

ОТЗЫВ
ОФФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук **Смирнова Игоря Валентиновича**
на диссертацию **Бежина Николая Алексеевича**

«Концентрирование, выделение и определение техногенных и природных радионуклидов в морской воде», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия

Актуальность работы. Концентрирование, выделение и определение техногенных и природных радионуклидов в морской воде используется для целей радиозэкологического мониторинга (^{137}Cs , ^{90}Sr), оценки параметров седиментации и потоков взвешенного органического вещества (^{210}Pb , ^{210}Po , ^{234}Th), объемов субмаринной разгрузки подземных вод (^{226}Ra , ^{228}Ra), изучения вертикального переноса (^7Be) и биодинамики фосфора (^{32}P , ^{33}P). Сочетание непостоянства химического состава морской воды с ультранизкой концентрацией большинства радионуклидов делает ее одним из наиболее сложных и трудоемких объектов радиохимии - объем проб, необходимых для определения радионуклидов, достигают нескольких кубических метров. Поэтому разработка эффективных методов извлечения радионуклидов из морской воды является актуальной задачей. Сорбционные методы, выбранные автором для исследования, позволяют быстро перерабатывать пробы большого объема, обеспечивают извлечение одного или нескольких радионуклидов, упрощают последующие аналитические процедуры. В настоящее время отсутствует единая методология использования сорбентов для выделения радионуклидов из морской воды. Коммерчески доступные российские сорбенты разработаны для очистки ЖРО от техногенных радионуклидов, а возможность их использования для концентрирования природных и космогенных радионуклидов не очевидна.

Цель работы состояла в разработке комплекса методологических решений для определения техногенных (^{90}Sr , ^{137}Cs), природных (^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}Th) и космогенных (^7Be , ^{32}P , ^{33}P) радионуклидов в высокосолевых водных системах, включая морскую воду, для решения фундаментальных и научно-ориентированных задач в радиоэкологии, экологии, океанологии и радиохимии.

Для достижения цели автором были поставлены и успешно решены следующие задачи:

- выбраны/синтезированы и охарактеризованы сорбенты различной природы: полимерные полиакрилонитрильные волокна с диоксидом марганца и гидроксидом железа(III), неорганические матрицы на основе диоксида марганца, гидроксида железа(III), оксида фосфора(V), неорганические матрицы с комплексообразующими лигандами (ферроцианидные сорбенты), композитные материалы на основе силиката бария, полимерные матрицы (резорцин формальдегидные смолы);

- путем моделирования изучены процессы сорбции широкого круга радионуклидов из морской воды на различных материалах, определены основные равновесные и кинетические параметры процесса сорбции, характеристики и механизмы сорбции для выбора наиболее эффективных материалов для сорбционного концентрирования в динамическом режиме;

- разработаны подходы к масштабированию процесса динамического сорбционного концентрирования и количественного определения в морской воде космогенных (^7Be , ^{32}P , ^{33}P), природных (^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}Th) и техногенных (^{137}Cs) радионуклидов для решения практических задач;

- обеспечена правильность результатов анализа при исследовании больших объемов образцов (более 200 л) в условиях морских экспедиций;

- оценены особенности распределения космогенных, природных и техногенных радионуклидов в Черном море;

- исследована субмаринная разгрузка подземных вод как потенциальный источник пресной воды в акватории Балаклавского побережья с использованием радиотраассерных методов;

- оценены количественные показатели седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря с использованием пар $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ и $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$; сезонная изменчивость параметров биодинамики фосфора с использованием космогенных изотопов ^{32}P и ^{33}P , как показатели экологического состояния, на примере акватории Гераклейского полуострова.

