



ОКПО 51942554; ОГРН 1025007770864; ОКОГУ 4100501; ИНН 5039006892; КПП
503901001

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОБЛЕМ ПОЧВОВЕДЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИФХиБПП РАН**

Российская Федерация, 142290 Московская область, г. Пущино, ул. Институтская, д. 2.

Тел.: (4967) 73 18 96; Факс: (4967) 33 05 95
E-mail: soil@issp.serpukhov.su

06.04.2016 №12308-01-д-2141

На № _____



2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
ЛАДОНИНА ДМИТРИЯ ВАДИМОВИЧА
«ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОГЕННО-
ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ»,
представленную на соискание ученой степени доктора биологических наук по
специальности 03.02.13 – почвоведение

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

Актуальность темы. Прогрессивный рост численности населения Земли требует интенсификации всех сфер человеческой деятельности, что приводит к неизбежному усилению техногенного давления на окружающую человека природную среду. Одним из важнейших факторов такого давления является загрязнение окружающей среды отходами человеческой деятельности, в том числе соединениями тяжелых металлов (ТМ), обладающих высокой технофильностью и, одновременно, высокой биологической активностью. Более 93 % ТМ в той или иной форме концентрируются в почве. В связи с этим резко возрастают биосферные функции почв и, особенно, ее протекторная функция, благодаря ко-

торой ТМ переводятся в связанные малоподвижные формы малодоступные или недоступные живым организмам. Вместе с тем, изучение поведения и функций ТМ в почвах, механизмов их трансформации, форм нахождения и степени опасности для живых организмов и человека до настоящего времени остаются важнейшими и нерешенными проблемами, острота которых нарастает с каждым днем. Ключевым моментом решения этих проблем является анализ содержания ТМ и форм их нахождения в почвах. Именно этому и посвящена данная работа. Поэтому актуальность её не вызывает сомнений.

Научная новизна. Новизна научных исследований, выполненных соискателем, заключается, прежде всего, в глубоком системном научном, методическом и методологическом исследовании крупной научной проблемы, связанной загрязнением окружающей природной среды соединениями ТМ, включая редкоземельные элементы и элементы платиновой группы (всего около 47 элементов). Работа включает анализ, оценку состояния, трансформацию техногенных выбросов в почвах, идентификацию источников загрязнения, а также оценку уровня опасности для экосистем и человека, в частности.

Решая эту задачу, автору удалось внести новые очень серьезные и совершенно необходимые дополнения в процедуры элементного анализа ТМ в почвах современными методами (в частности, методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы (ИСП МС), оценки фракционного состава ТМ в почвах незагрязненных и загрязненных территорий, а также городских почв, адаптации известных методов для вычленения техногенной составляющей в общем содержании ТМ в исследуемых почвах и впервые в нашей стране выполнить весьма тонкую аналитическую работу по идентификации почв загрязненных техногенными соединениями свинца с использованием стабильных изотопов.

Анализ содержания и распределения лантаноидов и элементов платиновой группы в почвах впервые выполнен в системном варианте с использованием различных химических и физико-химических методов и подходов.

Практическая значимость. В защищаемой диссертационной работе выполнены большие по объему и очень важные по существу аналитические исследования, касающиеся применения метода ИСП МС для анализа содержания ТМ в почвах, сравнения различных методов пробоподготовки различных групп элементов к анализу; применения разных методов оценки валового и фракционного состава ТМ и, в конечном счете, идентификации техногенного вклада в общий пул соединений ТМ в загрязненных почвах. Широкий охват исследуемых элементов позволил автору существенно расширить наши представления о загрязнении почв, разработать специальные приемы перевода ТМ в жидкую фазу и, тем самым, существенно повысить точность определения ТМ в таких сложных системах, как почвы. Этот материал может и должен быть использован другими исследователями, работающими в области химических методов контроля техногенного загрязнения почв соединениями ТМ.

Предложенные автором методические подходы к изучению загрязненных почв позволяют не только оценить уровень их загрязнения, но и выявить источники и комплексность загрязнения различными химическими элементами. Соискателем разработаны методики оценки массовой доли ТМ в почвах и других природных объектах с использованием ИСП МС. Эти методики зарегистрированы в качестве официальных в Федеральном реестре методик измерения. Предложены регламенты для микроволнового кислотного разложения проб почв и проведена группировка ТМ по условиям их извлечения из почв. Предложена научно обоснованная схема последовательного фракционирования соедине-

ний ТМ в почвах и указаны возможные причины, искажающие фракционную картину.

Результаты диссертационной работы могут использоваться как в практических исследованиях, так и в учебных курсах по химическому анализу почв, химическим методам контроля качества природной среды на факультетах почвоведения и экологии в МГУ им. М.В. Ломоносова и в других высших учебных заведениях соответствующего профиля.

