

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу
Дериглазовой М. А. «Минералого-геохимические особенности зольного остатка организма жителей некоторых городов России как индикатор эколого-геохимической обстановки»,
представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.36 – Геоэкология (науки о Земле)

Оценку *актуальности* темы исследований Дериглазовой М. А. я считаю необходимым предварить кратким анализом эволюции подходов к выбору объектов изучения микроэлементного состава организма человека. Состояние здоровья любого организма в значительной мере формируется как ответная реакция на состояние среды обитания (локальной, региональной и глобальной). Начиная с 1950-х лет, с появлением первых аналитических возможностей фиксации малых и ультрамалых концентраций элементов, а также ряда токсичных соединений в биологических материалах в фокусе внимания специалистов из разных областей науки оказались связи между геохимическими характеристиками среды обитания (в самом широком понимании) и состоянием здоровья живых организмов, включая человека. Ключевой проблемой здесь была и остается *проблема выбора объекта анализа*. Его характеристики должны объективно отражать микроэлементный статус конкретного организма и популяции, к которой он принадлежит. Только на такой базе возможна корректная интерпретация связей между особенностями геохимии среды обитания и базовыми гомеостатическими характеристиками организма. И здесь любой исследователь сталкивается с почти непреодолимым препятствием – фактором нестабильности (динамичности) физиологических показателей: суточные и сезонные ритмы, изменения в зависимости от текущей или долгосрочной нагрузки, режима питания, болезней, стресса, смены среды обитания и, наконец, возраста.

Первыми объектами химического анализа стали физиологические жидкости. Но поскольку значительные колебания уровня содержания в них многих элементов/соединений в течение суток были выявлены достаточно быстро, тут же встал вопрос о репрезентативности и воспроизводимости характеристик их состава. Для выявления временных периодов (длительностью от дней до месяцев) попадания в организм аномальных доз токсикантов (As, Tl, Pb) использовались волосы и ногти. Эти объекты анализа наиболее востребованы в криминалистике. Следующей группой объектов геохимического анализа стали патогенные минеральные новообразования – различного рода кальцификаты (главным образом конкременты). Они аккумулируют микроэлементы годами и потому лишены типичных «недостатков» физиологических жидкостей. Однако, именно в силу своей патогенной природы они обладают иными особенностями, которые также не позволяют использовать их в качестве универсальных маркеров микроэлементного статуса организма человека. В строгом смысле набор и уровни накопления микроэлементов конкрементами характеризуют только элементный статус организмов людей с патологиями обменной и выделительной систем. Открытым остается вопрос и о том, в какой мере элементы, преимущественно выводящиеся из организма через кишечник (а это основная доля подавляющего большинства микроэлементов (Авцын и др., 1991)), оставляют «след» в конкрементах? (Чиглинцев и др., 2010).

Подводя итог этому краткому обзору, можно заключить, что поиск биологического депо микроэлементов, обладающего наиболее устойчивыми «аккумулятивными» биогеохимическими характеристиками, является принципиально важной задачей молодого научного направления медицинской геологии (medical geology) (Skinner, Berger, 2003). Сегодня универсальный объект анализа, пригодный для корректной оценки микроэлементного статуса человеческого организма в целом еще не найден. Однако появляется все больше доводов в пользу того, что, как минимум, большинством требуемых характеристик обладают костные ткани. Они вовлечены в обменные процессы

на протяжении всей жизни биологического организма, непрерывно взаимодействуют с артериальной и венозной системами и представляют собой постоянно обновляемую комбинацию из минеральных индивидов (гидроксилапатита или биоапатита), органических соединений (матрикса) и специальных клеток – остеобластов, обеспечивающих рост физиогенных минералов. Вторая группа специальных клеток – остеокласты ответственны как за постоянное обновление костной ткани в ходе нормальных физиологических процессов в течение всей жизни организма (медленные процессы), так за ее экстренную регенерацию при повреждениях (быстрые и интенсивные процессы) (Skinner, 2005).

Все костные ткани являются долговременной депонирующей средой. Однако в человеческом организме присутствует более 200 костей нескольких типов специализации, каждая из которых функционирует как самостоятельный орган и характеризуется индивидуальным соотношением минеральной составляющей и коллагена (Skinner, Berger, 2003; Skinner, 2005; Pasteris et al., 2008) и, как следствие, обладает уникальными микроэлементными характеристиками. Современные аналитические возможности позволяют определять состав любой из них с высокой точностью, но не решают проблемы формирования выборок для группового анализа данных и сопоставления этих выборок, поскольку корректно лишь сопоставление «подобного с подобным».

