

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Ладонина Дмитрия Вадимовича
«Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах»,
представленной в диссертационный совет Д 501.001.57 при Московском
государственном университете имени М.В. Ломоносова на соискание ученой
степени доктора биологических наук по специальности 03.02.13 –
почвоведение

Актуальность проблемы. Металлы и металлоиды играют ключевую роль в функционировании и устойчивости экосистем. Существует тонкая грань, когда металлы жизненно необходимы для биологического функционирования и когда они становятся потенциально опасными, а их биодоступность превышает гомеостатический контроль живого организма. Биодоступность металлов тесно взаимосвязана с их формой нахождения. В связи с чем, особую важность приобретают исследования загрязнения почв, ориентированные на получение объективной информации о видообразовании металлов. Сложность нахождения форм соединений металлов и металлоидов особенно ярко проявляется в отношении высоко динамических, физически и химически гетерогенных систем, таких как почва. Химические реагенты должны максимально обеспечивать полноту и селективность извлечения тех или иных соединений металлов. Однако, при работе с такой сложной полидисперсной гетерогенной системой как почва это практически недостижимо из-за проблем внутренней пространственной неоднородности почвенных образцов. Поэтому задача сводится к повышению информативности получаемых с помощью вытяжек результатов в связи с необходимостью получения адекватной оценки сегодняшнего состояния загрязненных почв, прогноза их изменения, поиска путей их улучшения. Эти обстоятельства свидетельствуют об актуальности исследования состояния тяжелых металлов техногенно-загрязненных почвах, которому посвящена рассматриваемая диссертация.

Степень обоснованности научных положений и выводов.
Предложенные диссидентом новые методологические решения и

масштабная экспериментальная база являются прорывными для химии соединений металлов в почвах. Предлагаемые методические и методологические подходы аргументированы и критически оценены по сравнению с существующими. Работа основана на результатах многолетних исследований, выполненных с соблюдением необходимых требований. Все полученные результаты оценены на статистическую достоверность, выборки показателей достаточны для их статистической обработки. Положения и выводы, представленные в диссертации, полностью вытекают из ее содержания и соответствуют целям и задачам исследования. Таким образом, обоснованность основных научных положений и выводов не вызывает сомнений.

Достоверность и новизна научных положений и выводов.

Соискателем выполнено комплексное исследование по изучению форм соединений большой линейки элементов в почвах при техногенном загрязнении. Доказана воспроизводимость полученных в работе результатов, обоснован подбор объектов. Экспериментальные данные соотнесены с результатами исследований отечественных и зарубежных ученых. Выводы диссертации основываются на статистически обработанных результатах исследований. Новизна работы состоит в том, что впервые детально изучен фракционный состав большого числа тяжелых металлов в сопряжении с исследованием их кислоторастворимых и подвижных форм. Отдельные неселективные вытяжки и последовательное фракционирование характеризует одну и ту же систему соединений металлов почвы. Связь между результатами, полученными теми и другими методами очевидна, но ее, как правило, не анализируют. Целесообразность совместного использования результатов, полученных двумя группами методов фракционирования, обусловлена двумя обстоятельствами. Во-первых, необходимостью раскрыть, на сколько это возможно, понятия о соединениях металлов, экстрагируемых индивидуальными экстрагентами. Во-вторых, их использование предоставляет возможность находить и разделить

антропогенную и природную составляющую содержания тяжелых металлов в почвах.

Автором проведен сравнительный анализ результатов исследования различных схем химического фракционирования тяжелых металлов в почвах. Изучено вторичное поглощение ионов тяжелых металлов при проведении последовательного фракционирования. Предложена научно-обоснованная схема последовательного фракционирования соединений тяжелых металлов в почвах.

Разработаны методические подходы к определению содержания большого набора тяжелых металлов в почвах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. На основе совместного использования данных об изотопном составе и содержании форм соединений свинца в почвах впервые предложены методические подходы для выявления источников загрязнения почв свинцом. Изучены закономерности распределения по формам соединений лантаноидов и элементов платиновой группы в почвах, подверженных техногенному воздействию.

Исследования Д.В. Ладонина, выполненные при использовании высокоэффективной и высокоточной аналитической приборной базы, получили широкую известность в области химии соединений тяжелых металлов в нашей стране и за рубежом.. Основные научные результаты диссертационной работы Д.В. Ладонина опубликованы в 131 научной работе, в том числе 5 монографиях и учебных пособиях, 24 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и 19 статьях, цитируемых в Web of Science и Scopus.