Содержание работы. Первая и третья главы диссертационной работы Д.В. Ладонина посвящены, главным образом, детальному рассмотрению метода масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы (ИСП МС) в применении к исследованию ТМ в почвах. Следует отметить тщательность и методичность, с которой автор делает это, используя не только данные литературы, но и многочисленные собственные экспериментальные данные. Это позволило автору разработать методику выполнения измерений массовой доли ТМ в почвах и других природных объектах данным методом, пройти метрологическую аттестацию на соответствие требованиями ГОСТов РФ и зарегистрировать методику в Федеральном реестре методик измерения под номером ФР.1.31.2009.06787. В третьей главе рассматриваются методы определения валовых содержаний и форм соединений ТМ в почвах различного состава с использованием ИСП МС. Важным моментом исследований является сравнительный анализ различных методов экстракции ТМ из почв вплоть до полного их разложения. Основным научным достижением этой части работы является выделение групп элементов (три группы) и оптимизация условий перевода элементов из твердых фаз почвы в раствор для каждой выделенной группы.

Не менее важными являются результаты сравнительного анализа различных методов изучения фракционного состава ТМ в почвах (метод последовательных селективных экстракций) и сопоставление полученных результатов с данными по экстракции кислоторастворимых форм соединений ТМ в почвах. Эти методы, являющиеся, по существу, единственным способом исследования форм нахождения ТМ в почвах и других твердых средах, составляют основу оценки фракционного состава ТМ. Ранее сравнительный анализ этих методов в системном варианте не проводился. Кроме того, соискатель изучил влияние исчерпывающих (многократных) экстракций каждой из определяемых фракций и, таким образом, оценил ошибку недовыделения при последовательном однократном селективном экстрагировании ТМ из почв.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, к которым относятся почвы Тверской, Тульской областей, городские почвы ЮВАО г. Москвы, загрязненные почвы вблизи Череповецкого металлургического комбината (ЧерМК) и почвы на территории ГПЗ «Кологриевский лес» им. М.Г. Синицына (Костромская область). К объектам исследования необходимо добавить еще и стандартные образцы почв, используемые для верификации известных и новых подходов к анализу почв. Следует отметить классическое качественное описание почв и отобранных для исследования образцов.

Исследованию фракционного состава ТМ в зависимости от формы их поступления в почву посвящена глава 4 диссертации. Для этих целей были поставлены специальные эксперименты в контролируемых условиях с использованием как соединения ТМ непосредственно поступающих из источников загрязнения, так и чистые соли имитирующие техногенное загрязнение (оксиды и легкорастворимые соединения ТМ). Результаты позволили сделать вывод о том, что форма поступления ТМ техногенной природы может существенно влиять на фракционный состав вследствие различий в растворимости и способности к трансформации соединений ТМ. Этой работой заложены основы использова-

ния фракционного состава для оценки вклада техногенных соединений в общий пул ТМ загрязненных почв.

Главы 5-6 посвящены исследованию форм соединений ТМ в различных почвах: городских почвах ЮВАО г. Москвы, почвах в зоне действия ЧерМК. Было установлено, что загрязнение как городских почв, так и почв, примыкающих к ЧерМК носит комплексный характер. По результатам оценки частотного распределения содержания долей кислоторастворимых и подвижных соединений ТМ от валового состава в процессе загрязнения участвует более 30 элементов. В том числе, элементы группы редкоземельных и платиноевых металлов. Это новый и важный результат полученный впервые. Он позволяет существенно улучшить качество экологического мониторинга загрязненных почв.

В главах 7-9 исследуется изотопный состав свинца как основы для выделения техногенной составляющей в общем пуле ТМ содержащихся в почве. Кроме того, анализируется содержание лантаноидов и элементов платиновой группы. Эти исследования представляют большой интерес в связи с новизной полученных данных. Изотопный состав свинца являются чувствительным индикатором техногенного загрязнения. Он позволяет выявить не только уровень загрязнения почв и экосистем данным элементом, но и оценить его происхождение и время загрязнения. Исследование валового содержания и фракционного состава лантаноидов и элементов платиновой группы крайне редко встречаются в почвенной литературе и, потому, данные полученные Д.В. Ладониным уже поэтому обладают новизной и представляют несомненный интерес.

Вместе с тем необходимо отметить некоторые недостатки диссертационной работы Д.В. Ладонина.

1. В главе 2, раздел «Проведение модельного эксперимента» (стр. 61) не очень понятно почему автор выбрал именно такую методику проведения эксперимента – периодическое увлажнение-иссушение. Ведь ясно, что в воздушно сухой почве трансформация соединений ТМ практически не происходит. Какая влажность поддерживалась в образцах таким способом? С каким объемом воды вносили растворимые соли ТМ в почву и по какой методике определяли валовые концентрации ТМ (табл. 2.2) непонятно.

2. Стр. 118. Рассуждения автора о специфически сорбированных формах соединений весьма спорны. Он рассматривает их как необменные т.е. образованные в виде поверхностных комплексов или осадков: как «...наименее прочно связанную с почвой часть таких ионов...». Однако, координационные или донорно-акцепторные связи прочнее, чем чисто ионные. В ионообменной химии более слабыми и, потому, неселективными считаются как раз ионные связи (энергия взаимодействия сольватированных ионов составляет около 40 кДж/моль). Специфическая адсорбция более избирательна и энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент достигает 100 и более кДж/моль.