Таким образом, даже поверхностный анализ ретроспективы выбора объектов исследования, пригодных для оценки элементного статуса организма человека, вплотную подвел нас к выводу о том, что объективную (как минимум, наиболее полную) информацию способен дать анализ организма в целом. Это доказывает *несомненную актуальность исследования*, реализованного М.А. Дериглазовой.

Научная новизна этой работы также очевидна. Ее можно квалифицировать как пионерскую. В современном естествознании исследования зольного остатка организма человека пока единичны. Проведение такого рода исследований в значительной мере ограничивают факторы этические, правовые и религиозные. Нельзя сбрасывать со счетов и то, что работать с таким материалом эмоционально сложно. Отдельно следует остановиться на том, что ряд важнейших показателей, включенных в матрицы анализа при работе с иными биологическими материалами (как то возраст, сопутствующие заболевания, наследственность, национальность, профессия, принадлежность к определенной социальной группе, структура питания, место проживания и пр.), в данном случае не подлежат разглашению и потому недоступны исследователю. Это сокращает информационную базу и резко ограничивает возможности интерпретации полученных геохимических данных.

Диссертация начинается с краткого обзора работ по проблеме элементного состава организма человека (*Глава 1*). Глава информативна, и смысловые акценты в ней в целом расставлены верно. Нарекания вызывает неполнота использованных литературных источников по проблеме элементного состава организма человека, в частности, отсутствие ссылок на какие-либо количественные данные, опубликованные за последние 30 лет.

Глава 2 посвящена обзору работ в области минерального состава организма человека. Перечень минеральных фаз, диагностированных в различных системах органов человека, хотя и не полон, но дает общее представление об их распространенности, локализации и соотношениях. Вывод о том, что фазовый состав органо-минеральных агрегатов может являться самостоятельным источником информации о состоянии среды обитания человека, достаточно обоснован. К сожалению, текст этой главы содержит многочисленные терминологические, стилистические и смысловые ошибки. К разряду курьезных относятся, в частности, формула апатита, записанная в таблице 2.1. тремя различными способами (при том, что баланс зарядов уравнен лишь в одном), формула актинолита, лишенная Si, трехвалентный уран и оксид хрома CrO.

Глава 3 «Комплексная эколого-геохимическая характеристика исследуемых территорий» производит самое благоприятное впечатление. Глава весьма информативна,

написана лаконично и емко. В ней рассмотрены с привлечением большого массива литературных данных и крупных сводок особенности природного и техногенного (антропогенного) геохимического фона 6 крупных городов России; типы сосредоточенных в них главных производств; гидрогеохимические особенности источников питьевого водоснабжения; структура заболеваемости и основные причины смертности населения, а также суммирована информация о ранее выявленных особенностях микроэлементного состава биосубстратов и патогенных минеральных образований жителей этих городов.

В тексте главы, однако, достаточно часто присутствуют нестыковки. (Это не странно, учитывая использование большого количества литературных источников, вероятно, иногда противоречащих друг другу. Тем не менее, позиция автора, который использует и обобщает эти данные, обязана быть логичной). Приведу только 2 примера. Ситуация в Екатеринбурге охарактеризована как приближающаяся к Апокалиптической. Отчасти это вызвано тем, что Екатеринбург и целый ряд окружающих его малых городов со специфическими монопроизводствами рассматриваются автором как единый объект. Вследствие этого из текста создается впечатление, что именно в этом городе сосредоточены все возможные экологически вредные субстанции, от Hg и Cd до асбеста. Тем не менее, после такого «ударного» вступления делается вывод о том, что основным источником загрязнения этой территории является автотранспорт, и далее по всему тексту диссертации Екатеринбург рассматривается именно в этом статусе наряду с Санкт-Петербургом. А само загрязнение ограничивается атмосферными выбросами.

Если с перечнем и ранжировкой элементов-загрязнителей на этой территории еще можно в целом согласиться, зная специфику региона (и это далеко не «автотранспортный портрет»), то перечень элементов, обнаруженных в биосубстратах местных жителей и ранжированных по степени значимости, оставляет много вопросов.

Вызывает недоумение использование данных о загазованности Норильска до 1965 года. Большая часть жизни людей, останки которых изучались автором, явно пришлась на время после 1965 года. Учитывая же специфику этого города, можно уверенно утверждать, что большая часть его населения мигранты, и с высокой вероятностью до 1965 года там не проживали вообще.

Восприятию материала этой главы помогла бы его генерализация (схемы, диаграммы), которые, к сожалению, в ней отсутствуют.

