCO}_3^+$ , что, вероятно, связано с изменением pH в сторону подщелачивания. Формы миграции мышьяка в основном представлены  $\text{HAsO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  комплексами. При изменении физико-химических условий в скважине и реке,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  является преобладающим комплексом, в то время как в техногенном пруду мышьяк в основном представлен  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ .

Дарасунское хвостохранилище. В старом отвале концентрация цианид-анионов составляет 4 г/л, что определяет высокое процентное содержание  $\text{CN}^-$  (65 %) в основном анионном составе. Образцы осушенной пульпы содержат 700 мг/л  $\text{CN}^-$  (44 %). В составе поверхностных вод Дарасунской техногенной системы обнаружен широкий спектр микроэлементов. Среди этих элементов выделяется группа типичных рудных компонентов (Fe, Cu, Zn, Cd, Pb), примеси (As, Sb, Be, Tl) и благородные металлы (Ag, Au). В слабощелочных водах старого гидроотвала с повышенным содержанием цианидов, основные формы Zn, Cd, и Ag – цианидные комплексы. Свинец представлен в форме карбонатных комплексов  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^-$  (29 %),  $\text{PbCO}_3(\text{aq})$  (66 %), и гидроксидов  $\text{PbOH}^+$  (5 %). Медь представлена гидроксидными комплексами  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$  (48 %) и карбонатами  $\text{CuCO}_3(\text{aq})$  (34 %),  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^-$  (16 %). Преобладающей формой Au является гидроксидный комплекс  $\text{Au}(\text{OH})_4^{4-}$ .

Изучение вещественного состава отходов Дарасунского месторождения показало наличие горизонтов, в которых происходит выщелачивание и вынос трех групп химических элементов в зоне гиперкриогенеза: рудных элементов (Fe, Cu, Zn, Cd, Pb), благородных металлов и металлоидов (Au, Ag, As, Sb) и элементов-примесей (Be, Tl). Первые поступают в раствор за счет окисления сульфидных минералов. Золото и серебро мигрируют с водным раствором, как в виде коллоидных примесей, так и за счет образования собственных растворимых комплексных соединений с цианидными лигандами. Результаты корреляционного анализа подтверждают такой путь миграции в водных растворах: КК (Au-CN<sup>-</sup>) = 0.97, КК (Ag-CN<sup>-</sup>) = 0.99, КК (Cu-CN<sup>-</sup>) = 1.

В хвостохранилищах заброшенного Дарасунского рудника произошла активная гиперкриогенная трансформация, окисление отходов, выщелачивание химических элементов, образование высокоминерализованных сульфатных и цианидных растворов. Промытые окисленные горизонты характеризуются высокими электрическими сопротивлениями. Геохимические барьеры с высокой концентрацией металлов находятся во влажных «тонких» слоях с низким удельным сопротивлением.

**Глава 6.** посвящена расчетам ресурсов ценных компонентов и экологическим ущербам от хранилищ отходов. В главе освещает результаты расчётов объемов изученных техногенных тел, ресурсов металлов в твёрдом веществе и их водорастворимых форм на основании комплексной геохимической и геофизической схемы исследований, предлагаемой автором. Полученная информация служит основой для построения объемной модели распределения вещества внутри тела отвала: зная УЭС среды, можно перейти к значениям УЭП, а через них – к составу вещества. Такое построение даёт возможность скорректировать представления об объемах отвала, оконтурировать его границы, рассчитать ресурсы ценных и токсичных элементов с учётом общего содержания водорастворимых форм элементов.

На основании этой гипотезы совокупный объем отвала Дюков Лог составляет 1200 тыс. м<sup>3</sup>, что при плотности 1.9 г/см<sup>3</sup> составляет 2.3 млн. тонн. По данным о среднем элементном составе вещества отходов, которые были получены при помощи методам ИСП-МС, рассчитаны ресурсы ценных и токсичных компонентов в отвалах Дюков Лог. Так, при концентрации бария 13 мас. % его ресурсы в этом объекте составляют 161 240 тонн, а масса водорастворимых форм – 1.6 тонны. Аналогичным образом было рассчитано, что общий ресурс мышьяка – 490 тонн. Масса водорастворимого As, то есть подвижного при взаимодействии с атмосферными водами, составляет 10 кг.

По этой методике рассчитаны ресурсы полезных компонентов в Талмовских Песках и Урских отвалов.

