

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Шамриковой Елены Вячеславовны «Кислотно-основное состояние почв таежной и тундровой зон Европейского Северо-Востока России», представленную в диссертационный совет Д501.001.57 при ФГОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на соискание ученой степени доктора биологических наук по специальности 03.02.13 – почвоведение.

Проблема кислотности всегда привлекала внимание почвоведов. Несмотря на длительный период ее изучения, эколого-химические аспекты почвенной кислотности остаются недостаточно изученными. С одной стороны, это связано с доминирующим изучением почв агроландшафтов (*и проблемой устойчивого почвенного плодородия*), а с другой – кислотность в таежной зоне рассматривалась как фактор, весьма негативно влияющий на развитие и урожайность культурных растений. Поэтому разрабатывались эффективные приемы известкования и фосфоритования, направленные на регулирование кислотности (*как свойства пахотных почв*). Процессы почвообразования, обусловливающие кислотность почв нативных фаций тайги, исследовались в меньшей мере как в полевых, так и модельных лабораторных опытах. До сих пор, например, неясно, что поддерживает высокую кислотность пахотных почв тайги? Причем известковать, в частности, дерново-подзолистые почвы уже приходится через 3-4 года?

В лесных таежных экосистемах экологическая ситуация иная: кислотность *создается самой биотой* для мобилизации в раствор макро- и микроэлементов питания, и *не является такой токсичной* для аборигенной хвойной вечнозеленой растительности, кустарничков, мхов, лишайников и плесневых микроскопических грибов. Кислотность здесь выполняет *одну из важных экологических функций адаптации* таежной биоты к суровым условиям существования в зоне тайги. Причем проявляется кислотность на уровне *экосистемы, а не только почвы*, являющейся незаменимым компонентом и продуктом реальной экосистемы. Кислотность выступает, в известной мере, производной таких макропроцессов как *фотосинтез и гумусообразование в условиях таежных ландшафтов* при дефиците кальция, азота, фосфора и промывном водном режиме, а также при длительном промерзании почв, выпучивании камней и разрыве генетических горизонтов, активном сезонном оглеении профилей и нисходящем-восходящем (и латеральной) водной миграции.

В этой связи диссертационная работа Шамриковой Елены Вячеславовны «Кислотно-основное состояние почв таежной и тундровой зон Европейского Северо-Востока России» отличается новизной, актуальностью и имеет исключительно важное научно-практическое значение.

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и приложений. Изложена работа на 302 страницах компьютерного текста,

включает 36 таблиц, 48 рисунков. В библиографическом списке находится 462 работы, из них 170 на английском языке.

**Научная новизна.** На основе результатов длительных стационарных опытов в подзонах южной, средней, северной тайги и в тундре автором дана количественная оценка, а также установлены механизмы формирования актуальной и потенциальной кислотности почв. Раскрыта направленность ряда почвенных процессов, обусловливающих формирование кислотности и буферности почв Республики Коми. Предложен новый методологический подход при исследовании кислотности почв: от ионно-молекулярного уровня до почвенного покрова сопряженных ландшафтов тайги и тундры с помощью комплекса современных методов физико-химического анализа и математической обработки результатов.

Предложены и апробированы новые инструментальные методы диагностики органических кислот и общего водорастворимого углерода. Использование сертифицированного оборудования и приборов в аналитической лаборатории Россстандарта России способствовало достоверному повышению точности, правильности и прецизионности результатов опытов. Была адаптирована компьютерная программа, которая позволила рассчитывать константы кислотности и количество кислотно-основных ионногенных групп жидкой и твердой фаз изучаемых почв.

В длительных опытах изучен состав органических кислот в почвах подзон тайги и тундры в зависимости от гидротермических условий, биоты и степени гумификации органогенных субстратов.

**Практическая значимость.** Экспериментально доказана возможность использования анализаторов Флюорат-02 и ТОС V<sub>СРН</sub> для определения концентрации углерода водорастворимых органических веществ (ВОВ) в почвах. Оптимизированы методики хромато-масс-спектрометрии для оценки состава органических кислот, а также усовершенствован метод газовой хроматографии для количественной диагностики органических кислот. Дано обоснование метода *pK*-спектроскопии при оценке кислотных свойств водных вытяжек из почв и лесных подстилок.