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

- впервые проведено моделирование процессов сорбции широкого круга радионуклидов из морской воды, выявлены основные равновесные и кинетические параметры процесса сорбции, характеристики и механизмы сорбции для выбора наиболее эффективных сорбентов для сорбционного концентрирования в динамическом режиме;

- впервые для Черного моря получены вертикальные профили активности ^{32}P , ^{33}P , ^{228}Ra и пространственная изменчивость концентраций ^{210}Pb и ^{228}Ra ;

- впервые выполнено исследование и оценка потока субмаринной разгрузки подземных вод в акватории Балаклавского побережья с использованием радиотраассерных методов;

- впервые с использованием пары $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ выполнена оценка количественных показателей седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря;

- впервые для акватории Гераклейского полуострова Черного моря с использованием данных объемной активности ^{32}P и ^{33}P в растворенной и взвешенной формах определены количественные параметры биодинамики фосфора (степень, скорость и время обращения фосфора), изучена их сезонная изменчивость.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

- предложен, синтезирован и охарактеризован широкий спектр сорбентов различной природы: полимерные полиакрилонитрильные волокна с диоксидом марганца и гидроксидом железа(III), неорганические матрицы на основе диоксида марганца, гидроксида железа(III), оксид фосфора(V), неорганические матрицы с комплексообразующими лигандами (ферроцианидные сорбенты), композитные материалы на основе силиката бария, полимерные матрицы (резорцин формальдегидные смолы);

- проведено масштабирование процесса динамического сорбционного концентрирования для количественного определения в морской воде космогенных (^7Be , ^{32}P , ^{33}P), природных (^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}Th) и техногенных (^{137}Cs) радионуклидов с использованием наиболее эффективных сорбентов для решения практических задач;

- обеспечена правильность результатов анализа при исследовании больших объемов образцов (более 200 л) в условиях морских экспедиций;

- проведена оценка дебета субмаринного источника в акватории Балаклавского побережья, показаны высокие значения потока подземных вод, указывающие на возможность использования данного источника пресной воды для хозяйственных нужд;

- выполнена количественная оценка потоков и скорости седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря с использованием пар $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ и $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$;

- проведена комплексная экологическая оценка состояния акватории Гераклейского полуострова с использованием разработанных методик, получены показатели состояния прибрежных экосистем: значения содержания форм растворенного и взвешенного фосфора, параметры биодинамики фосфора.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, литературный обзор, методическую часть, четыре экспериментальных главы, выводы, список использованных библиографических источников (371 наименование). Общий объем работы

составляет 324 страницы машинописного текста, в том числе 70 рисунков и 54 таблицы.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, отмечена ее научная новизна и практическое значение, сформулированы цели и задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту.

В главе 1 приведен литературный обзор, включающий характеристики техногенных, природных и космогенных радионуклидов, их поведение в морской воде и решаемые с их помощью задачи. Проведены анализ и обобщение результатов работ по использованию сорбционных процессов для концентрирования важнейших техногенных, природных и космогенных радионуклидов из морской воды, рассмотрены преимущества и недостатки материалов, применяемых для извлечения радионуклидов, варианты проведения сорбционного извлечения.

В главе 2 представлена информация об используемых приборах, вспомогательных устройствах, материалах, растворах. Приведены характеристики коммерчески доступных сорбентов, выбранных на основании проведенного литературного обзора и использованных в работе для извлечения техногенных, природных и космогенных радионуклидов из морской воды. Описаны методики получения сорбентов на основе полиакрилонитрильного волокна с диоксидом марганца или гидроксидом железа(III) и исследования их структуры. Приведены методики лабораторных испытаний на морской воде и методики укрупненных испытаний сорбентов в ходе экспедиционных работ с использованием одноколочных и двухколочных схем концентрирования, методики дальнейшего определения активности радионуклидов с использованием прямой γ -спектрометрия, α -спектрометрия, α - β -радиометрия и жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия с радиохимической подготовкой.

В главе 3 приведены результаты оптимизации условий синтеза полученных сорбентов. Впервые выбраны оптимальные рецептуры синтеза, а

именно оценено влияние на сорбционные свойства температуры и времени синтеза сорбентов, гидролиза ПАН-волокна, концентраций растворов перманганата калия, хлорида железа, феррата натрия, гидроксида натрия, используемых при получении сорбентов. Впервые охарактеризованы структура и состав сорбентов модифицированного типа (ПАН- MnO_2 , ПАН- $Fe(OH)_3$), полученных различными методами, с помощью инфракрасной спектроскопии, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом.

