

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Шамриковой Елены Вячеславовны «Кислотно-основное состояние почв таежной и тундровой зон Европейского северо-востока России», представленную в диссертационный совет Д 501.001.57 при ФГОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на соискание степени доктора биологических наук по специальности 03.02.13 – почвоведение

Диссертационная работа Е.В. Шамриковой состоит из введения, 7 глав, выводов и 13 приложений; изложена на 302 страницах компьютерного текста. Список литературы состоит из 462 наименований, в том числе 170 наименований на английском языке. Диссертация включает 48 рисунков, 36 таблиц.

**Актуальность темы диссертации.** Оценка кислотно-основного состояния почв является важнейшей фундаментальной генетической характеристикой, всегда используемой почвоведами в своих работах. Это обусловлено важностью данной характеристики, в той или иной степени влияющей практически на все аспекты почвообразования и функционирования почв, включая прикладные. Так, с учетом данных о кислотно-основном состоянии почв формируются представления о частных и общих процессах почвообразования и трансформации почв, существования живой и косной материи в почвах и формирования продуктов их взаимодействия, энерго- и массообмена и др. С практической точки зрения данная проблема имеет исключительно важное значение для обеспечения плодородия почв, оптимизации их функционирования в условиях техногенеза, организации экологического мониторинга окружающей природной среды и решения ряда других вопросов, касающихся использования и сохранения почвенного покрова Земли.

К настоящему времени трудами многих отечественных и зарубежных ученых сформулирована общая концепция кислотности и кислотно-основной буферности почв. Исходя из базовых положений этой концепции, сформулированы и утверждены в качестве ГОСТов методики определения актуальной и потенциальной кислотности почв, которые используются для научных и практических целей на протяжении многих лет. Вместе с тем, многие теоретические, методические и методологические вопросы оценки кислотно-основного состояния почв до настоящего времени не решены и вызывают многочисленные дискуссии. Более того, в последние десятилетия в связи с увеличивающимся количеством кислотных выпадений техногенного происхождения появилась необходимость более глубокого изучения и обоснования кислотно-основной буферности почв. Требуется научное обобщение и систематизация многочисленных разрозненных данных по показателям кислотно-основного состояния почв. Решению именно этих задач и посвящена диссертационная работа Шамриковой Е.В. Таким образом, актуальность данной работы не вызывает сомнений.

**Научная новизна исследований и полученных результатов.** С научной и методической точек зрения представленную работу также следует оценить весьма высоко. В своих исследованиях автор использовал не только классические методы изучения кислотно-основных свойств почв, но и самое современное научное оборудование (газовую хроматографию, хромато-масс-спектрометрию) современную теоретическую базу для решения возникающих проблем. При этом Е.В. Шамриковой был внесен существенный личный вклад в разработку методик анализа состава водорастворимого органического вещества почв и применения метода р<sub>K</sub>-спектроскопии для выявления источников актуальной и потенциальной кислотности почв.

Следует отметить, что почва представляет собой сложнейший объект для экспериментальных исследований, поскольку представляет собой открытую биокосную систему, объединяющую в себе все поверхностные геосфераe Земли. Причем эти геосфераe не механически соединяются в почве, а находятся в постоянном взаимодействии, а почва является продуктом этого взаимодействия. Фундаментальный системный подход Елены Вячесла-

вовны к изучению кислотно-основного состояния почв таежной и тундровой зон Европейского северо-востока России рассматривающий почву как экосистему, позволил не только обобщить и систематизировать многочисленные экспериментальные данные, но привлечь достижения смежных наук (химии, биологии, математики) для анализа подобных систем.