Глава 4 «Материалы и методы исследования». Комментарии к этой главе хочется начать со слов глубокого уважения ко всем исследователям, которые на протяжении 15 лет собирали материал, обеспечивший фактологическую базу этого исследования. Сложно представить, насколько это было не просто эмоционально, организационно и юридически. Но эта работа была выполнена, и исследование М.А. Дериглазовой базируется на весьма представительной выборке из 127 проб зольного остатка, что обеспечило надежность ее выводов об особенностях микроэлементного состава организма человека в целом. Большинство индивидуальных выборок достаточно представительны (от 20 до 37 проб) и только численность выборок, характеризующих жителей Екатеринбурга и Ростова-на-Дону мала (7 и 11 проб, соответственно), что заставляет относиться к выводам, основанным на их характеристиках с известной долей осторожности.

Глава 4 является одной из важнейших в данной работе. Именно здесь автором сформулирован и затем рассмотрен принципиально важный вопрос о том, насколько исследуемый зольный материал отражает реальный состав человеческого тела и что происходит с ним при озолении? Базируясь на собственных экспериментах и литературных данных, автор показала, что костная ткань в процессе озоления сохраняет большинство микроэлементов, и при этом их соотношения не нарушаются существенно. Отдельно ею был рассмотрен вопрос об элементах, неизбежно улетучивающихся в процессе озоления в интервале температур 900-1100°C.

Адекватность задействованных аналитических методов существу поставленной задачи сомнения не вызывает. Концентрации 28 элементов, включая редкие (в частности,

Au), редкоземельные и радиоактивные, были определены посредством инструментального нейтронно-активационного анализа, ИНАА; диапазон измеряемых концентраций – от единиц до 10^{-7} мас.%. Концентрации 65 элементов, включая макрокомпоненты (Ca, Na, K, Fe, Mg, P) были определены посредством масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Особое внимание было уделено точности измерений, был осуществлен межлабораторный и внутренний контроль результатов, а также сопоставлены результаты, полученные разными методами для одних и тех же проб. В целом химико-аналитический уровень данного исследования, несомненно, может быть охарактеризован как высокий.

Сканирующая электронная микроскопия явилась базовым методом диагностики микроминеральных фаз, возникших главным образом в процессе озоления. С его применением было охарактеризовано 65 проб.

В итоге выполненных аналитических работ М.А. Дериглазовой был получен значительный массив данных, для анализа которого затем был привлечен аппарат многопараметрической математической статистики.

С точки зрения рецензента, для исчерпывающей характеристики изучаемого материала необходимо было также использовать как основной и метод порошковой рентгеновской дифрактометрии. Однако, с его помощью были охарактеризованы только 10 проб. Методы ИК- и Рамановской спектроскопии не были задействованы в данной работе, хотя, как будет показано ниже, именно могли стать ключевым источником информации об особенностях фосфатов Ca, слагающих зольные пробы, а также о присутствии в них углеродистого вещества.

Тем не менее, можно с уверенностью сказать, что диссертационная работа М.А. Дериглазовой пополнит весьма немногочисленный список исследований, в которых пробы биологических материалов, прошедшие высокотемпературную обработку, были охарактеризованы и химическими и минералогическими методами. На острую нехватку такого рода данных в мировой литературе указывает в своем обзоре 2012 г. один из ведущих мировых специалистов в области высокотемпературного поведения органических топлив и горючих масс Станислав Вассилев (Vassilev et al., 2012).

Глава 5. «Особенности поведения химических элементов в процессе высокотемпературного озоления костной ткани». Именно эта глава призвана была дать ответ на один из главных вопросов данного исследования – в какой мере термически озоленный биологический материал сохраняет (наследует) химические характеристики исходного живого вещества?

Главу начинает анализ специфики поведения элементов при озолении костной ткани. Недостаток достоверной аналитической информации об относительной подвижности (летучести) элементов при сжигании биологических материалов вынуждает автора обращаться к рядам подвижности микроэлементов, установленным для углей. Это мера вынужденная, и рецензент это тоже осознает. Тем не менее, мне представляется более корректным опираться только на массивы данных, полученных при изучении высокотемпературного поведения «живых» биологических материалов, а не каустобиолитов. С. Вассилев с соавторами (Vassilev et al., 2012; 2013), обзоры которых по проблеме биологических топлив, экологических плюсов и минусов «зеленой энергетики» широко использует в своих рассуждениях автор диссертации, высказывается по этому вопросу совершенно определенно. Рассуждая о микроэлементных особенностях продуктов сжигания различных биологических материалов, они категорически предостерегают от использования в этом случае аналогий с поведением микроэлементов в углях и их органической составляющей главным образом потому, что типы органоминеральных соединений и природа связей микроэлементов с органическим веществом в биологических материалах и каустобиолитах принципиально различны. Что касается рядов летучести элементов, построенных для продуктов термообработки руд (Таблица 5.1. по данным Русанов (1948)), то ими вообще нельзя пользоваться в контексте данного исследования. Позволю себе два примера. Убедительно доказано, что при