Оценка ущербов. Полученные результаты были использованы для определения площади эпицентра загрязнения, центральной части и области депонирования при расчётах ущерба земельным ресурсам. Результаты экономической оценки экологического ущерба от загрязнения подземных и поверхностных вод вследствие попадания в них дренажных вод показали ежегодный ущерб в размере сотен миллионов рублей.

Приведено технико-экономическое обоснование извлечения барита из Урских отвалов. Показана экономическая эффективность вторичной переработки отвалов и извлечения баритового концентрата.

Проведен сравнительный анализ техногенных экосистем и реестр с оценкой ресурсов токсичных и полезных компонентов, выделено три группы по степени трансформации: начальная стадия, первая стадия и вторая стадия преобразования. Они различаются степенью экзогенного преобразования вещества отвалов и в различной степени могут вовлекаться во вторичную переработку.

Комплексный подход с применением геофизических, геохимических и эконометрических методов позволил определить объемы, рассчитать ресурсы и ущербы, соотнести эти величины и дать рекомендации по целесообразности переработки исследованных техногенных экосистем.

Таким образом, в диссертационной работе разработана комплексная методология изучения отходов горнорудного производства, включающая геофизические изыскания для установления зональности техногенных отложений, геохимическое опробование, лабораторные эксперименты и термодинамическое моделирование. На основании предложенной методологии произведены расчёты объемов хранящихся песков, определены в них ресурсы ценных и токсичных компонентов, произведены экономические оценки экологического ущерба, рентабельности переработки и рекультивации.

Представленная диссертационная работа содержит новую информацию, связанную с использованием геофизических методов для выявления закономерностей расположения высокоминерализованных растворов в толще техногенных песков, установлением зон окисления сульфидной минерализации и формированием геохимических барьеров. В работе показаны широкие возможности метода электротомографии для выявления электропроводящих зон в теле хвостов переработки руд, связанных не только с минерализованными растворами, но и с твердыми осадками, содержащими сульфидную минерализацию, что позволило использовать этот метод для построения объемной модели распределения вещества внутри тела отвалов.

Установлено, что геофизические методы могут быть использованы для выявления расположения поровых растворов, различающихся по кислотности и окислительно-восстановительному потенциалу. Установлено, что значения УЭС находятся в обратной корреляционной зависимости с содержанием сульфатной серы в твердом веществе суммарными концентрациями металлов (Fe, Mn, Al, Zn, Cu, Cd, Pb) и цинка в водных вытяжках. Зоны с низкими значениями УЭС приурочены к горизонтам интенсивного окисления сульфидного вещества с образованием таких сульфатных минералов как ярозит, гипс, англезит. Показано, что концентрации Cu, Zn, Cd в водных вытяжках увеличиваются с глубиной, т. е. их соединения мигрируют вниз вместе с кислым дренажным раствором, а свинец, который в кислых сульфатных условиях за счет формирования малорастворимого англезита ( $PbSO_4$ ) концентрируется в верхних горизонтах залежи.

Несомненным новым научным достижением диссертанта является представление результатов изучения состава газов, выделяющихся из отходов. Идентифицировано в пробах воздуха над отвалами около 100 летучих органических соединений. Концентрации ряда соединений серы, селена и азота, а также альдегидов, спиртов и кислот значительно превышают фоновые уровни. Сделано предположение, что эти соединения являются метаболитами бактериальной трансформации серосодержащих соединений в сульфидных отвалах. Показано, что области, подверженные наибольшим гипергенным изменениям, которые выявляются с помощью электротомографии как области аномально низкого сопротивления, характеризуются повышенным газовыделением. Среди летучих соединений есть целый спектр опасных органических газов, концентрации которых превышают предельно допустимые значения. Для доказательства образования газов из отвальных песков проведен лабораторный эксперимент с использованием культивированной бактерии вида *Bacillus mycoides*. В составе паровой фазы обнаружены органические серосодержащие, селенсодержащие, азотсодержащие соединения и др. вещества, представляющие опасность для животных и человека.

