

Отзыв официального оппонента

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

Диссертация Ладонина Д. В. имеет объем 383 страницы, состоит из введения, девяти глав, выводов и списка литературы, включающего 230 наименований публикаций, в том числе 138 – на иностранных языках.

Актуальность работы. Развитие науки, технологий и материальных запросов общества неизбежно приводит к усилиению техногенного воздействия на биосферу и её центральное звено – почвенный покров. Тяжелые металлы (ТМ) и их соединения являются распространенными загрязняющими веществами, загрязнение почв которыми интенсивно изучается со второй половины XX века. Однако даже сегодня вне поля зрения исследователей остаются целые группы химических элементов, поступление которых с техногенными выбросами на поверхность почвы возрастает год от года.

Рассматриваемая диссертационная работа Д. В. Ладонина, посвященная методам изучения техногенного загрязнения и химии тяжелых металлов в почвах, несомненно, является актуальной. Особенно важным является тщательное изучение особенностей использования в почвоведении высокоэффективного и высокотехнологичного метода количественного анализа - масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Использование этого метода позволяет существенно расширить не только количество химических элементов, определяемых в почвах, но и диапазон их

содержаний, что позволяет успешно определять содержание в почвах различных форм соединений тяжелых металлов.

Научная новизна. Научная новизна представленной диссертации связана с глубокой проработкой важнейших методических вопросов использования метода ИСП-МС в почвенно-химических исследованиях. Опираясь на разработанную под его руководством метрологически аттестованную методику количественного химического анализа, автор смог научно обосновать и адаптировать для определения широкого набора химических элементов схему последовательного фракционирования соединений ТМ в почвах, испытывающих техногенное загрязнение.

Изучено изменение распределение ТМ по формам соединений в зависимости от формы поступления их в почву при техногенном загрязнении. Совместное использование результатов последовательного фракционирования и определения кислоторастворимых форм соединений ТМ позволило автору получить новую информацию об особенностях трансформации техногенных соединений ТМ в почвах.

Впервые проведено сопряженное изучение фракционного и изотопного состава свинца в почвах, позволяющее не только охарактеризовать загрязнение почв этим элементом, но и выявить источники этого загрязнения.

Впервые проведено комплексное изучение загрязнения почв элементами платиновой группы и редкоземельных элементов, включая определение фракционного состава их соединений. Это является трудной аналитической задачей, которую невозможно решить без тщательной методической подготовки.

Практическая значимость работы. Объективные закономерности развития науки и техники рано или поздно приведут к замене устаревающих

методов химического анализа новыми, обладающими лучшими характеристиками. За методом ИСП-МС, несомненно, большое будущее. Опыт, накопленный и обобщенный Д. В. Ладониным, позволит полнее использовать возможности метода ИСП-МС в почвенно-экологических исследованиях.

Методические подходы автора по изучению фракционного состава ТМ в почвах могут быть использованы для оценки загрязнения почв большим набором химических элементов, в том числе теми, для которых нет ПДК.

Материалы диссертации, касающиеся как использования метода ИСП-МС в почвенно-экологических исследованиях, так и химии ТМ в почвах, могут использоваться автором в педагогическом процессе на факультете почвоведения МГУ.

Содержание работы.

Глава 1 посвящена использованию метода ИСП-МС для определения ТМ в почвах. В главе приводится краткая история развития некоторых методов атомной спектрометрии, их сравнительный анализ, рассматривается устройство масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой, обсуждаются возможности использования метода при анализе почв, не ограничиваясь при этом только лишь определением ТМ. Большая часть главы посвящена помехам, которые могут возникать при использовании метода ИСП-МС при анализе почв. В главе содержатся результаты экспериментальных исследований автора, позволяющие выявить эти помехи, и предлагаются способы их устранения. Также в главе имеются практические рекомендации по настройке масс-спектрометра для анализа вытяжек из почв и обсуждаются особенности определения отдельных групп элементов, подкреплённые необходимыми экспериментальными данными и расчётами.

Глава 2 посвящена объектам исследования. Это стандартные образцы состава почв, используемые в экспериментах по сравнению методов разложения почв для определения валового содержания ТМ; дерново-подзолистая почва и чернозём выщелоченный, используемые в эксперименте по изучению формы поступления ТМ в почву при загрязнении; почвы тест-участков, включающих мегаполис и зону воздействия крупного металлургического предприятия; а также почвы, не испытывающие локального техногенного воздействия. В главе приводятся подробные описания почвенных разрезов и даётся химическая характеристика почв, включая свойства, влияющие на поведение в почвах ТМ.