сжигании углей/битумов/черных сланцев происходит практически полный переход F в газовую фазу. Можно ли перенести этот вывод на апатиты? Категорически нет! Все апатиты из ультравысокотемпературных метаморфических пород, возникновение которых связано с процессами выгорания каустобиолитов, являются фторапатитами (вариант – флюорэллестадит, содержащий также и сульфат-ион). Напротив, при сжигании биологических материалов (в частности, растительных) золы обогащаются Na и K (минеральные фазы: галит (NaCl); сильвин (KCl); афтиталит – $(K,Na)_3Na(SO_4)$; арканит $(K_2(SO_4))$; лангбейнит $(K_2Mg_2(SO_4)_3)$). При сжигании углей пути Na и K расходятся, Na улетучивается практически полностью, K остается в зольном материале, и при наиболее высоких температурах переходит в расплав и затем, при его закалке, в стеклофазу.

Следующий принципиально важный момент, обсуждаемый в главе 5, это термическое поведение гидроксилapatита, и он также требует комментария. В работе, к сожалению, отсутствует систематическая информация о фазовом составе зольных проб и сухого костного материала, с которыми диссертантом были выполнены эксперименты. Литературные данные же свидетельствуют, что при высокотемпературном воздействии (в интервале 800-1100°C) костные фосфаты Ca (гидроксилapatит и аморфный фосфат Ca) претерпевает достаточно существенные структурные, а затем и фазовые преобразования. При нагреве до 800°C происходит полная перекристаллизация исходных Ca фосфатов, сопровождающаяся появлением хорошо структурированного гидроксилapatита и ростом размера его кристаллитов. Выше 800°C гидроксилapatит начинает разлагаться с образованием безводного $Ca_3(PO_4)_2$ – β -трикальцийфосфата (в количестве сопоставимом с таковым апатита), а после 1000°C появляется высокотемпературная модификация α - $Ca_3(PO_4)_2$. Трансформация в α - $Ca_3(PO_4)_2$ фазу целиком завершается при $T = 1120^\circ C$ (Скачков и др., 2016).

Однако по всему тексту работы М.А. Дериглазова характеризует изученный ею Ca фосфат зольного остатка как гидроксилapatит. Доказательством служат две диффрактограммы (Рис. 5.1 и 7.1.). Если это действительно так, то приходится предполагать, что процесс озоления был либо неполным, либо не строго контролируемым (как минимум, в отношении режима подачи кислорода в зону горения). Это влечет за собой ряд следствий и главное из них, это отсутствие оснований для использования соотношения Ca и P в зольном остатке в качестве индикатора прижизненных патогенных изменений костной ткани, о чем подробно будет сказано ниже. Далее на этом критерии базировались выводы о качестве среды обитания представителей отдельных популяций.

Таблица 5.3. «Содержание макрокомпонентов в сухой и озоленной костной ткани» еще больше запутывает ситуацию. Согласно приведенным в ней данным, содержание Ca в этих материалах варьирует от 2.5 до 9.4 % (каких не конкретизируется), а фосфора от 0.3 до 8%. Количества Na, K и Mg составляет десятые доли %. Возникает резонный вопрос, на долю каких элементов приходятся остальные ~ 80 % веса обезжиренной или озоленной костной ткани? Отношение Ca/P по данным той же таблицы варьируют от 2.0 до 2.2. Но как их удалось получить из следующих табличных данных (Ca/P): 2.8:0.7; 4:1.2; 2.5:0.3; 2.5:6.1; 9.4:8, мне понять не удалось. Приведу для сравнения данные К. Skinner – мирового лидера в изучении минералогии костных тканей (в мас.%): Ca – 33.5 ± 0.13 ; P – 15.53 ± 0.05 ; Mg – 0.1-1.0; Na – 1-10.0 (Skinner, 2003).

Очевидно, что оптимальным было бы выполнить петрохимический анализ материала и получить точные данные о его макрокомпонентном составе всех проб, охарактеризованных прецизионными методами анализа. Надеюсь, что автор непременно сделает это в будущем. Данные, полученные методом SEM с объемных неполированных преператов сухой костной ткани, не могут рассматриваться как количественные (стр. 70).

