

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **Бежина Николая Алексеевича** «КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ, ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 (02.00.14) – Радиохимия

Актуальность работы

Концентрирование, выделение и определение техногенных и природных радионуклидов в морской воде и на взвеси используется для радиозоологического мониторинга (^{137}Cs , ^{90}Sr), изучения вертикального переноса (^7Be , ^{32}P , ^{33}P), определение параметров седиментации и потоков взвешенного органического вещества (^{210}Pb , ^{210}Po , ^{234}Th), биодинамики фосфора (^{32}P , ^{33}P), субмаринной разгрузки подземных вод (^{226}Ra , ^{228}Ra) и т.д. Однако в отечественной науке наблюдаются лишь единичные исследования концентрирования, выделения и определения техногенных и природных радионуклидов для решения вышеупомянутых задач. Поэтому разработка эффективных методов извлечения радионуклидов из морской воды является актуальной задачей.

При этом морская вода является сложной химической системой, что обусловлено высоким солесодержанием (до 36 ‰), наличием взвешенного вещества и непостоянством характеристик, зависящих от места, времени, глубины отбора проб. Сочетание этих особенностей с низкой концентрацией большинства радионуклидов делает морскую воду одним из наиболее сложных объектов радиохимии, объемы проб для определения содержания некоторых радионуклидов достигают нескольких кубических метров. Все это приводит к трудностям при получении большого объема натуральных данных.

Основным и наиболее эффективным методом концентрирования радионуклидов из морской воды является сорбция, что обусловлено возможностью проводить концентрирование из растворов большого объема, обеспечить селективное извлечение одного или нескольких радионуклидов, значительно упростить аналитическую процедуру по сравнению с процессами соосаждения. Преимуществом сорбции является ее высокая производительность, которая необходима для обработки большого количества проб и получения большого массива данных в экспедиционных исследованиях.

Однако необходимо отметить отсутствие методологии концентрирования, выделения и определения радионуклидов из морской воды с применением сорбционных материалов, фрагментарность многих исследований, не охватывающих всю специфику изучения процесса сорбции – от разработки сорбентов, изучения их характеристик до их практического применения.

Целью диссертационной работы являлась разработка 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 радиозоологии, экологии, океанологии и радиохимии.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 324 страницах машинописного текста, содержит введение, обзор литературы, результаты исследований и их обсуждение, выводы, список цитируемой литературы, включающий 371 наименование библиографических ссылок. Работа иллюстрирована 70 рисунками и 54 таблицами.

Научная новизна работы:

– 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 радиотрассерных 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:

– 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.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечена применением современных апробированных методов лабораторных исследований и сертифицированного оборудования; достаточным объемом проведенных экспериментальных исследований; воспроизводимостью данных и соответствием данных соискателя с известными литературными данными.

Основное содержание работы

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 **первой главе** приведены характеристики важнейших радионуклидов и их поведение в морской воде, проведены анализ литературных данных и обобщены результаты работ по использованию сорбционных процессов для концентрирования важнейших техногенных, природных и космогенных радионуклидов из морской воды, рассмотрены преимущества и недостатки материалов, применяемых для проведения извлечения, варианты проведения сорбционного извлечения.

Во **второй главе** представлена информация об используемых приборах, вспомогательных устройствах, материалах, растворах. Приведены характеристики коммерчески доступных сорбентов, использованных в работе для извлечения техногенных, природных и космогенных радионуклидов из морской воды. Описаны методики получения сорбентов на основе полиакрилонитрильного волокна и различных модификаторов: диоксида марганца ПАН- MnO_2 и гидроксида железа(III) ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Приведены методики лабораторных испытаний сорбентов на морской воде в статических и динамических условиях. Представлены особенности пробоотбора больших объемов морской воды, методики укрупненных испытаний сорбентов в ходе экспедиционных работ, определения концентрации радионуклидов.

Третья глава посвящена подбору оптимальных условий и методов получения сорбентов на полиакрилонитрильном волокне ПАН- MnO_2 и ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Представлены результаты исследования структуры полученных сорбентов с использованием инфракрасной спектроскопии, дифференциального термического и термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии.

В **четвертой главе** приведены результаты испытаний полученных и коммерчески доступных сорбентов для извлечения радионуклидов из растворов морской воды в статических и динамических условиях. Определены коэффициенты распределения, значения динамической и полной динамической обменной емкости исследуемых сорбентов. Приведены выходные кривые сорбции цезия, стронция, фосфора и бериллия при различной скорости пропускания морской воды.