В свою очередь это позволило разработать интересные теоретические подходы к интерпретации полученных данных и на этой основе оценить особенности формирования кислотно-основного статуса почв исследуемого региона. Прежде всего, ей была создана обширная база данных по кислотно-основным свойствам почв Европейского северо-востока России, включающая результаты собственных исследований, литературные и архивные материалы за последние 60 лет. Весьма продуктивной оказалась концепция доминирующего фактора в формировании того или иного вида почвенной кислотности. В частности, было показано важная роль низкомолекулярных органических кислот (НОК), в частности, оксикислот в актуальной кислотности органогенных горизонтов почв, а доминирующим фактором в формировании пула НОК является состав биоты и особенности ее функционирования. В минеральных горизонтах почв важную роль в формировании потенциальной кислотности играет  $\text{Al}^{3+}$ , а в ряде случаев  $\text{Fe}^{3+}$ .

Показана роль гидроморфизма в формировании кислотно-основного состояния исследуемых почв. Так, водорастворимое органическое вещество автоморфных суглинистых почв характеризуются относительно высоким содержанием низкомолекулярных алифатических незамещенных кислот средней силы ( $\text{pK}_a$  4,5-6,0). Повышение увлажнения почв как в широтно-зональном направлении, так и в пространственных рядах отдельных зон (подзон) определяет накопление низкомолекулярных кислот вообще, а в их составе наиболее сильных – алифатических оксикислот ( $\text{pK}_a < 4,0$ ) и фенолкарбоновых кислот. Данное явление объяснено окислительно-восстановительными условиями и особенностями функционирования биоты.

Очень важным достижением является разработанный автором метод выявления основных источников актуальной и обменной кислотности в различных диапазонах pH основанный на сопоставлении термодинамически рассчитанных и статистически обусловленных экспериментальных трендов изменения обменной кислотности органогенных и минеральных горизонтов почв. Это позволило с высокой надежностью различить источники кислотности в исследуемых объектах:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и его гидроксокомплексы в минеральных горизонтах, органические кислоты (включая фульвокислоты) в органогенных горизонтах. Факторами, обеспечивающими мобилизацию соединений железа, служат образование и миграция ароматических и сильных алифатических оксикислот, образующихся в объектах исследования.

Следует отметить высокий уровень статистической обоснованности работы. Автор использовал статистику не только для оценки точности измерений, но и произвел специальное метрологическое исследование объектов изучения и полученных результатов, в том числе, на предмет случайных выбросов полученных экспериментальных данных (глава 4, раздел 4.1) при раздельном определении  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{H}^+$  в составе обменной кислотности почв.

Несомненный теоретический и практический интерес представляет метод  $\text{pK}$ -спектроскопии. Он позволяет рассчитывать количества функциональных групп органических и неорганических соединений, которые участвуют в формировании актуальной и потенциальной кислотности почв для разных интервалах  $\text{pK}_a$  в диапазоне от 3,5 до 9,9 (всего 5 групп) по данным потенциометрического титрования. Это позволяет определять составы кислотных компонентов, обуславливающих потенциальную кислотность при различных значениях pH.

Концепция доминирующих факторов формирование актуальной и потенциальной кислотности почв потребовала проведения большой и серьезной химико-аналитической работы, для выявления этих факторов в исследуемых почвах и горизонтах. А полученные, таким образом, данные позволили установить общие и различающиеся черты в механизмах формирования кислотно-основного состояния различных почв исследуемого региона. Для

основных групп генетических горизонтов суглинистых почв тайги и тундры определены количественные зависимости между значениями pH водных и солевых суспензий; активностью протонов в KCl-вытяжках и обменной кислотностью; обменной и гидролитической кислотностью. Идентифицированы реакции при взаимодействии почв с растворами кислот и оснований. Полученные результаты продемонстрировали важность поддержания протолитического баланса, нарушение которого вызывает необратимую трансформацию и разрушение кислых почв.