В главе 4 приведены результаты оценки эффективности сорбентов в лабораторных условиях. Проведено сравнительное изучение в статических и динамических условиях сорбции из морской воды цезия, стронция, бериллия и фосфора коммерчески доступными сорбентами российского производства и пятью сорбентами собственного производства на основе диоксида марганца и гидроксида железа(III). Построены выходные кривые сорбции цезия, стронция, фосфора и бериллия при различной скорости пропускания морской воды. Получены значения коэффициентов распределения, ДОЕ и ПДОЕ сорбентов по цезию, стронцию, фосфору и бериллию.

В главе 5 приведены результаты исследования процессов извлечения цезия, стронция, фосфора и бериллия сорбентами различных типов из морской воды. Установлено время достижения сорбционного равновесия для каждого сорбента. Определены зависимости емкостных характеристик сорбентов от равновесной концентрации элемента в растворе. Полученные данные описаны с помощью изотерм сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. На основании проведенных лабораторных исследований и обзора литературных данных были выбраны эффективные сорбционные системы для выделения радионуклидов из больших объемов морской воды в экспедиционных условиях.

В главе 6 приведены результаты масштабирования и оптимизации применения сорбционных систем в ходе морских экспедиционных исследований и решения практических задач. Проведена оценка

эффективности извлечения ^{137}Cs сорбентами на основе ферроцианидов переходных металлов; ^{90}Sr , ^{226}Ra и ^{228}Ra сорбентами на основе диоксида марганца и силиката бария; ^7Be , ^{210}Pb , ^{210}Po и ^{234}Th сорбентами на основе диоксида марганца и гидроксида железа(III); ^7Be , ^{32}P и ^{33}P сорбентами на основе гидроксида железа(III), а также гранулированным оксидом алюминия. Разработаны методики извлечения космогенных, природных и техногенных радионуклидов из больших объемов морской воды с использованием собственных и коммерчески доступных сорбентов. Проведено исследование распределения космогенных, природных и техногенных радионуклидов в Черном море по разработанным методикам. Выполнены оценки потока субмаринного источника подземных вод в акватории Балаклавского побережья с использованием ^{226}Ra и ^{228}Ra , количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря с использованием пар $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ и $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$, сезонной изменчивости биодинамики фосфора в акватории бухты Ласпи и Балаклавского побережья с использованием изотопов ^{32}P и ^{33}P .

В заключении приведены выводы по результатам диссертационной работы. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Достоверность и обоснованность научных положений, результатов и выводов обеспечена использованием современных апробированных методов лабораторных исследований и современного сертифицированного аналитического оборудования, апробацией основных результатов работы на большом числе российских и международных конференций.

Автореферат диссертации в полной мере отражает её основное содержание. По теме диссертации опубликованы 23 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, соответствующих категориям К1 и К2 (из них 20 входят в перечень рецензируемых научных изданий из международных систем цитирования WoS/Scopus, 6 – в список RSCI), и 46 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Вместе с тем, по диссертационной работе можно сделать следующие замечания и вопросы:

1. Следует отметить неудачные формулировки в некоторых выводах. В выводе 3 говорится о проведенном **моделировании** процессов сорбции, но главы 4 и 5 диссертации посвящены **исследованию** процессов сорбции. В выводе 5 отмечается повышение **правильности** результатов анализа радионуклидов по разработанным автором методикам. А что такое **правильность**? Каким образом она оценивалась? Вывод 2: «Выбран, синтезирован и охарактеризован широкий спектр сорбентов...» недостаточно отражает достижения автора, синтезировавшего и исследовавшего 5 новых сорбентов на основе ПАН-волокна и выбравшего лучшие из 18 коммерчески доступных сорбентов для выделения радионуклидов из морской воды.
2. Разработанные автором волокнистые сорбенты на основе гидроксида железа и диоксида марганца эффективно решили задачу извлечения радионуклидов из морской воды. Но область их применения может быть гораздо шире. Было бы полезно привести в диссертации данные по зависимости эффективности сорбции от pH водной фазы, содержания солей натрия, общего солевого фона и т.д. для выбора ЖРО, которые могут перерабатываться этими сорбентами. Например, актуальна задача очистки ЖРО некоторых АЭС от бериллия-7.
3. В заключение подробного обзора научно-технической литературы (более 350 ссылок), подготовленного автором, хотелось бы увидеть выводы о перспективных направлениях исследований и постановку задач диссертационной работы.
4. В разделе 3.2 описаны четыре вида сорбентов на основе гидроксида железа. Но детально исследованы только три из них. Почему сорбент Fe-EGSF в некоторых случаях был исключен из рассмотрения?
5. С чем может быть связана большая разница в скорости сорбции цезия в статических и в динамических условиях? В статике в лабораторных

условиях для достижения равновесия требуется около 24 часов, а в динамике в экспедиционных условиях было достаточно 30 секунд контакта морской воды с сорбентом.

6. В чем причина разной скорости сорбции изотопов радия-226 и радия-228 в динамических экспериментах (рис. 6.3 на с. 213)?
7. Синтезированные автором волокнистые сорбенты на основе гидроксида железа демонстрируют высокую устойчивость (выщелачивание железа – менее 0,1%). Но из текста диссертации (п. 3.2.3) непонятно какой конкретный сорбент исследовался, какой раствор анализировался на содержание железа. Изучалось ли вымывание железа при низких величинах рН водной фазы?

Сделанные замечания не снижают теоретическую и практическую ценность диссертации, которая представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу в актуальной области радиохимии.

Содержание работы полностью соответствует специальности 1.4.13 – Радиохимия, и включает направления исследований, предусмотренные паспортом этой специальности: 5. Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. 9. Формы существования и миграции радионуклидов в природных средах. Естественные и техногенные радионуклиды в биосфере. Определение радионуклидов в объектах окружающей среды. Радиоактивное загрязнение окружающей среды и возможности современной радиохимии в области мониторинга.

Таким образом, диссертационная работа «Концентрирование, выделение и определение техногенных и природных радионуклидов в морской воде» Бежина Николая Алексеевича полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в п. 9 Постановления правительства РФ "О порядке присуждения ученых степеней" от 24.09.2013 N 842 в ред. от 25.01.2024 (вместе с "Положением о

присуждении ученых степеней"), и является научно-квалификационной работой, которая вносит существенный вклад в развитие методологии выделения и определения техногенных и природных радионуклидов в морской воде с целью решения широкого круга фундаментальных и прикладных задач в области экологии и океанологии, а её автор, Бежин Николай Алексеевич, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Официальный оппонент:

Смирнов Игорь Валентинович

доктор химических наук (02.00.14 – радиохимия)

ученый секретарь – начальник отдела ученого секретаря

Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»

Адрес: 194021, Россия, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д.28

<https://khlopin.ru>

e-mail: igor_smirnov@khlopin.ru

тел: +7 (812) 346-90-29 доб. 4132

Я, Смирнов Игорь Валентинович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«19» августа 2024 г.



/И.В. Смирнов/

Подпись Смирнова И.В. заверяю

*Начальник управления
по работе с персоналом*



 Н.И. Бурцева

Сведения об официальном оппоненте

Я, Смирнов Игорь Валентинович, согласен быть официальным оппонентом Бежина Николая Алексеевича по диссертации на тему «*Концентрирование, выделение и определение техногенных и природных радионуклидов в морской воде*» по специальности 1.4.13 – Радиохимия, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук.