Глава 3 посвящена методам определения валового содержания и форм соединений ТМ в почвах и вместе с первой главой является методической основой для получения и обсуждения результатов, описанных во всех последующих главах. При обсуждении методов разложения почв при определении валового содержания ТМ в почвах особое внимание уделено их адаптации для использования метода ИСП-МС. Показано, что использование микроволнового кислотного разложения позволяет упростить процедуру разложения, снизить матричную нагрузку, сократить общее время выполнения анализа и отказаться от использования вредных химических реагентов без ущерба качеству получаемых результатов. Проведена группировка ТМ по условиям их извлечения из почв при кислотном разложении. Использование различных вариантов микроволнового кислотного разложения почв должно выполняться в зависимости от набора изучаемых элементов.

Проведен критический анализ современного состояния и методологии изучения форм соединений ТМ в почвах с помощью последовательного фракционирования и использования экстрагирующих растворов широкого

спектра действия. Показано, что выбор экстрагирующих растворов для последовательного фракционирования существенно влияет на получаемую картину распределения ТМ по фракциям. Изучено вторичное поглощение ТМ твердофазными почвенными компонентами при выполнении анализа, приводящее к искусенному перераспределению ТМ между фракциями и, тем самым, к искажению результатов последовательного фракционирования. На основе результатов модельного эксперимента обосновано использование модифицированной схемы McLaren, Crawford для фракционирования ТМ в почвах.

Большое внимание уделено методологии использования 1 н. HNO_3 – вытяжки для извлечения из почв техногенных соединений ТМ. Изучены пути перехода ТМ из почвы в кислотную вытяжку, выявлены связи между содержанием ТМ в 1 н. HNO_3 – вытяжке и в различных фракциях ТМ. Показано, что, в отличие от методов последовательного фракционирования, в основном извлекающих из почв продукты трансформации техногенных соединений ТМ, кислотная вытяжка преимущественно извлекает нетрансформированные техногенные соединения ТМ. Это позволяет использовать долю кислорасторимых соединений ТМ от их общего содержания как показатель степени загрязнения почв ТМ.

Изучены особенности извлечения ТМ из почв ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8 (ААБ). рассмотрен вклад реакций ионного обмена и комплексообразования в извлечение ТМ из почв этим экстрагирующим раствором.

В главе 4 изучено влияние формы поступления ТМ в почву при техногенном загрязнении на фракционный состав ТМ в условиях модельного эксперимента. Показано, что в случае загрязнения почвы легкорасторимыми солями ТМ фракционный состав ТМ определяется в первую очередь

сродством ионов ТМ к почвенным компонентам, тогда как при загрязнении почвы труднорастворимыми соединениями ТМ (их оксидами) формирующаяся фракционная картина определяется главным образом их особенностями их трансформации и свойствами образующихся при этом новых соединений.

В главе 5 изучены формы соединений ТМ в почвах Юго-Восточного административного округа (ЮВАО) г. Москвы на примере 18-и химических элементов. Для этого было проведено определение валового содержания, содержания кислоторастворимых и подвижных форм ТМ, а также изучен фракционный состав ТМ. Полученные результаты – распределение ТМ по формам соединений, степень извлечения кислоторастворимых и подвижных форм ТМ, – позволили выявить элементы, в наибольшей степени загрязняющие исследованные почвы.

Глава 6 посвящена формам соединений ТМ в почвах зоны воздействия одного из крупнейших металлургических предприятий России – Череповецкого металлургического комбината (ЧерМК). Изучены 30 химических элементов. Благодаря использованию метода ИСП-МС выявлено загрязнение почв исследуемой территории гораздо большим набором элементов, чем считалось ранее.

В главе 7 изучен изотопный состав свинца в почвах. Показано, что изотопные отношения свинца являются чувствительным показателем, позволяющим обнаружить факт техногенного загрязнения в условиях незначительного загрязнения, когда его трудно выявить по увеличению содержания элемента в почве. Совместное использование данных по изотопному составу и содержанию в почве различных форм соединений свинца позволяет чётко разделить почвенный свинец, унаследованный от почвообразующих пород и свинец, поступивший в почву при загрязнении. В

ряду «валовой свинец < кислоторастворимый свинец < подвижный свинец» возрастает вклад техногенных соединений свинца в его изотопный состав.

Использование данных по изотопному составу свинца, входящего в состав загрязняющих веществ позволило автору выявить источники поступления свинца в исследованные почвы. Для почв ЮВАО г. Москвы установлено, что даже через много лет после прекращения использования этилированного бензина почвы остаются загрязнены свинцом, входившим в его состав. Современное загрязнение исследованной территории свинцом связано с выбросами предприятий, сжигающих твёрдое топливо.

Последующие главы (8 и 9) включают в себя особенно ценные экспериментальные данные, так как их получение невозможно без использования современных методов пробоподготовки и анализа. Использование ИСП-МС совместно с микроволновым кислотным разложением позволило определить в почвах целые группы плохо изученных элементов, которые в последние годы всё в больших количествах используются в промышленности, что влечёт за собой усиление загрязнения почв.

