

**Отзыв официального оппонента
на диссертацию Алешиной Алисы Романовны**

**«Изменение форм металлов и их биодоступности при фотохимическом окислении
органоминеральных соединений в природных водах»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по
специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

Диссертация А.Р. Алешиной посвящена оценке изменения форм нахождения металлов (Fe, Al, Mn, Co, Cr, Mo, V, Ni, Zn, Cd, Pb и Cu) при фотохимической трансформации органоминеральных соединений в природных водах. Это исследование актуально, т.к. фотохимическая трансформация органического вещества играет важную роль в круговороте углекислого газа между атмосферой и поверхностными водами. Важно отметить, что растворённое органическое вещество (РОВ) в водных системах часто контролирует геохимические процессы, влияя на перенос и деструкцию загрязняющих веществ, в том числе тяжелых металлов, обеспечивая существование биологического цикла элементов в природе и стабильность водных экосистем. Известно, что главными процессами трансформации органоминеральных соединений в природных водах являются био- и фотодеструкция, однако данных о механизмах фотохимических превращений и природе протекающих реакций и о поведении металлов, связанных с РОВ, в природных водах при инсоляции в литературе мало.

Поэтому в ходе выполнения диссертационной работы А.Р. Алешина провела эксперименты по изучению УФ-излучения и солнечного света на РОВ, эмиссию CO₂ и форму нахождения металлов (Fe, Al, Mn, Co, Cr, Mo, V, Ni, Zn, Cd, Pb и Cu) в различных пробах поверхностных вод бореальной зоны; оценила влияние инсоляции и биоты на РОВ и связанные с ним металлы в природных водах.

Диссертация А.Р. Алешиной состоит из введения, 3-х глав, заключения, списка цитируемой литературы, содержащего 212 источников (175 из них на английском языке), указателей рисунков и таблиц и приложения. Работа изложена на 110 страницах, содержит 49 рисунков, 8 таблиц и 13 приложений.

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, её научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные цель и задачи исследования.

Глава 1 содержит обширный обзор литературы по теме диссертации. Рассмотрены основные характеристики природного органического вещества (ОВ) в водных системах: его источники, формы нахождения и трансформации в процессе миграции. Природное ОВ

характеризуется большим структурным разнообразием и состоит в основном из соединений C, N, P, S и является важным источником питания для водных микроорганизмов. В главе приведены общие сведения о процессах смыва аллохтонного ОВ с почв, попадания в малые водотоки и дальнейшей транспортировки его в реки, озёра, моря и океаны, а также попутной фото- и биодеструкции. Приведены сведения о современных методах их исследования.

Часть обзора посвящена формам нахождения металлов (Fe, Al, Mn, Co, Cr, Mo, V, Ni, Zn, Cd, Pb и Cu), которые в природных водах тесно связанных с ОВ, и методам их исследования. Эти металлы в водных экосистемах могут находиться во взвешенной, коллоидно-дисперсной и истинно растворённой форме.

Глава 2 посвящена описанию объектов и методов исследования. А.Р. Алешина экспериментально исследовала пробы вод различных водоёмов Владимирской, Ярославской, Вологодской областей и Республики Карелия. Эксперименты проводили в Петушинском районе Владимирской области и на озере Ципринга (Республика Карелия). В главе кратко описаны физико-географические условия и геологическое строение территорий пробоотбора.

В главе описаны методы, использованные в работе, и схемы проведения экспериментов. В экспериментах по фотодеструкции пробы облучались солнечным светом или кварцевой ртутной УФ-лампой. Биодеструкцию исследуемых проб проводили с помощью нативного микробного комплекса.

В исходных и фильтрованных образцах вод были измерены показатели рН и электропроводности, спектры поглощения, общее содержание металлов, содержание неорганических анионов, общее содержание растворённого органического углерода (РОУ), гуминовых веществ, Fe(II), интенсивность выделения CO₂ с помощью современного оборудования и методик.

Для разделения на фракции пробы воды пропускали через фильтры с размером проб 100 мкм, 0.22 мкм, 0.025 мкм и 1.4 нм. Изменение биодоступности РОВ для микроорганизмов определяли по скорости роста и количеству выросших клеток нативной чистой культуры после инкубации на облученных пробах воды.

В **Главе 3** представлены и обсуждаются результаты исследования. В подглаве 3.1 рассмотрена трансформация органо-минеральных соединений природных вод болота Сеньга (Владимирская область) под воздействием УФ-облучения: трансформация растворённого органического вещества под воздействием УФ-облучения (раздел 3.1.1); изменение форм нахождения металлов под воздействием УФ-облучения (раздел 3.1.2); влияние трансформации органо-минеральных соединений природных вод при УФ-облучении на рост бактерий (раздел 3.1.3). Эти исследования показали, что при УФ-облучении болотных вод происходит трансформация РОВ и связанных с ним металлов, что ведёт к образованию

крупных органо-минеральных агрегатов, вместе с которыми могут соосаждаться Pb, Cr, Co, La и Zn. В то же время происходит фотохимическая деструкция РОВ до более низкомолекулярных соединений вплоть до минерализации. Часть металлов (например, Ni, Co и Zn) остаётся в растворе, в том числе в комплексе с новообразованными низкомолекулярными органическими лигандами.

В подглаве 3.2 описано исследование трансформации органо-минеральных соединений водных объектов бореальной зоны под воздействием инсоляции. Для эксперимента пробы воды отбирали из различных водных объектов Владимирской, Ярославской, Вологодской областей и Республики Карелия. Эти объекты различаются по химическому составу, физико-химическим условиям, гидрологическому типу и режиму, условиям формирования, источникам растворённого и взвешенного вещества. Были изучены трансформация растворённого органического вещества при инсоляции (раздел 3.2.1) и изменение форм нахождения при инсоляции (раздел 3.2.2).