Систематизированы и внесены в базу данных Республики Коми сведения о свойствах почв за 1952-2012 гг.

#### **Анализ диссертационной работы Шамриковой Е.В.**

**В 1-й главе** представлен обстоятельный, *по объему и содержанию*, анализ литературных источников (отечественных и зарубежных) по проблеме почвенной кислотности и кислотно-основной буферности почв таежных и тундровых экосистем. Рассмотрены уровни организации веществ, начиная с ионно-молекулярного до экосистемного (почвенного покрова). Охарактеризованы современные методы диагностики форм почвенной кислотности и раскрыта их роль в генезисе почв таежной зоны.

**Во 2-й главе** диссертации приведены сведения об объектах и методах исследования. Рассмотрены основные типы и подтипы почв таежной и

тундровой зон Республики Коми. Их диагностика выполнена в соответствии с Классификацией почв 1977 года. К сожалению, в работе отсутствуют морфологические описания почвенных профилей, а их фотографии представлены в мелком формате, что затрудняет визуальное восприятие почв и почвообразующих пород.

Автор не рассмотрела подробно экологические условия стационарных площадок: абсолютные отметки местности, формы рельефа, описание растительности, сделав, правда, ссылки на литературные источники.

Методы аналитических исследований охарактеризованы избыточно подробно с детализацией этапов и приемов аналитических работ. Этот же подход характерен и для автореферата. В данном подразделе рассмотрена авторская термодинамическая модель поиска источников обменной кислотности. Результаты аналитических исследований апробированы с помощью методов вариационной статистики и, в частности, с использованием пакета компьютерных программ Exsel 5.0 и Statistica 10 (USA). При раздельном аналитическом определении ионов  $H^+$  и  $Al^{3+}$  в составе обменной кислотности автор строго придерживался нормативных документов, названия которых приведены и в диссертации, и в автореферате. В главе 3 приведены фактические материалы исследований о водорастворимых органических соединениях – как одних из источников кислотности почв подзолистого типа. Автор подробно рассмотрела методы определения углерода водорастворимых органических веществ в водных вытяжках из различных почв и органогенных субстратов. В частности, диссертант сравнила метод Тюрина с двумя другими: диагностика  $C_{org}$  на приборе Флюорат-02 и ТОС  $V_{CPH}$ . Расхождение результатов этих интересных опытов оказалось незначимыми.

Рассмотрены также зональные аспекты формирования органических кислот в почвах тайги и тундры. Автором выявлен весьма широкий спектр органических кислот с их преобладанием в лесных оторфованных подстилках. Диагностирован качественный состав и количество низкомолекулярных органических ди- и трикарбоновых и оксикислот, а также фенолкарбоновых аналогов. Причем, оксикислоты автором были выявлены впервые в водных вытяжках: раньше их не удавалось идентифицировать другим авторам. В этой же главе рассмотрены результаты опытов по апробации метода  $pK$ -спектроскопии при изучении актуальной кислотности почв.

**4-я глава диссертации** посвящена источникам обменной кислотности почв таежной зоны. С точки зрения химии почв данный раздел, несомненно, наиболее интересный и важный. Здесь приведены новые данные по метрологической оценке методов *раздельного определения ионов водорода и алюминия*. Уместно подчеркнуть, что в России аттестованная методика регламентирует измерение только общей величины обменной кислотности.

Автор рассматривает термодинамическую модель источников протонов в органогенных и минеральных горизонтах почв Республики Коми. Отмечается, что в 82% образцов минеральных горизонтов почв обменную кислотность определяют ионы  $AL^{3+}$  и его гидроксокомплексы. В 14% - ионы  $Fe^{3+}$ , возможно, и функциональные группы фульвокислот. Причем в элювиальных горизонтах почв важнейшим кислотообразующим компонентом являются ионы  $Fe^{3+}$ . Их важная роль в кислотности, по мнению докторанта, связана с процессами комплексообразования и водной миграции. Однако фактические величины «рН эффекта» (протонирования) автором не приводятся. Хотя этот эффект был отмечен рядом исследователей – Шнитцером, Фокиным и Карпухиным, Черниковым и Раскатовым и др.

Интересными оказались возможности метода рК-спектроскопии при изучении обменной кислотности с диагностикой спектров. Автор подробно охарактеризовала три области спектров в глееподзолистой почве по генетическим горизонтам. Эти данные являются новыми, а данный метод заслуживает внимания.