Значимость диссертации для науки и практики. Изучение форм соединений тяжелых металлов в загрязненных почвах является важной научной и практической задачей, поскольку ее решение позволяет оценивать и прогнозировать состояние почвенного покрова в целом. В свою очередь, оценка и прогноз экологического состояния почв сводятся к получению

информации о том, в состав каких почвенных соединений вошли поглощенные почвой соединения.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что обоснованы методические подходы к изучению загрязнения почв большим спектром химических элементов, включающие определение различных форм нахождения тяжелых металлов в почвах и не требующие нормирования по ПДК. Выявлен состав техногенных ассоциаций тяжелых металлов в почвах и источники загрязнения почв металлами.

Значение полученных соискателем результатов для практики состоит в том, что автором разработана и прошла метрологическую аттестацию методика выполнения измерений массовой доли тяжелых металлов в почвах и других природных объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, зарегистрированная в Федеральном реестре методик измерения (№ ФР.1.31.2009.06787). Предложены способы микроволнового кислотного разложения проб почв для определения тяжелых металлов методом ИСП-МС. Показано, что совместное использование схемы последовательного фракционирования и определение содержания кислоторастворимых и подвижных форм тяжелых металлов позволяет полнее охарактеризовать загрязнение почв тяжелыми металлами. Показана возможность выявления источников загрязнения почв тяжелыми металлами, редкоземельными элементами и элементами платиновой группы. Материалы диссертации используются автором в учебном процессе на факультете почвоведения МГУ.

Степень завершенности и качество оформления диссертации.
Проведенный соискателем анализ и интерпретация результатов свидетельствуют о том, что сформулированная в работе цель достигнута, а поставленные задачи решены. Научные положения и выводы, изложенные в диссертации, представляют собой завершенное научное исследование. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Диссертация изложена на 383 страницах, содержит 80 таблиц и 133 рисунка; состоит из введения, 9 глав, выводов, списка литературы, включающего 230 наименований, в том числе 138 на иностранных языках.

Основные результаты, полученные автором. Диссертационная работа состоит из двух основных блоков – методико-теоретического (главы 1-3) и экспериментального (главы 3-9). Согласно цели исследования и поставленным задачам предложены и обоснованы методические подходы к изучению загрязнения почв тяжелыми металлами, которые были апробированы на почвах территорий, испытывающих различные виды антропогенного воздействия – урболовандштадтов на примере города Москвы и техногенных ландшафтов в зоне воздействия металлургического комбината.

Во *введении* обоснована актуальность работы, её цель и задачи. Обозначены защищаемые положения, выносимые на защиту, определена новизна работы, ее теоретическая и практическая значимость.

В *первой главе* всесторонне изучены возможности использования метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) для химического анализа почв. Рассмотрена хронология усовершенствования оборудования и методик для анализа форм соединений элементов в почвах. Представлена аттестованная методика выполнения измерений массовой доли тяжелых металлов в почвах и других природных объектах методом ИСП-МС.

Во *второй главе* диссертации содержится характеристика объектов исследования. Приводятся условия модельного эксперимента по изучению влияния формы поступления тяжелых металлов на фракционный состав различных типов почв. Очень представительна география исследований по загрязнению почв, которую проводили на тест-территориях – урболовандштадтов г. Москвы, природно-техногенных почв зоны воздействия Череповецкого металлургического комбината и нативных почв заповедника «Кологривский лес».

В *третьей главе* диссертации описываются методы валового содержания и сравниваются различные схемы методов последовательного фракционирования соединений тяжелых металлов в почвах. Приводятся методические основы для извлечения подвижных форм тяжелых металлов из загрязненных почв. Показана высокая эффективность совместного использования методов последовательного фракционирования и определения кислоторастворимых форм тяжелых металлов в загрязненных почвах.

В *четвертой главе* приводятся сравнительные результаты по схемам последовательного фракционирования тяжелых металлов для различных типов почв в зависимости от формы их поступления в условиях модельного эксперимента. Показано, что форма поступления тяжелых металлов в почву при загрязнении может существенно влиять на формирование фракционного состава тяжелых металлов вследствие различий в растворимости и способности к трансформации в почве техногенных соединений.

В *пятой главе* приводятся результаты по изучению почв урболовандштатов на примере Юго-Восточного административного округа г. Москва при использовании метода масс-спектрометрии. Даны оценка распределения валового содержания, доля кислоторастворимых и подвижных соединений тяжелых металлов, выявлены особенности фракционного состава. В данных почвах наиболее часто встречаются повышенные содержания Zn, Pb, Cu, реже – V, Cr, Mn, Co, Ni, Cd. Такие элементы, как Sr, Mo, Ag, Sb, Ba, Hg, Tl, Th и U в основном содержатся в почвах ЮВАО в количествах, соответствующих почвам Европейской равнины.