В диссертации изложены результаты многолетних (2006-2023 гг.) теоретических и прикладных исследований, выполненных лично автором, либо при его непосредственном участии при выполнении различных научных программ. По теме диссертационной работы соискателем опубликовано 12 статей в авторстве и 18 работ в соавторстве в рецензируемых международных и российских журналах. Издана одна коллективная монография. Опубликованы 52 статьи в материалах зарубежных и 13-ти российских конференций. Основные результаты научной работы докладывались на российских и

международных научных конференциях в разных городах России и зарубежных стран (Германия, Мексика, Египет, Болгария, Греция, Турция, Португалия, США, Австрия).

В автореферате отражены основные положения диссертации, содержание автореферата соответствует тексту диссертации.

Но вместе с тем к диссертационной работе имеются замечания.

### **Замечания к диссертационной работе**

1. Не совсем точно дано определение понятия «техногенная экосистема». Во-первых, автор в нее включает только отходы полиметаллических руд, а в работе рассматривает хвостохранилища на месторождениях барит-полиметаллических руд, золотосульфидных, золото-кварцевых руд, арсенопиритовых, медно-молибденовых руд. Во-вторых, вероятно, в данном случае идет речь не об «экосистеме» а о «геосистеме». Геосистема более общее понятие, так как экосистема объединяет только биоту, которая может реагировать на изменяющиеся условия окружающей среды. А геосистема включает в себя изменения, происходящие в геологической среде, к которым приспосабливается биота.

2. В работе нет сведений о чувствительности и точности определения микроэлементов, концентрации которых обсуждаются в водных пробах и твердых фазах.

3. Не приведены чувствительность и точность определения состава газов на портативном газоанализатора ГАНК-4 и хромато-масс-спектрометре ИНГГ СО РАН. Не приведены стандартные образцы, которые использовались при определении газового состава воздуха.

4. В таблице 5.7 представлены концентрации органических компонентов в приповерхностном слое воздуха. Не указано, на каком расстоянии от поверхности производились измерения, и какие значения нпо приняты для приведенных газов. Надо было привести значения этих нпо.

5. В пятой главе приведены схемы реакций образования серосодержащих газов. В приведенных схемах присутствуют такие газы как водород, сероводород, углекислый газ. Почему эти газы не фиксируются в газовых аномалиях над сульфидными залежами?

6. На стр. 151 отмечается возрастание содержания серосодержащих газов возле поверхности, но они тяжелее воздуха и должны мигрировать в нижнюю часть зоны аэрации. Необходимо дать объяснение их поведения.

7. На рисунках 5.16 и 5.17 приведен суточный ход концентрации диоксида серы, но не указана ошибка измерения, поэтому трудно судить о достоверности полученных материалов.

8. Бериллий, кадмий, молибден, свинец относятся ко второму классу опасности, а не к первому (приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 №552).

9. Не приведены условия проведения эксперимента образования газов микробиологическим путем. Какова была питательная среда, каково количество вносимых микроорганизмов, сколько было проведено экспериментов.

### **Заключение**

Диссертационная работа Юркевич Наталии Викторовны «Техногенные экосистемы: динамика развития и ресурсный потенциал (на примере хранилищ отходов горнорудного производства в Кемеровской области и Забайкальском крае)», является законченной научно-квалификационной работой. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Поставленные в диссертационном исследовании задачи выполнены, поставленная цель достигнута.

Полученные автором результаты опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Основные положения диссертации докладывались на научных российских и зарубежных конференциях и совещаниях.

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, имеют большое практическое значение. Они могут быть использованы при подсчете запасов полезных ископаемых в техногенных месторождениях. Полученные результаты могут быть полезны специалистам, чьи интересы связаны с проблемами разведки месторождений техногенных месторождений, и работ направленных на разработку планов рекультивации нарушенных горнодобывающим производством земель.

Несмотря на указанные замечания, диссертация соответствует требованиям, установленным в пунктах 9-14 Постановления Правительства РФ «Положения о присуждении ученых степеней от 24.09.2013 №842 (ред. от 26.09.2022 г), а её автор Юркевич Наталия Викторовна заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Плюснин Алексей Максимович,

доктор геолого-минералогических наук, по специальности 25.00.07 – Гидрогеология, заведующий лабораторией гидрогеологии и геоэкологии, ФГБУН Геологический институт им. Н.Л. Добрецова Сибирского отделения Российской академии наук.

670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а,  
тел. 8(983)631-06-69  
e-mail: [plyusnin@ginst.ru](mailto:plyusnin@ginst.ru)  
<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.

« 24 » 09 2024

Плюснин

Подпись Плюснина Алексея Максимовича заверяю

