

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного  
Бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А. Федянин

«26» августа 2024 г.

### Отзыв

ведущей организации

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет  
имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу

Бежина Николая Алексеевича

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

**Актуальность темы исследования.** Мировая тенденция увеличения потребления энергии приводит к возрастанию вклада радиохимических технологий, таких, например, как переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и фракционирование радиоактивных отходов (РАО) с выделением урана, плутония, минорных актинидов, короткоживущих продуктов деления и других компонентов. Все это должно контролироваться с целью оценки воздействия на окружающую среду. Исследования морских систем особенно актуально для Российской Федерации, омываемой двадцатью морями. Кроме того, оценка содержания естественных радионуклидов в воде не менее актуальна, так как в настоящее время планета Земля находится под влиянием изменений климата, а естественные радионуклиды являются удобными маркерами природных процессов.

В век увеличения потока информации, необходимо разрабатывать методы эффективного выделения радиоактивных маркеров из природных вод

с целью получения достоверных данных для оперативного принятия решений в случаях чрезвычайных ситуаций. Создание высокоселективных, удобных в использовании и измерении сорбентов необходимо, чтобы проводить оценку могли даже не высококвалифицированные кадры. Таким образом, актуальность работы не вызывает сомнений.

Важно отметить, что автор разработал целый комплекс методологических решений для определения техногенных, природных и космогенных радионуклидов в морской воде. Морская вода является сложной химической системой, что обусловлено высоким солесодержанием (до 36‰), гетерогенностью субстанций и непостоянством характеристик, зависящих от места, времени и глубины отбора проб.

**Научная новизна** работы определяется как объектом исследования – Черное море, так и предметом – беспрецедентным рядом выделяемых радионуклидов из объектов морской среды. Кроме того, были разработаны, опробованы и внедрены целый ряд сорбентов с высокой селективностью. Результатами огромного количества лабораторных и натуральных исследований стало моделирование процессов сорбции широкого круга радионуклидов из морской воды. Определены основные равновесные и кинетические параметры процессов сорбции, характеристики и механизмы сорбции, выбраны наиболее эффективные сорбенты для концентрирования радионуклидов в динамическом режиме.

**Теоретическая значимость работы** заключается в получении автором новых сведений о процессах, происходящих при сорбции. Полученные экспериментальные результаты, такие как стехиометрия образующихся комплексов и величины их констант устойчивости, представляют собой значительный вклад в понимание физико-химических основ выделения и концентрирования радионуклидов.

**Практическая значимость работы** определяется возможностью использования предложенных методов в морях России. Полученные экспериментальные данные представляют собой научную основу для экспрессного исследования как искусственных, так и естественных радионуклидов в морских акваториях. Синтезирован, опробован в лабораторных и натуральных условиях, и предложен беспрецедентный спектр сорбентов различной природы: полимерные полиакрилонитрильные волокна с диоксидом марганца и гидроксидом железа(III); неорганические матрицы, содержащие в качестве сорбционно-активных фаз диоксид марганца, гидроксид железа(III), оксид фосфора(V); неорганические матрицы с комплексообразующими лигандами (ферроцианидные сорбенты);

композитные материалы на основе силиката бария, полимерные матрицы (резорцин формальдегидные смолы).

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части (Главы 2 - 6), а также выводов и списка цитируемой литературы (371 наименование). Текст диссертации изложен на 324 страницах, содержит 70 рисунков и 54 таблицы. Все главы диссертации написаны логично, а полученные результаты имеют обоснованную интерпретацию.

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, сформулирована её цель, основные направления исследования, поставленные задачи и защищаемые положения, отмечены её научная новизна и практическая значимость, представлены апробация работы, её структура и объём.

**В обзоре литературы (Глава 1)** рассмотрены вопросы становления и развития сорбционных методов и анализа радионуклидов в морской воде. Описаны основные методы сорбции как природных, так и искусственных радионуклидов, применяемых с 60х годов прошлого века. Уделено внимание процессам пробоотбора и измерения образцов, а также развитию методов в данном направлении. Описаны методы расчета удельных активностей радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{234}\text{Th}$  с учетом погрешностей. Отдельно вынесены характеристики радионуклидов, обзор уже существующих методов их концентрирования и особенностей их поведения в морской воде.