Между тем отношение Ca/P в изучаемом материале действительно является одним из важнейших показателей. На мой взгляд, это, в первую очередь, показатель воспроизводимости режима озоления. В человеческом организме апатит костной ткани содержит 99 % всего ресурса Ca. При этом доля фосфора, связанного в костный апатит,

составляет лишь 80 %, а Mg – 50% (Skinner, 2005; Pasteris et al., 2008). Соотношение между минеральной составляющей костной ткани и органической (коллаген + неколлагеновые протеины) различно для разных групп костей и существенно изменяется с возрастом, в результате чего доля апатита варьирует от 45 до 70 % (Pasteris et al., 2008). Существенное снижение отношения Ca/P в зольном материале относительно «идеального апатитового» может свидетельствовать о присутствии в пробе фосфора органических тканей наряду с апатитом (т.е. указывать на неполное озоление). Избыток Ca может указывать на появление в составе зольного материала нескольких фосфатов Ca. Поэтому вопрос о поведении фосфора в процессе озоления человеческих останков надлежит рассмотреть отдельно. В диссертации этому моменту, к сожалению, не уделено должного внимания. Только после такого анализа отношение Ca:P в зольном материале можно использовать для последующих интерпретаций геохимических данных.

Постоянное отношение Ca/P в зольном материале, как указывает автор (стр. 62), свидетельствует в пользу воспроизводимости режимов озоления в разных городах и делает корректным сопоставление микроэлементного состава выборок разных территорий.

Исключительно продуктивным был бы анализ выборок элементов, концентрирующихся в зольном остатке, с позиций кристаллохимии апатита, уже выявленных и гипотетических изоморфных замещений. Этот вопрос в настоящее время всесторонне проработан кристаллохимиками, минералогами, биоинженерами. Хотелось бы пожелать диссертанту обязательно вернуться к этой теме.

Не вызывает сомнений утверждение диссертанта, что большинство микроминеральных фаз, обнаруженных в зольном остатке, являются либо захваченными при жизни, главным образом ингаляционно, с пылью (кварц, алюмосиликаты и пр.), либо возникли в процессе озоления. Возражение вызывает лишь отнесение металлов, интерметаллидов и сплавов (Au, Ni, As, Fe, Mn) к живому веществу со ссылкой на Vassilev et al. (2012) (стр. 68). В своем обзоре Вассилев с соавторами заимствовали эти данные из других источников и отдельно оговорили их «неясный генезис» (стр. 26).

В целом описание микроминеральных фаз, обнаруженных в зольном остатке, организовано достаточно сумбурно и воспринимается с трудом. Текст содержит многочисленные смысловые ошибки и опечатки. Классификация (типизация) минеральных видов, методология сопоставления их составов, а также рассуждения об их источниках и условиях образования вызывает многочисленные вопросы и нарекания. Приведу один простейший пример (стр. 73-74). В сухом костном веществе методом SEM обнаружена частица барита размером около 2 мкм (Рис. 5.10). Минерал назван «барийсодержащая минеральная фаза, вероятно, в виде барита», что стилистически неприемлемо. Аналогичная частица такого же размера обнаружена и в озоленном веществе (Рис. 5.11). Их спектры EDS были сопоставлены буквально, как количественные химические анализы. Нахождение этих мельчайших частиц в матрице пористых фосфатов Ca во внимание, видимо, принято не было. В итоге автор делает вывод о том, что при обжиге кости в барите снизилось количество Ba и S и возросло количество кислорода как результат процесса окисления! Но барит сложно окислить. Он и так сульфат (S^{+6}). Кроме того, невозможно количественное сопоставление данных о химическом составе фаз, полученных с неровных поверхностей при анализе объемных образцов.

Тем не менее, нужно отдать должное диссертанту, ею получен значительный массив оригинальных данных, которые еще предстоит осмыслить и обязательно следует опубликовать. Каждая находка фазы-концентрактора определенного микроэлемента несет важную информацию о специфике их накопления в человеческом организме. Сегодня мы практически ничего не знаем об этом процессе. Этап первичного накопления информации только начался и данные, полученные М.А. Дериглазовой, будут значительным вкладом в фактологическую базу.

Глава 6. Геохимические особенности зольного остатка организма человека как индикатор эколого-геохимической обстановки исследуемых территорий.