**5-я глава** охватывает результаты исследований форм кислотности автоморфных суглинистых подзолистых и тундровых почв Республики Коми. Автором выполнен статистический анализ большого фактического материала. Рассчитаны коэффициенты вариации актуальной, гидролитической и обменной кислотности по почвам подзон тайги. Результаты обобщены в таблицу 6 автореферата и Приложение 6 (стр. 293). Но в автореферате (табл. 6) почему-то пропущен горизонт  $A_1A_2$ . Для дерново-подзолистой почвы, как известно, более важным для диагностики является гумусово-аккумулятивный гор.  $A_1$  мощностью более 10 см. Интересно, есть ли он в профиле или его нет? Если в профиле есть только гор.  $A_1A_2$ , то это подзолистая почва, а не дерново-подзолистая. Вот почему важно знать морфологические признаки для доказательства типа почвы.

В этой же главе представлен интересный фактический материал о генетической взаимосвязи между актуальной обменной и гидролитической кислотностью по горизонтам изученных почв.

**6-я глава** посвящена аналитической информации по оценке буферных реакций, протекающих при непрерывном потенциометрическом титровании. Это один из интересных и актуальных разделов докторантуры. Он логически взаимосвязан с заключительной **7-й главой**, в которой охарактеризована кислотно-основная буферная способность подзолистых и тундровых почв. Автор выявила механизмы реакций, обусловливающих буферную способность подзолистых и тундровых почв. Установила ландшафтные закономерности изменения кислотно-основной буферности по мере нарастания гидроморфизма и степени гумификации органогенных субстратов. Эти сведения являются новыми и в известной мере, оригинальными.

В диссертационной работе Шамриковой Е.В. отмечены следующие недоработки.

### **Замечания.**

1. На странице 63 диссертации представлены фото и карта-схема расположения стационарных площадок, а подробного морфологического описания почвенных разрезов изучаемых типов (и подтипов) почв не приведено, хотя есть ссылка на литературные данные. Почему?
2. В диссертационной работе нет сведений о фракционно-групповом составе гумусовых веществ почв стационарных площадок. Ведь гумусовые вещества (прежде всего фульвокислоты) влияют на почвенную кислотность? Как это учитывалось в работе?
3. Отсутствуют сведения и о гранулометрическом составе почвенных разрезов. Эти данные помогли бы автору диссертации точнее диагностировать почвы на двучленных породах, широко распространенных в Республике Коми, и каким является, очевидно, разрез 10-ВП?
4. В табл. 2.4 содержание С<sub>общ</sub> в гумусово-аккумулятивных горизонтах A<sub>1</sub> дерново-подзолистых почв варьирует от 10,5 (разрез 23 Ш) до 13,7% (разрез 21 Ш), что значительно больше, чем даже в типичных черноземах России. С чем это связано? С современной методикой диагностики С<sub>общ</sub> в почве или с иными причинами?
5. На стр.74 (2-й абзац сверху) написано: «Аликвоту 500 см<sup>3</sup> нейтрализовали раствором серной кислоты до pH 1». Неясно: подкисляли или нейтрализовали? Почему использовали серную кислоту (а не другую) и зачем выполняли этот аналитический прием?
6. На стр. 75 (1-й абзац) написано: «Патрон (Диапак С16Т) заполнен гидрофобным сорбентом на основе силикагеля». Неясно, силикагель гидрофобный или гидрофильтральный сорбент; он использовался для сорбции или фракционирования органических кислот? Или же на силикагеле протекают оба эти процесса, как при хроматографии?
7. На этой же стр. 75 указана смесь, состоящая из пиридина, trimetilхlorosilana и еще одного реагента. Данная смесь, как и другие в опытах, экологически безопасные? И можно ли их рекомендовать для широкого применения в аналитических лабораториях?
8. Известно, что плесневые грибы-кислотообразователи активно продуцируют в раствор при дефиците ионов кальция и азота такие низкомолекулярные ди- и трикарбоновые алифатические органические кислоты как щавелевая, фумаровая, лимонная, янтарная и иные (В.С. Кащенко, 1975; И.С. Кауричев, И.М. Яшин, В.С. Кащенко, 1976 и др.). Неясно, почему в водных вытяжках, например, из органогенных субстратов изученных почв Республики Коми диагностированы органические кислоты иного состава и с большим числом атомов

углерода  $C_6 - C_{10}$ ? Возможна ли химическая трансформация состава органических кислот при высокой температуре с использованными реагентами? Может быть это артефакт? Ведь в почвенных растворах есть и полифенолы? Почему в водных вытяжках из органогенных субстратов были обнаружены и органические оксикислоты?