О себе сообщаю:

Ученая степень: доктор химических наук

Ученое звание (при наличии): старший научный сотрудник

Шифр и наименование специальности: 02.00.14 – радиохимия

Структурное подразделение и должность: ученый секретарь – начальник отдела ученого секретаря

Полное и сокращенное название организации – места работы: Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина» (АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»)

Адрес: 194021 г. Санкт-Петербург, 2-ой Муринский проспект, д. 28

Телефон: +7 (812) 346 90 29 доб. 4132

Адрес электронной почты: igor_smirnov@khlopin.ru

Научные работы по специальности оппонируемой диссертации (за последние 5 лет, не более 15)

1. Yumaguen A.Z., Babitova E.S., Logunov M.V., Karavan M.D., Kozlov P.V., Konnikov A.V., Smirnov I.V., Dynamic tests of cesium-137 recovery from the Mayak model alkaline HLW with p-isononylcalix[6]arene-based extractant, Radiochemistry, 2024, 66(2), P. 163-177.
2. Balanstev I.V., Karavan M.D., Smirnov I.V., Separation of Rare Earth and Transplutonium Elements in Carbonate Media, Radiochemistry, 2023, 65(2), P. 230–233 .
3. Aleksandrov T.S., Timoshenko V.V., Brechalov A.A., Smirnov I.V., Kinetics of the Extraction of Long-Lived Fission Products Present in Spent Nuclear Fuel: a Study by Attenuated Total Reflection IR Spectroscopy, Radiochemistry, 2023, 65(2), P. 226–229
4. Harb A.H.A., Balantsev I.V., Karavan M.D., Smirnov I.V., Aleksandrov, T.S., Extraction of Yttrium from Carbonate Media Using Mixtures of Aromatic Dihydroxy Compounds and Methyltrioctylammonium Carbonate, Radiochemistry, 2023, 65(2), P. 219–225

5. Timoshenko V.V., Smirnov I.V., Brechalov A.A., Ermolenko Y.E., Rapid Method for Studying the Extraction of Simulated HLW Components by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Radiochemistry, 2023, 65(2), P. 237–240
6. Ermolenko Y.E., Timoshenko V.V., Brechalov A.A., ..., Kalyagin D.S., Smirnov I.V., Strontium-Selective Sensors with Di-tert-butylidicyclohexano-18-crown-6 Membranes, Radiochemistry, 2023, 65(1), P. 87–90
7. Brechalov A.A., Babitova E.S., Timoshenko V.V., ... Smirnov I.V., Ermolenko Y.E., A Potentiometric Sensor for Cesium Ions with a Film Membrane Based on Dibenzo-21-Crown-7, Journal of Analytical Chemistry, 2023, 78(1), P. 113–116
8. Smirnov I.V., Karavan M.D., Kenf E.V., ..., Maltseva T.V., Ermolenko Y. E., Extraction of Cesium, Strontium, and Stable Simulated HLW Components with Substituted Crown Ethers in New Fluorinated Diluents, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2022, 40(7), P. 756–776
9. Kalyagin D.S., Smirnov I.V., Karavan M.D., ..., Kalinin E.O., Ermolenko Y.E., Synthesis and Analytical Characteristics of New Membrane Materials for Thallium(I) Selective Sensors, Russian Journal of Applied Chemistry, 2021, 94(9), P. 1222–1225
10. Smirnov, I.V., Karavan, M.D., Istomina, N.M., Kozlov, P.V., Voroshilov, Y.A., Hydroxycalix[6]arenes with p-isononyl substituents for alkaline HLW processing, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, 326(1), с. 675-681
11. Igor V. Smirnov, Ekaterina S. Stepanova, Maria D. Karavan, Natalya M. Istomina, Alexander D. Misharev, Salavat R. Zaripov, Svetlana E. Solovieva, Igor S. Antipin. γ -Radiolysis of functionalized calixarenes and its effect on cesium and americium extraction, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019, 322(3), с. 1931-1939

Я, Смирнов Игорь Валентинович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку, в том числе на размещение сведений на сайте ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

« 15 » июля 2024 г.

/Смирнов И.В./

Подпись сотрудника АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»
Смирнова Игоря Валентиновича удостоверяю:

Кан. УРН

Н.И. Бурдов