Данные, полученные диссертантом в рамках геохимического направления исследований, без преувеличения следует признать весомым вкладом в систему представлений об элементном составе организма человека. Концентрации подавляющего большинства микроэлементов в биологических тканях и жидкостях настолько малы, что традиционные подходы и методы анализа не позволяют их достоверно определить. Тем более сложно экстраполировать данные, полученные для отдельных видов тканей или жидкостей, на организм в целом. Подход, реализованный в данной работе, дает такую возможность в отношении многих элементов (за исключением тех, которые обладают высокой летучестью). На основании этих данных баланс многих элементов в организме (элементный статус) может быть оценен, как минимум, с точностью до порядка величин.

На выборках сопоставимых размеров выявлены близкие уровни накопления большинства изученных микроэлементов в мужском и женском организмах, а также обнаружено преимущественное концентрирование Se, Yb, Th в организме мужчин, а Sr, Zr, Ho – женщин.

Рассуждения о депонировании микроэлементов в составе костной ткани (стр. 97) существенно выиграют, если автор обратится к опыту геохимии фосфоритов и уже упомянутой кристаллохимии апатитов. Это позволит сделать анализ данной (очень интересной и перспективной проблемы) более предметным и содержательным.

На взгляд рецензента огромный потенциал скрыт в данных Таблицы 6.4. *Геохимические ряды...*, где приведены коэффициенты концентрирования элементов относительно среднего по выборке. Ниже я предлагаю свое «прочтение» этого кода с использованием «ключа» традиционных геохимических связей и сопряженного поведения ряда макро- и микроэлементов. Так, например, для зольных проб из города Норильска характерен следующий комплекс информативных показателей: повышенное накопление Zr; опережающее накопление Al в сравнении с Ga; сопоставимые величины накопления Al и Be, а также K и Rb. На этом основании с большой долей вероятности можно предполагать, что источником этих элементов является силикатная пыль, а путем ее поступления в организм – ингаляционный. Для Новосибирска сохраняются все те же особенности, за исключением повышенного Zr, что можно объяснить отсутствием магматических комплексов в этой местности (в отличие от Норильска).

Построение ряда концентрирования одного элемента на разных территориях тоже дает интересные результаты. Рассмотрим его на примере меди: 1.9 (Санкт-Петербург) → Норильск (0.9) → Екатеринбург (0.7) → Новокузнецк (0.3) → Новосибирск и Ростов (0.2). Таким образом, Санкт-Петербург резко опережает по уровню накопления Cu в организме жителей два региона с мощными природными Cu аномалиями (месторождениями) и соответствующими металлургическими производствами – Норильск и Екатеринбург. Объяснений у меня нет. Есть версия для обсуждения – может быть дело в различной биодоступности меди на разных территориях?

Аналогичный ряд для Ni внешне выглядит более «логично»: Екатеринбург (2.8) → Норильск (2.0) → Санкт-Петербург (1.2) → Новокузнецк и Новосибирск (0.4) → Ростов (0.2). Однако и здесь лидирует не Норильск с его единственным крупным индустриальным комплексом, имеющим яркую геохимическую специфику – Cu-Ni-Pt.

Данные таблицы 6.9. выявляют и еще одну совершенно неожиданную особенность депонирования микроэлементов в человеческом организме, нарушающую привычные геохимические аксиомы. Во всех выборках (за исключением Норильска) в человеческих организмах зафиксировано опережающее накопление Hf в сравнении с Zr: Ростов (Hf 3.0 – Zr 0.04); Екатеринбург (2.0 – 0.03); Санкт-Петербург (0.9 – 0.4); Новокузнецк (0.7 – 0.01) и Новосибирск (0.6 – 0.01).

Вновь возвращаясь в проблеме баланса Ca и P, отмечу, что отклонения в пользу повышенных содержаний фосфора заставляют с осторожностью подходить к

интерпретации всего массива данных, поскольку в данном случае очень высока вероятность неполного озоления органических тканей. Идеальный вариант соотношений $P:Ca:Eu = 1:1:1$ (европий выбран как лантаноид, наилучшим образом встраивающийся в позиции Ca^{2+} в минералах группы апатита) демонстрирует выборка проб из Санкт-Петербурга. Такие же соотношения характеризуют пробы из Новосибирска ($P:Ca:La = 0.9:0.9:0.9$ (данных по Eu нет)). Не исключено, что именно эти выборки можно использовать в качестве своего рода эталонных (в том числе и по режиму озоления) в дальнейших работах. В Норильске $P:Ca:Eu$ отношение существенно искажено ($1.3:1.1:0.8$), что может указывать на неполное озоление материала. В пробах из Екатеринбурга ($P:Ca:Eu = 0.7:0.9:1.0$) и Ростова ($P:Ca:Eu = 0.8:0.9:1.0$) обратная картина.