Пятая глава посвящена оценке зависимостей степени извлечения цезия, стронция, фосфора и бериллия из морской воды от времени сорбции (кинетика) и емкости исследуемых сорбентов от равновесных концентраций извлекаемых элементов в растворе (изотерма). Установлено время достижения сорбционного равновесия и максимальная емкость для каждого сорбента. Полученные результаты охарактеризованы с помощью уравнений изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича, а также кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка, внутричастичной диффузии и модели Еловича.

В шестой главе приведены результаты экспедиционных исследований на больших объемах морской воды по оценке эффективности извлечения радионуклидов полученными и коммерчески доступными сорбентами, изучению распределения радионуклидов различного происхождения в Черном море.

По полученным результатам разработаны методики извлечения широкого спектра радионуклидов из морской воды с использованием наиболее эффективных сорбентов. Впервые с использованием радиотраассерных методов проведено изучение и оценка потоков субмаринной разгрузки подземных вод на мысе Айя. Полученные по активностям изотопов ^{226}Ra и ^{228}Ra величины потоков субмаринной разгрузки (более $7000 \text{ м}^3/\text{сут}$) указывают на возможность использования данного источника путем каптирования как потенциального источника пресной воды. Выполнена оценка количественных показателей седиментации (потока, скорости седиментации и периода биогеохимического круговорота) взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря с использованием пар $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ и $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$. Впервые с использованием изотопов ^{32}P и ^{33}P проведена оценка сезонной изменчивости параметров биодинамики фосфора в акватории бухты Ласпи и Балаклавского побережья. Определены время, скорость и степень обращения фосфора в неорганическую и взвешенную органическую формы. Установлены повышенные значения параметров биодинамики фосфора в весенний и летний период, объясняющиеся особенностью хозяйственной и курортной деятельности поселка городского типа Ласпи и города Балаклавы, которая негативно влияет на состояние морской экосистемы, однако на сегодняшний день не приводит к серьезным экологическим последствиям в виде эвтрофикации прибрежной зоны.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Почему при изучении субмаринной разгрузки весной 2019 года была отобрана наиболее отдаленная от карстовой полости двадцать первая точка, а летом 2020 нет?
2. Автор проводит свои исследования в акватории Черного моря. Насколько актуальны данные исследования для других морей России?
3. Очень громоздкие таблицы 1.2, 1.3 и 1.5, приведенные в 1-й главе, возможно было бы лучше оформить в виде приложения в диссертационной работе.
4. В методической части описание методик анализов чрезмерно детализировано. В некоторых случаях достаточно было привести соответствующие ссылки.
5. В диссертации при описании гидроксида железа(III) используется формула $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Соединение стехиометрического состава $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в химии соединений железа отсутствует в отличие от соединений состава $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, поэтому $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно воспринимать как символ гидроксида железа(III), но не его состав.

6. В главе 3 в термограммах изученных сорбентов не приведена расшифровка цвета линий.

7. В главе 4 на рисунках выходных кривых для каждого отдельного исследуемого элемента более нагляднее было бы привести на оси абсцисс одинаковый объем пропущенной морской воды.

8. Распределение концентраций на выходе колонны называется либо выходной кривой, либо конкретно-кривой сорбции (десорбции, элюирования и т.д.). Термин «выходная кривая элюирования» - тавтология.

9. В главе 6 при изучении зависимости эффективности извлечения (E , %) ^{137}Cs от объема сорбента параметры для сорбента объема 50 мл параметры колонны приведены – 3X9 см, а для объема 100 мл не приведены. Это 3X18 см?

10. В главе 6 по данным таб. 6-1 самая высокая степень извлечения ^{137}Cs из сорбента Никет достигается с помощью сорбента Никет. Однако при окончательном выборе автор отдает предпочтение сорбенту Термоксид 35, ссылаясь на некое повышенное гидравлическое сопротивление сорбента Никет.

В чем это проявляется, если для всех исследованных удается достигнуть необходимой скорости пропускания морской воды.

Высказанные выше замечания носят не принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы. Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций сомнений не вызывает. Основные выводы диссертанта убедительно подтверждены полученными экспериментальными результатами, в том числе полученными при проведении морских экспедиционных исследований на больших объемах морской воды.

Законченность и полноту исследования подтверждают наличие 23 статей, в том числе в журналах Q1 и Q2 из списков Web of Science и Scopus. Результаты работы неоднократно докладывались на престижных российских и международных конференциях.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Заключение

Представленная диссертационная работа Бежина Н.А. соответствует паспорту специальности 1.4.13 - радиохимия в области исследований «Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы в радиохимии» и «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. Реабилитация территорий, загрязненных радионуклидами», что позволяет классифицировать представленную работу по отрасли наук – «Химические науки».