В главе 8 изучено содержание и распределение по формам соединений 15-и лантаноидов в почвах ЮВАО г. Москвы и зоны воздействия ЧерМК. Показано, что загрязнение почв лантаноидами более выражено в зоне воздействия ЧерМК, что проявляется в увеличении валового содержания и степени извлечения кислоторастворимых форм лантаноидов, а также в изменении их фракционного состава.

Глава 9 посвящена элементам платиновой группы (ЭПГ). Автор показал, что почвы обеих тест-территорий (мегаполиса и зоны воздействия крупного металлургического предприятия) подвержены загрязнению указанными элементами, однако это загрязнение проявляется в разной

степени. Установлено, что главным источником загрязнения почв мегаполиса ЭПГ являются выбросы автотранспорта. Не смотря на большую автотранспортную нагрузку в зоне воздействия металлургического комбината, главным источником загрязнения почв ЭПГ являются его атмосферные выпадения.

Замечания и вопросы к работе.

1. Одна из наиболее важных глав диссертации – глава 1 – почти не нашла отражение в автореферате.
2. В работе отсутствует в виде отдельной главы или глав обзор литературы. Вместо этого, теоретические рассуждения, подкреплённые ссылками на литературные источники, можно встретить почти во всех главах вперемешку с изложением экспериментального материала и его обсуждением.
3. Говоря об экстрагирующих растворах, предназначенных для извлечения из почв ТМ, связанных с (гид)оксидах железа и марганца (гл. 3), автор не упоминает обработку почв по Мера-Джексону и не сравнивает её эффективность с другими обработками.
4. В главе 1 (стр. 56) утверждается, что для определения валового содержания элементов платиновой группы необходимо использовать неполное кислотное разложение без участия плавиковой кислоты. Однако далее в главе 3 (стр. 94) указывается, что для определения этих элементов необходимо полное разрушение аллюмосиликатной матрицы, что предполагает обязательное использование плавиковой кислоты. Между этими утверждениями есть противоречие.
5. Изучение фракционного состава ТМ в почвах зоны воздействия ЧерМК показало (гл. 6), что для большинства элементов даже в наиболее загрязненных почвах характерно весьма незначительное извлечение фракций,

связанных с органическим веществом и (гидр)оксидами железа и марганца, не говоря уж об обменной и специфически сорбированной фракциях. Возникает вопрос, позволяет ли используемый метод последовательного фракционирования адекватно извлекать из почвы данные формы соединений?

6. Почему изотопный состав свинца в уличной пыли близок не к изотопному составу валового свинца почвы, а к изотопному составу свинца подвижных и кислоторастворимых форм свинца в почве (рис. 7.26)? Нет ли здесь противоречия, учитывая, что на стр. 66-67 указано, что уличная пыль состоит в основном из почвенных частиц?

Данные замечания не влияют на общее положительное впечатление о работе, а свидетельствуют только о сложности затронутых проблем. Автором на высоком научно-методическом уровне выполнено законченное исследование, расширяющее наши представления о поведении ТМ в почвах в условиях техногенного загрязнения. Диссертация Д. В. Ладонина представляет собой крупное научное достижение, заключающееся в критическом обзоре современного состояния проблемы, подборе, адаптации и разработке методических подходов к её решению и в их практическом применении для оценки состояния ТМ в почвах. Личный вклад Д. В. Ладонина состоит в постановке проблемы, планировании и подготовке к выполнению полевых и лабораторных исследований, их проведении, обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных, подготовке публикаций по основным результатам. Полученные выводы соответствуют поставленным задачам, статистически обработаны и достоверны, основные результаты работы опубликованы, список литературы отражает современное состояние проблемы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Заключение. Считаю, что диссертация Ладонина Дмитрия Вадимовича на тему «Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах», соответствует требованиям пунктов 9-14 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук. Автор диссертации – Ладонин Дмитрий Вадимович – безусловно заслуживает присуждения учёной степени доктора биологических наук по специальности 03.02.13 – почвоведение.

Официальный оппонент

доктор сельскохозяйственных наук,
профессор кафедры почвоведения, геологии и
ландшафтования ФГБОУ ВО
Российский государственный
аграрный университет –
МСХА им. К. А. Тимирязева

 **Савич Виталий Игоревич**

Савич Виталий Игоревич

Место работы: ФГБОУ ВО Российский государственный
аграрный университет – МСХА им. К. А. Тимирязева,
факультет почвоведения, агрохимии и экологии,
кафедра почвоведения, геологии и ландшафтования.

Адрес организации: 127550 Москва, ул. Тимирязевская, д. 49.

Телефон: +7(905)501-14-46.

E-mail: savich.mail@gmail.com