Обращает на себя внимание резко различные уровни накопления Sr в разных выборках. Поскольку этот элемент беспрепятственно замещает Ca^{2+} в апатитовой структуре, можно предположить определенный возрастной или половой дисбаланс отдельных выборок, который наиболее ощутим при малом числе проб. Например, Новокузнецк (37 проб; коэффициент накопления Sr 1.3); Норильск (22 пробы, коэффициент накопления Sr 1.6); Екатеринбург (7 проб, коэффициент накопления Sr 2.7). Можно предположить, что в последней выборке преобладали женщины пожилого возраста. К сожалению, отсутствие любой сопутствующей информации исключает возможность анализа и учета специфики поло-возрастной структуры выборки и затрудняет интерпретацию данных. (Здесь мы опять возвращаемся к специфическим и непреодолимым сложностям, с которыми вынужден считаться исследователь, взявшийся за работу со столь деликатным материалом, как зольный остаток организма человека).

На стр. 103-104 автор рассуждает о возможности использования ряда индикаторных соотношений, в частности, Ca/P для оценки наличия костных патологий у людей на основании анализа их зольного остатка. Выше я уже рассмотрела наиболее вероятные причины нарушения «идеального апатитового» отношения в анализируемом материале. В минеральной составляющей здоровой костной ткани отношение Ca/P равно таковому в гидроксилapatите и составляет 2.1. По данным диссертанта в проанализированном ею зольном материале средняя величина Ca/P составляет 1.68 (вероятнее всего, вследствие регулярного присутствия избытка фосфора), а общий диапазон вариаций – 1.32 (Новокузнецк) – 2.08 (Екатеринбург). Диссертант интерпретирует эти данные как следствие нарушения обменных процессов, резкие нарушения баланса основных строительных элементов костной ткани и, в итоге, связывает их с экологической обстановкой. В отсутствие дополнительной информации о фазовом и химическом составе всех проб интерпретацию этого блока данных я считаю некорректной и ниже поясняю свою позицию.

Исходя из опыта моей работы с зольным материалом ТЭЦ, могу предположить, что наиболее вероятной причиной регулярного понижения Ca/P отношения (заметим, что обратных соотношений в изученной выборке не отмечено!) является несбалансированный режим подачи кислорода, количество которого недостаточно для полного сжигания биологических тканей. Поэтому строить какие-либо гипотезы о состоянии здоровья населения на территориях, где эти отклонения были зафиксированы, и делать экологические выводы нельзя до однозначного решения вопроса о присутствии или отсутствии в пробах углеродистого вещества и связанных с ним избытков фосфора. Повторюсь, что весьма эффективными здесь будет метод петрохимического анализа, который выявит вариативность содержания компонентов и повышенный дефицит суммы относительно стехиометрии гидроксилapatита, которого быть не должно, а также спектроскопические методы, позволяющие непосредственно диагностировать различные формы углерода.

Хочу подчеркнуть, что мои возражения касаются лишь предложенной интерпретации части данных. Весомого вклада автора в определение микроэлементного статуса жителей крупных городов России мое замечание не умаляет.

Глава 7. Минералогические особенности зольного остатка организма человека как индикатор эколого-геохимической обстановки исследуемых территорий.

В ходе систематических исследований зольного остатка организма человека диссертант обнаружила, что из 62 определенных элементов 8 входят в состав фосфатов Ca (Ca, P, O – минералообразующие элементы; Na, K, Mg, Sr, Cl – примесные элементы), а 22 образуют собственные микрофазы. Во всех выборках было обнаружено регулярное присутствие соединений Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb (оксиды, металлы, сплавы); Ba и S (барит, часто Sr, иногда с Cr); а также Al, Si и Ti (вероятнее всего, естественная породная пыль). Для четырех из 6 региональных выборок характерно присутствие самостоятельных фаз Cr и Ag; для трех – As, Sr, Sn, REE.

Особое внимание автор уделил тем элементам и фазам их носителям, которые являются специфичными для определенных территорий и далее интерпретировал эти данные с позиций их индикаторных свойств, связав с геохимической спецификой конкретного города. Этот подход оказался достаточно эффективным. Если коэффициенты концентрирования элементов сами по себе не обнаружили лидирующего положения Норильска в отношении накопления в среде обитания человека Cu и Ni, то микроминералогический анализ отчетливо выявил их геохимическую уникальность. Именно в этих пробах были диагностированы разнообразные фазы Cu (оксиды, сульфиды, металл), а также интерметаллиды Ni, Fe, Cu, Au, Ag и Sn, причем частота встречаемости этих фаз в выборке Норильска была выше, чем во всех прочих. Здесь же были диагностированы частицы, содержащие As и Sb и сделана уникальна находка частицы Pt.