В *шестой главе* излагаются результаты исследований формирования фракционного состава тяжелых металлов в почвах ландшафтов, зоны воздействия Череповецкого металлургического комбината в зависимости от формы их поступления при аэротехногенном загрязнении. Автором выявлено загрязнение почв V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Ta, W, Au, Tl, Pb, Th, U, РЗЭ и ЭПГ. Обосновано, что превышение количества кислоторастворимых соединений тяжелых металлов над суммой

фракций, извлекаемых из почвы при последовательном фракционировании, свидетельствует о наличии в почве соединений тяжелых металлов техногенного происхождения.

В *седьмой главе* приводятся данные по сравнительному изучению изотопного состава свинца в природных нативных почвах и в загрязненных почвах мегаполиса для целей диагностики техногенного загрязнения почв свинцом. Показана информативность изотопного состава как индикатора загрязнения почв свинцом и вклад техногенных соединений в изотопный состав, который возрастают в ряду: валовое содержание << кислоторастворимые формы < подвижные формы».

В *восьмой главе* приводятся результаты по содержанию лантаноидов в почвах тест-участков. Выявлено увеличение содержания лантаноидов вследствие техногенного загрязнения, которое идентифицировано по увеличению степени извлечения кислоторастворимых соединений и доли фракций, извлекаемых при последовательном фракционировании (специфически сорбированной, связанной с органическим веществом и связанной с (гидро)оксидами Fe и Mn). В незагрязненных почвах распределение лантаноидов по формам соединений лимитируется составом почвообразующих пород.

В *девятой главе* содержится информация об особенностях загрязнения почв, зоны воздействия металлургического комбината и почв мегаполиса элементами платиновой группы. Определены основные источники загрязнения почв элементами платиновой группы, которыми являются выбросы автотранспорта для мегаполиса и атмосферные выпадения для металлургического комбината.

К работе имеются замечания:

1. В настоящее время широкое распространение приобрел метод рентгенфлюоресцентной спектроскопии для определения валового содержания довольно широкого спектра элементов. Однако в работе не

упоминается данный метод и, соответственно, не приводится сравнение его с методом ИСП-МС.

2. Не совсем верно представлена в работе систематизация почвенных объектов исследования, которые на протяжении всей работы позиционируются только как «техногенно-загрязненные почвы». Хотя в работе рассматриваются почвы, испытывающие различные антропогенные воздействия. Это почвы городских агломераций, т.е. урбоэкосистем, почвы техногенных ландшафтов, разного уровня нагрузки, а также почвы нативных природных комплексов (почвы заповедников). Следовательно, весь спектр исследуемых объектов следовало бы в диссертационной работе представить шире как «антропогенно-преобразованные (трансформированные) и природные почвы».

3. К сожалению, в диссертации автор не приводит описание метода применения кислотных вытяжек. Не могу согласиться с утверждением соискателя о том, что ацетатно-аммонийный буферный раствор (ААБ) растворяет карбонаты и соединения тяжелых металлов, извлекаемые данной вытяжкой, относятся к специфически сорбированным. В методе Г.А. Соловьева (Практикум по агрохимии, 1989) по определению подвижных форм тяжелых металлов предусмотрено использование вытяжки ААБ с pH 4,5 для некарбонатных почв и с pH 4,8 на карбонатных почвах, чтобы избежать растворение карбонатов. Наши исследования подтвердили (Минкина и др., 2008), что стандартная ААБ-вытяжка с pH 4,8 может лишь частично растворять карбонаты. Также необходимо иметь в виду, что однократная обработка 1н NH₄Ac не вытесняет все обменные формы Cu, Pb и Zn (Minkina et al, 1998), т.к. она экстрагирует не более 50% щелочно-земельных обменных катионов, которые связаны значительно слабее, чем тяжелые металлы (Понизовский, Полубесова, 1990).

В мировой практике 1н ацетатно-аммонийный буферный раствор (ААБ) с pH 4,8 стандартно применяют для вытеснения обменных форм разных катионов

(Воробьева; Роузлл Д.Л. Почвоведение: методы и использование. М. Колос, 1998. 486 с.). По данным Soon и Bates (1982) экстрагируемые $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (рН 4,8) формы включают, в основном, неспецифически адсорбированные катионы, т.е. ту часть обменных катионов, которая удерживается почвой наименееочно. Основной механизм воздействия вытяжки ААБ направлен на вытеснение катионов. Поэтому, полагаю, что формы металлов, извлекаемые данной вытяжкой, следует отнести к обменным.