Результаты данного эксперимента показали, что во всех исследованных пробах поверхностных вод одновременно происходили два процесса: 1) деструкция высокомолекулярных органических соединений и образование низкомолекулярных органических молекул и комплексов металлов; 2) образование органо-минеральных соединений >0.22 мкм, представленных гидроксидами железа, стабилизированными ОВ. Cr, Al, V, Cd, Mn, Pb, которые в растворе находятся в коллоидной форме (1.4 нм–0.22 мкм), соосаждаются с образующимися органо-минеральными частицами, а Zn, Mo, Co, Ni, связанных преимущественно с низкомолекулярными органическими лигандами, остаются в растворе в основном в форме более биодоступных низкомолекулярных соединений (<1.4 нм).

Подглава 3.3 посвящена исследованию трансформации органо-минеральных соединений при одновременном воздействии инсоляции и биоты на примере контрастных проб природных вод из болота, питающего реку Сеньга, и устья реки Сеньга, для которых характерны высокие концентрации железа и гуминовых веществ. Были изучены трансформация растворённого органического вещества при фото- и биодеструкции органо-минеральных соединений природных вод (раздел 3.3.1) и изменение форм нахождения металлов при фото- и биодеструкции органо-минеральных соединений природных вод (раздел 3.3.2). Результаты этого исследования показали, что в зависимости от внешних факторов (воздействие солнечного света, микробные сообщества) от 50 до 80% исходного металла, находящегося в коллоидной форме, может переходить в более крупные соединения менее чем за неделю реакции, как и в богатых органикой озёрах, прудах и ручьях бореальных торфяников. Следовательно, совместное био- и фиторазложение можно

рассматривать как процесс первостепенной важности в контроле миграции РОУ и микроэлементов в богатых органическими веществами поверхностных водах болотно-лесных экосистем.

В **Заключении** А.Р. Алешина подводит итоги проделанной работы. Выявлено, что при солнечном и УФ-облучении природных вод происходит фотохимическое окисление органо-минеральных и органических соединений с образованием низкомолекулярных органических комплексов, углекислого газа и гидрокарбонатов, делая эти соединения более доступными для водных микроорганизмов и приводя к увеличению интенсивности процессов биодеструкции. При этом наблюдалось увеличение количества низкомолекулярных соединений (<1.4 нм) Co, Cu, Mo, Zn, Ni. Одновременно при облучении поверхностных вод происходит образование новых высокомолекулярных (>0.22 мкм) органо-минеральных соединений, с которыми могут осаждаться Cr, Al, V, Cd, Pb. Облучение природных вод может приводить к снижению концентрации этих металлов в водотоках и их накоплению в донных отложениях. Описанные в диссертации процессы фотохимической трансформации наблюдались во всех исследуемых пробах поверхностных вод, однако направление и степень произошедших трансформаций оказались различной, что связано с исходными характеристиками вод.

Научная новизна диссертации А.Р. Алешиной заключается в том, что в результате проведённого исследования получено, что при облучении солнечным и отдельно УФ-излучением происходит изменение форм нахождения РОВ и связанных с ним металлов в различных поверхностных водах бореальной зоны. Проведение экспериментов по культивированию водных микроорганизмов на облученных в течение разного времени субстратах впервые позволило оценить влияние фотохимических трансформаций на развитие гетеротрофных бактерий *Pseudomonas* sp.

Диссертация А.Р. Алешиной имеет практическую значимость, так как данные о фотохимических трансформациях форм нахождения металлов могут быть в дальнейшем использованы при разработке обновлённых требований к качеству водных ресурсов. Более детальное изучение процессов трансформации органического вещества и форм нахождения металлов особенно актуальны в условиях возрастающей антропогенной нагрузки на водные экосистемы и глобального изменения климата.

Результаты, полученные соискателем учёной степени, прошли всестороннюю апробацию на крупных региональных, всероссийских и международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в список ВАК Минобрнауки РФ для опубликования результатов диссертационных работ, и тезисы 11 докладов на конференциях.

Автором диссертации был выполнен большой объём работ по сбору и камеральной обработке материала и интерпретации полученных данных. Полученные А.Р. Алешиной результаты имеют высокую степень достоверности, т.к. они получены при помощи современного оборудования и согласуются с опубликованными данными других исследователей, существенно дополняя их.

Качество изложения и оформления материала в диссертации хорошее. Имеется только небольшое количество недоработок. Например, на рис. 17 не указана единица измерения оптической плотности, на рис. 33 и рис. 48 на оси ординат не подписано «Доля металла». На стр. 77 и 82 в качестве десятичного знака использована запятая, а не точка.

На стр. 80 автор пишет «Такие *металлы*, как Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} в болотной воде (<0.22 мкм) находились в основном в форме комплексов с РОВ». Правильнее писать «Такие *катионы металлов*, как Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} в болотной воде (<0.22 мкм) находились в основном в форме комплексов с РОВ».

В списке литературы не указаны диапазоны страниц в источниках №№ 51, 72, 76, 104, 107, 211.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

В целом отмечая, что представленная диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова. Содержание автореферата соответствует паспорту специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, а также критериям, определённым пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и правилам, определённым в приложениях № 8,9 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, а её автор, Алешина Алиса Романовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Шевченко Владимир Петрович, врио директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук (ИО РАН), кандидат геолого-минералогических наук.

Контактные данные: телефон 8-499-124-59-96 (рабочий). E-mail

Интернет: www.ossan.ru

проспект д. 36, ИО РАН

23 октября 2022 г.



ахимовский

Я, Шевченко Владимир Петрович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

23 октября 2023 г.