В выборке Новокузнецка наряду с соединениями Fe, Cr и Pb были обнаружены частицы силумина. В пробах из Новосибирска часто встречаются частицы барита, сплавов на основе Cr, а также Au (максимальная частота встречаемости во всем изученном массиве проб). В зольном остатке жителей Екатеринбурга наиболее часто обнаруживаются частицы Pb-содержащих фаз, что согласуется с современными (2017 г.) результатами санитарно-эпидемиологического обследования населения этого города, выявившего повышенное содержание Pb в крови местных жителей. Специфичными для выборки Санкт-Петербурга оказались фазы Zn и Nb, присутствие которых автор связала с высокой концентрацией в городе автотранспорта (Zn) и наличием производства оксида Nb.

Таким образом, на фоне многофакторной индустриальной нагрузки, которую испытывают территории и население всех упомянутых выше городов, микроминералогический анализ позволил выявить уникальные геохимические «метки», носителями которых являются только (или преимущественно) жители конкретного города. Этот подход следует отнести к разряду несомненных удач диссертанта, его следует пропагандировать среди исследователей проблем геохимии окружающей среды и всячески развивать.

Интерпретация микроминералогического материала, по мнению рецензента, часто излишне прямолинейна и потому спорна. Источником большей части микроэлементов, обнаруженных в человеческом организме, диссертант считает промышленность либо выбросы автотранспорта. Смею предположить, что влияние естественного геохимического фона (вода, пыль, особенности почв и грунтов, на которых выращивается продукция растениеводства, потребляемая в данном регионе) также не следует игнорировать. Кроме того, многие люди постоянно принимают лекарства, выступающие долговременным источником ряда микроэлементов. Однако главная ценность этого блока работы состоит в создании прецедента – первой систематической базы данных по микроминералогии зольного остатка организма человека.

Первое защищаемое положение констатирует факт аккумуляции в зольном остатке организма человека широкого спектра микроэлементов и наличие микроминеральных фаз, их концентрирующих. Положение доказано и полностью подтверждено научными результатами.

Второе защищаемое положение связывает микроэлементный состав зольного остатка организма человека с геохимическими особенностями среды обитания в пределах конкретных урбанизированных территорий. Положение в целом обосновано и доказано. Замечания по данному положению носят частный характер. Не имеет смысла, на мой взгляд, говорить о накоплении в зольном материале Са и Р, коль скоро это преимущественно костный материал. Более корректным было бы указать на обогащение зольного материала редкоземельными элементами конкретных групп (легкие, средние, тяжелые), а не указывать отдельные редкоземельные элементы (Er, Tu, Lu), содержания которых низки и в отрыве от других REE той же группы нуждаются в объяснении.

Третье защищаемое положение характеризует макро- и микрофазовый состав зольного остатка организма человека. В целом данное защищаемое положение обосновано и доказано. Главное нарекание вызывает недостаточная проработка вопроса о фазовом составе фосфатов Са и отнесение этих двух элементов исключительно к гидроксилapatиту. Второй момент следует отнести к разряду пожеланий. Обнаружение Cr в составе барита дает диссертанту право говорить об обнаружении им в зольном остатке барит-хашемитовых твердых растворов ($Ba(SO_4)-Ba(CrO_4)$). Хромат, вероятнее всего, образуется при высокотемпературном окислении фаз-предшественников, содержавших Cr^{+3} . В отличие от металлического Cr, это могут быть более реакционноспособные органоминеральные или иные соединения. Таким образом, барит-хашемитовые твердые растворы потенциально могут служить индикатором присутствия в среде обитания человека биодоступных форм Cr.

Содержание автореферата соответствует тексту диссертации.

Диссертационная работа Дериглазовой М.А. «Минералого-геохимические особенности зольного остатка организма жителей некоторых городов России как индикатор эколого-геохимической обстановки» удовлетворяет всем требованиям пп. 8, 9, 10, установленным «Порядком присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (в редакции приказа Томского политехнического университета №66/од от 28 августа 2019 г)», и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для геоэкологии.

Считаю, что диссертация Дериглазовой М.А. отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор достоин присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.36 – Геоэкология (науки о Земле).

Ведущий научный сотрудник лаборатории
метаморфизма и метасоматоза

Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева,

Доктор геолого-минералогических наук

10.09.2020

630090, Новосибирск, проспект академика Копылова, 3, ИГМ СО РАН

e-mail: sokol@igm.nsc.ru

Тел.: 8-


ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ
ШИПОВА **Е.Е.**
10.09.2020

Я, Сокол Эллина Владимировна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.