4. Трудно согласиться с утверждением автора (стр. 196) о том, что:

- а) превышение или равное содержание в некоторых случаях количества металлов, переходящих в 1 н. азотнокислую вытяжку, над их валовым содержанием является следствием высокого варьирования содержания металлов в исследуемых почвах и не должно расцениваться как аналитическая ошибка. При валовом анализе используют более агрессивные кислоты, чем 1н азотная кислота. Соответственно, возникает вопрос, почему (вывод 2) извлечение техногенных соединений можно достичь только 1н азотной кислотой, а не более агрессивными кислотами, используемыми при определении остаточной фракции.
- б) увеличение кислоторастворимого свинца в юрской глине по сравнению с почвенными горизонтами связано с ее более тяжелым составом (стр. 249).
- в) На стр. 145 автор пишет: «Хотя свинец активно взаимодействует с органическим веществом почвы, связи между содержанием свинца в кислотной вытяжке и во фракции, связанной с органическим веществом не выявлено». В то же время на рис. 3.14 (стр. 144) приведен коэффициент корреляции между ними, равный 0,82.

5. Поскольку нет нормирующих характеристик для элементов группы платины (ЭПГ) в почвах, не совсем корректно писать о загрязнении ими исследуемых территорий – вывод № 8. Мы можем говорить лишь о превышении природного (фонового) уровня. В работе выполнен очень трудоемкий процесс извлечения элементов платиновой группы из

силикатной матрицы (устойчивых минералов). Не лучше было бы использовать для этой группы металлов метод XFR (рентгенофлюоресцентный метод), реализуемый на источниках синхротронного излучения?

6. Цель диссертационной работы сформулирована недостаточно корректно, присутствует тавтология. Какой методикой руководствовались при отборе «уличной пыли»? В выводе 4 нужно было указать, что превышение количества кислоторастворимых соединений над суммой фракций, исключая остаточную. Иначе получилось, что кислоторастворимые превышают сумму фракций, приравниваемую обычно к общему содержанию металлов. Отсутствует рис. 2.6, на который есть ссылка в работе при описании почв третьего, четвертого и пятого разрезов (стр. 75). На рисунках 8.1 отсутствует название почв, которое следовало бы писать в легенде при расшифровке буквенных обозначений на оси абсцисс. Непонятное название рисунка 8.17 (стр. 313) «Нормированное по глине Русской платформы валовое содержание лантаноидов в почвах ЮВАО г. Москвы». Что означает в табл. 3.2 ориентировочные значения магния, меди и кобальта. Не связано ли это с большим разбросом данных, отчего отсутствует доверительный интервал? Об этом ничего не сказано в диссертации.

Пожелания:

1. Для большей достоверности полученных данных при диагностике техногенных соединений тяжелых металлов необходимо проводить минералогический состав образцов, чтобы выявить и оценить доминирующие компоненты минеральной почвенной матрицы.

3. При обсуждении и сопоставлении результатов последовательных и параллельных экстракций важно рассмотреть вопрос о влиянии пробоподготовки почв на последующую экстрагируемость из нее металлов. Это связано с тем, что в случае последовательного фракционирования почвенные образцы имеют размер менее 0,25 мм, а при использовании

отдельных экстракций - менее 1мм. Как показали исследования (Минкина и др., 2014), изменения размера почвенных частиц значительно отражается на извлечении металлов.

В целом, диссертация Дмитрия Вадимовича Ладонина представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных диссидентом исследований разработаны теоретические положения и предложены новые прикладные решения для исследования форм соединений тяжелых металлов, совокупность которых следует квалифицировать как научное достижение в области почвоведения.

Диссертационное исследование «Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах» соответствует требованиям пунктов 9-14 Положения о присуждении ученых степеней ВАК РФ, а ее автор – Дмитрий Вадимович Ладонин заслуживает присуждения ученой степени доктора биологических наук по специальности 03.02.13 – почвоведение.

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой почвоведения
и оценки земельных ресурсов
Академии биологии и биотехнологии
Южного федерального университета,
доктор биологических наук, профессор
(03.00.27-почвоведение)

Личную подпись Минкина Т. М.
удостоверяю
Ученый секретарь Совета
Южного федерального университета
Мирошниченко О.С.

Минкина Татьяна Михайловна

Место работы: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет»,
Академия биологии и биотехнологии,
кафедра почвоведения и оценки земельных ресурсов,
Адрес организации: 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Ставки 194/1
Тел: +7-9185531632; E-mail: tminina@mail.ru