3. Стр. 121, последний абзац. Соискатель пишет, что при определении форм Zn связанных с органическим веществом с использованием раствора пирофосфата калия количество металла, перешедшего в раствор, значительно превышает количество растворенного органического вещества и объясняет это тем, что Zn связан, в основном, с растворимыми формами ОВ и периферическими структурами гуминовых кислот (рис. 3.3). По нашему мнению, это не вполне логичное объяснение. Скорее наоборот – цинк извлекается пирофосфатом из позиций, связанных с нерастворимой частью ОВ и из других форм нахождения металла в почве сохранившихся к моменту экстракции. Следует также принять во внимание, что в процессе селективных экстракций происходит постепенное существенное

изменение самого объекта исследования – почв и, следовательно, форм нахождения ТМ, присутствующих в почвах.

4. Стр. 131-132. а) При описании модельного эксперимента слишком мало сказано о том, как он проводился. Это затрудняет обсуждение полученных результатов (рис. 3.9). В частности, неизвестно как долго и при каких условиях трансформировался внесенный в почву техногенный материал. б) Хотелось бы узнать механизм закрепления Zn оксида-ми/гидроксидами Fe и Mn. Известно, что pH изоэлектрических точек соединений железа лежит в области 4.2 - 8.6. Это значит, что в обычных условиях почвообразования значительная часть поверхности данных соединений протонирована и имеет положительный заряд, что не способствует адсорбции катионов.

5. Общее замечание: на диаграммах (3.9, 5.4, 5.5 и др.) отражающих соотношение фракций неудачно подобраны цвета красного оттенка. Очень трудно отличить какой из них к какой фракции относится.

6. Автор практически не рассматривает вопрос о процессах протонирования поверхности минеральных фаз почвы, приводящий к перезарядке части поверхности. Между тем, присутствие в почвах обменной и гидролитической кислотности (актуальной и потенциальной кислотности) хорошо известно почвоведам. Известно также, что поглощение ТМ почвами всегда сопровождается подкислением растворов в значительно большей степени, чем это происходит при гидролизе солей ТМ. Это значит, что поглощение ТМ почвами происходит в условиях конкуренции с H^+ за обменные позиции. Автор не учитывает это, например, при объяснении значительной разницы в экстрагирующей способности ацетата аммония, хлорида аммония и уксусной кислоты (стр. 147, рис. 3.15). Количество вытесненных подвижных форм ТМ этими экстрагентами объясняется ионным обменом в случае NH_4^+ и комплексообразованием ТМ с анионом уксусной кислоты. Вместе с тем, уксусная кислота является существенным донором протонов, блокирующих обменные позиции в ППК и, таким образом, препятствующих вторичному поглощению ТМ. То же самое можно сказать и о действии других кислотных экстрагентов на процессы вделения ТМ их твердых фаз почвы.

7. В выражениях для растворения оксидов ТМ (стр. 155) следует использовать величину ΔG – изменение изобарно-изотермического потенциала Гиббса.

8. С чем связано столь значительные расхождения в суммах выделенных фракций Zn из дерново-подзолистой почвы по методам BCR и McLaren & Crawford (табл. 4.3 и 4.4, стр. 157-158)?

Заключение. Оценивая работу в целом, хотелось бы подчеркнуть, что данная работа представляет собой новое крупное научное достижение, заключающееся в обобщении, систематизации и дальнейшем развитии фундаментального теоретического и практического важного направления – аналитической химии почв. Важность этого направления, обусловлена сложностью объекта исследования, представляющего собой поликомпонентную, многофазную, гетерогенную биокосную систему, с одной стороны и мощным развитием новых современных аппаратных методов исследования, нуждающихся в адаптации к работе с такими сложными системами, как почва

Выводы адекватно отражают полученные результаты.

Автореферат в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы.

Личный вклад диссертанта определяется его участием во всех этапах работы: организации экспедиций, проведении натурных наблюдений и полевых описаний, отборе

проб, лабораторных анализах, обработке данных их интерпретации и подготовке публикаций. Помощь коллег в проведении различных аспектов работы отмечена в благодарностях.

Сделанные замечания не снижают общего хорошего впечатления о диссертационной работе Ладонина Дмитрия Вадимовича, а отражают сложность затронутых им проблем.

Диссертация в полной мере отвечает требованиям Положения ВАК РФ о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор, Ладонин Дмитрий Вадимович, заслуживает присуждения ученой степени доктора биологических наук по специальности 03.02.13 – почвоведение.

Отзыв составил зам. директора ФГБУН Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, заведующий лабораторией физико-химии почв, доктор биологических наук, профессор Давид Лазаревич Пинский. Отзыв обсужден на заседании лаборатории физико-химии почв Института.

Протокол № 64 от 05 апреля 2016 г.

Заведующий лаборатории

физико-химии почв, д.б.н., профессор

Д.Л. Пинский

Секретарь, м.н.с.

С.В. Москаленко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физико-химических и биологических
проблем почвоведения Российской академии наук
(ИФХИБП РАН)
D.L.Pinskii
Подпись С.В. Москаленко удостоверяю
Зав.канцелярией С.Меркулова С.В.