Общим методологическим недостатком работы, на мой взгляд, является опора автора на действующую в настоящее время методическую основу оценки актуальной и потенциальной кислотности почв, которая весьма условна и несовершенна. Например, однократные KCl или NaAc (pH 8.2) вытяжки из почв не обеспечивают полное извлечение компонентов обуславливающих обменную или гидролитическую кислотность почв. Это ослабляет возможность экспериментальной проверки концепции доминирующего фактора кислотно-основного состояния. Соотношение между почвой и раствором также сильно влияет на перераспределение катионов и анионов между твердой и жидкой фазами системы (концентрационно-валентностный эффект), никак не учитывается в действующих методиках и, следовательно, действует в этом же направлении. Границы между различными видами кислотности почв, а также между актуальной и потенциальной кислотностью также весьма условны, поскольку составы твердых и жидкой фаз почвы тесно связаны различными механизмами, которые практически невозможно разделить и количественно описывать в рамках одной концепции. Кислотно-основная буферность почв весьма велика и, очевидно, обеспечивается не только теми механизмами, которые определены принятыми методиками их оценки. Однако эти механизмы изучены крайне недостаточно и совершенно неясно, где кончаются известные нам обратимые механизмы буферности исследуемых систем и начинается трансформация минеральных и органоминеральных структур твердой фазы почв.

Все это несколько сужает значение полученных автором результатов и разработанных подходов и методов оценки кислотно-основного состояния почв. Судя по обзору литературы, автор знает о существование этих проблем (см. гл. 1). То, что автору удалось показать возможность применения комплекса теоретических (в том числе термодинамических) и экспериментальных подходов и методов к исследуемым системам и добиваться удовлетворительных результатов даже при наличии указанных выше неопределенностей, показывает, что она находится на верном пути.

**Личный вклад** диссертанта определяется участием на всех этапах работы, проведении натурных наблюдений и полевых описаний, отборе проб, лабораторных анализах, обработке данных их интерпретации и подготовке публикаций. Помощь коллег в проведении различных аспектов работы отмечено в благодарностях.

В работе имеются более мелкие неточности, не влияющие на принципиальные достижения диссертационной работы:

- уравнение реакции восстановления железа (III) в железо (II) и записанное в скобках неэквивалентны. В скобках записано уравнение образования гидроксокомплекса железа (III);

- в уравнениях не всегда расшифровываются используемые символы. Например, уравнения 1.2 (стр.29) и 4.1 (стр.119) необходимо расшифровать: что означают буквы m и n, или  $pH^{Al-T}$  (стр.81);

- в списке литературы под номерами 384 и 385 цитируется одна и та же работа, под номером 35 неточное цитирование (в списке литературы Васияров, Алексеева ..., в тексте Васияров, Староверова..);

- рис. 3.2 не обозначены оси координат

- имеются редкие опечатки.

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления о диссертационной работе Елены Вячеславовны Шамриковой, которую следует рассматривать как

**новое крупное научное достижение, заключающееся в обобщении, систематизации и дальнейшем развитии фундаментальной проблемы – оценки кислотно-основного состояния почв.** В ходе работы автор внес много новых оригинальных методов, подходов и решений; продемонстрировала высокий уровень экспериментальных исследований и теоретического обсуждения полученных материалов, хорошее знание отечественной и зарубежной литературы. Работа написана хорошим литературным языком. Выводы соответствуют содержанию работы, а автореферат – диссертационной работе в целом.

По объему выполненных исследований, уровню обсуждения полученных результатов, научной и практической значимости, представленная к защите работа Е.В. Шамриковой в полной мере соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, а соискатель заслуживает присвоения ей ученой степени доктора биологических наук по специальности 03.02.13 – почвоведение.

=

Официальный оппонент:  
зам. директора ФГБУН Института  
физико-химических и биологических  
проблем почвоведения РАН,  
заведующий лабораторией физико-химии почв,  
доктор биологических наук, профессор

Давид Лазаревич Пинский

**Адрес:** 142290, Московская область, г. Пущино, Институт фундаментальных проблем биологии РАН

Тел. (дом) - (4967) 33-04-84; сотовый – 8-916-354-0529.

E-mail – pinsky43@mail.ru



«21» января 2015 г.