Диссертационная работа 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 № 842 в ред. от 25.01.2024 (вместе с «Положением о присуждении ученых степеней»), является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена научная проблема исследования поведения важнейших природных, космогенных и техногенных радионуклидов в морской воде с целью их сорбционного концентрирования для решения радиоаналитических, радиэкологических и океанологических задач, что вносит значительный вклад в радиохимию и способствует повышению технологической и экологической безопасности страны, а ее автор Бежин Николай Алексеевича заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – радиохимия.

Оппонент:

Харитонов Олег Викторович, доктор химических наук (специальность 02.00.14- радиохимия), главный научный сотрудник лаборатории хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Телефон: +7(495) 955-46-01, e-mail: ovxa@mail.ru

Я, Харитонов Олег Викторович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

« 16 » августа 2024 г.



(подпись)

Подпись Харитонova Олега Викторовича заверяю:

Зав. канцелярией ИФХЭ РАН

Емельянова Н.А.



(подпись)

Сведения об официальном оппоненте

Я, Харитонов Олег Викторович, 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): _____ –

Шифр и наименование специальности: специальность 02.00.14 – Радиохимия

Структурное подразделение и должность: лаборатория хроматографии радиоактивных элементов, главный научный сотрудник

Полное и сокращенное название организации – места работы: ФГБУН Институт физической химии и электрохимии Российской Академии Наук имени А.Н. Фрумкина, ИФХЭ РАН

Адрес: Москва, Ленинский проспект, д.31, к.4

Телефон: +79166075481

Адрес электронной почты: ovxa@mail.ru

Научные работы по специальности оппонируемой диссертации за последние 5 лет

1. О.В. Харитонов, Л.А. Фирсова, Е.А. Козлитин, В.В. Милютин. Разделение РЗЭ в качестве модельной системы фракционирования ТПЭ методом ВКХ на сульфокатионитах различного типа. Труды Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук к 90-летию Института, часть 2, Москва. ИФХЭ РАН. 2020.С.37-38.
2. Милютин В.В., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Некрасова Н.А. Наследие К.В. Чмутова в развитии основ хроматографии радиоактивных элементов // Журнал физической химии, 2020, том 94, № 3, с. 330–335
3. Milyutin V.V., Kharitonov O.V., Firsova L.A., Nekrasova N.N., Kozlitin E.A. Oxidative digestion of spent sulfocationites containing radioactive rare earth and transplutonium elements // в журнале Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, издательство Akademiai Kiado (Hungary), том 325, № 2, с. 667-671 (2020)
4. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A. All chromatographic method for the recovery of Americium 241 from solutions of complex composition. // в журнале Journal of Radioanalytical an Nuclear Chemistry, издательство Akademiai Kiado (Hungary), том 326, № 1, с. 627-636 (2020)
5. Милютин В.В., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А. Извлечение редкоземельных элементов из растворов после растворения сульфокатионитов на тетраоктилдигликольамид-содержащем сорбенте // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 5. С. 464-468.
6. О.В.Харитонов, Л.А.Фирсова, Г.В.Костикова, В.И.Жилов. Разделение ТПЭ и РЗЭ методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии в присутствии примесей железа, хрома и алюминия. // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 5. С.475-480.
7. О.В.Харитонов, Л.А.Фирсова Особенности выделения ТПЭ и РЗЭ методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии из высокоактивных

- растворов, образующихся после переработки ОЯТ.// Радиохимия. 2022. Т. 64, № 6. С.554-560.
8. О.В.Харитонов, Л.А.Фирсова Оценка влияния радиации на параметры процесса при выделении Cm и Am методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии. // Химическая технология 2023. Т.24 № 3. С.98-105
 9. О.В.Харитонов, Л.А.Фирсова, Е.А.Козлитин Выделение радионуклидов РЗЭ и ТПЭ из облученных мишеней хроматографическим методом с использованием интеркаляторов - ионов цветных металлов// Радиохимия. 2023. Т. 65. № 3. С.277-284.
 10. Kharitonov Oleg V., Firsova Lubov A., Fadeeva Anna V., Kozlitin Evgeny A. Selection of simulants for separating radionuclides of transplutonium and rare-earth elements via displacement complexing chromatography with DTPA-based eluents //в журнале *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, издательство *Akademiai Kiado (Hungary)* Volume 333, pages 2433-2437 (2024)

Я, Харитонов Олег Викторович, 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.



/Харитонов О.В./

12.08.2024 г.