9. Не совсем понятно, с какой целью в течение длительного периода наблюдений были обстоятельно *диагностированы органические кислоты* (их состав, свойства) в почвах? Для проверки ранее полученных сведений, апробации новых методик на основе хроматографии, или уточнения экологических функций органических кислот? Тогда не совсем ясен «*методологический скачок*» автора при оценке кислотности почв от *органических кислот к водному раствору хлорида калия* при определении обменной кислотности и состава поглощенных катионов. Здесь, на мой взгляд, нарушена логическая связь. Ведь в подзолистых почвах фаций ельников и ерниковой тундры **нет KCL**, а есть органические и фульвокислоты – основные кислотообразователи, которые продуцируются всеми группами таежной биоты и мобилизуют в почвенный раствор катионы  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ . Причем роль катионов *поливалентных металлов и алюминия в кислотности вторичная (опосредованная)*: не будет свободных органических кислот – не будет и этих катионов. Поэтому следует различать *биогенную и почвенную (химическую) кислотности*, которые отражают разные уровни структурной организации веществ – таежной экосистемы и почвы. В этой связи химические реагенты, на наш взгляд, следует подбирать, *сообразуясь с генезисом и экологией почв*, а не только на основе химико-аналитического подхода, предложенного еще в 30-е годы прошлого столетия. Возможен ли эколого-химический подход при диагностике кислотности или нужно все оставить, как есть?

10. И еще один практический аспект. Автор детально изучила формы почвенной кислотности и уровни их проявления от ионно-молекулярного до почвенного покрова. Если бы изучались почвы агроландшафтов, то новые результаты изысканий вполне можно было использовать на практике при регулировании плодородия почв. Возникает вопрос, а в ельниках тайги и ерниковой тундре как *можно на практике использовать фактические данные по кислотности?*

### **Заключение.**

Диссертационная работа Шамриковой Е.В. подготовлена на высоком научно-методическом уровне; отличается новизной, имеет важное научное и практическое значение. Диссертация написана профессионально, прекрасно оформлена, сопровождается фото и приложениями. Основные результаты опубликованы в 26 работах; из них 21 статья в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и включенных в базу «Сеть науки» (Web of

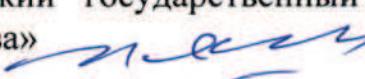
science, Scopus), 2 монографии (одна без соавторства) и аттестованная методика, что полностью отражает содержание диссертационной работы.

Результаты исследований будут использованы в учебном процессе в Сыктывкарском лесном институте – филиале ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова» при преподавании дисциплин «Почвоведение», «Науки о Земле» и «Экология», а также в лабораторных практикумах.

Диссертационная работа Шамриковой Е.В. является завершенным научным трудом, выполненным автором самостоятельно с использованием современных приборов. Полученные результаты достоверны, выводы и заключение обоснованы большим фактическим материалом и статистической обработкой данных. Опубликованные научные статьи в журналах из списка ВАК отражают основное содержание диссертации. Диссертация отвечает требованиям Положения ВАК РФ о порядке присуждения ученых степеней (Постановление от 24.09.2013 №842), а ее автор Шамрикова Елена Вячеславовна заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора биологических наук по специальности 03.02.13. – почвоведение.

**Официальный оппонент:**

доктор биологических наук, профессор кафедры экологии, факультет почвоведения, агрохимии и экологии «Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Российский государственный аграрный университет-МСХА имени К.А. Тимирязева»

 Иван Михайлович Яшин

**Адрес оппонента:** 127550 Москва, Тимирязевская ул., 49, кафедра экологии.  
Тел. (дом) - (499) 591-82-18; сотовый – 8-925- 198-4281.

E-mail – [ivan.yashin2012@gmail.com](mailto:ivan.yashin2012@gmail.com)

Подпись профессора И.М. Яшина заверяю:  
«15» января 2015 г.