**Экспериментальная часть** содержит 4 главы, посвящённые использованным материалам и методам, оптимизации условий получения сорбентов, исследованиям сорбентов в лабораторных и натуральных условиях. В силу того, что приведённые в диссертации экспериментальные исследования посвящены разным радионуклидам, конкретные экспериментальные подходы и методики автор приводит непосредственно в каждой из глав в качестве отдельной методической составляющей.

**В Главе 2** приведены данные, по методике получения сорбентов ПАН (полиакрилонитрильное волокно) на основе диоксида марганца и гидроксида железа (III). С учетом достоинств и недостатков существующих сорбентов, подробно описанных в главе, автор синтезировал волокнистые сорбенты на основе диоксида марганца и гидроксида железа (III). Впервые определены оптимальные рецептуры синтеза сорбента. Установлено, что повышение

температуры выше 70°C приводит к резкому снижению гидромеханической прочности готового материала. Автор синтезировал также целый ряд сорбентов и детально исследовал их структурными и физико-химическими методами - ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>, Fe-NH, Fe-EGSF с использованием электрохимически генерированного Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, Fe-SF с использованием готового Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, Fe-H, Fe-H-SF. Проведены эксперименты сорбции <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr из морской воды в статических и динамических условиях. Также проведены исследования распределения космогенных, природных и техногенных радионуклидов.

**Глава 3** посвящена определению оптимальных условий получения сорбентов модифицированного типа (ПАН-MnO<sub>2</sub>, ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>). Впервые охарактеризованы структура и состав сорбентов модифицированного типа (ПАН-MnO<sub>2</sub>, ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>), полученных различными методами, с помощью физико-химических методов исследования – инфракрасной спектроскопии, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом.

**В Главе 4** проведены исследования эффективности синтезированных сорбентов как в статических, так и динамических условиях, а также сравнение их с коммерчески доступными. Выявлены наиболее эффективные сорбенты для связывания цезия, стронция, фосфора и бериллия. Полученные данные позволяют рассчитать количество сорбента, необходимое для обработки пробы морской воды заданного объема с внесенным носителем или без, для определения удельной активности радионуклидов в морской воде. Кроме того, показано, сорбенты могут использоваться для переработки радиоактивных отходов с высоким содержанием морской воды. Важно отметить, что автор с привлечением литературных данных объясняет установленные им ряды эффективности сорбентов для каждого из радионуклидов.

**В Главе 5** описываются физико-химические закономерности извлечения цезия, стронция, фосфора и бериллия из морской воды. Определены зависимости емкостных характеристик сорбентов от равновесной концентрации элемента в растворе. Полученные данные описаны с помощью изотерм сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радужкевича. Наибольшую емкость по цезию имеют сорбенты Никет и Уникет, по стронцию – сорбент Модикс, по фосфору – сорбенты Fe-H, ФЖУ А, по бериллию – сорбенты Модикс и Fe-H. На основании проведенных лабораторных исследований и обзора литературных данных были выбраны эффективные сорбционные системы для выделения радионуклидов из больших объемов

(200 – 6000 л) морской воды в экспедиционных условиях. Полученные данные могут быть использованы учеными для экспрессного анализа радионуклидов в морской воде.

В **Главе 6** приведено описание работ по масштабированию и оптимизации систем сорбционного концентрирования радионуклидов из морской воды. Проведены масштабные полевые исследования в акватории Черного моря. Исследовано как поверхностное, так и внутриводное распределение широкого спектра радионуклидов. Каждому исследованному сорбенту была дана оценка эффективности и селективности извлечения радионуклидов. Проведено изучение субмаринной разгрузки подземных вод, а также рассчитан дебит разгрузки для  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{226}\text{Ra}$  в различные сезоны. Большинство установленных соотношений и общего содержания различных радионуклидов было выполнено впервые.

Диссертация и автореферат написаны понятным, хорошим языком. Автореферат в полной мере отражает цели, задачи, основные положения диссертации и полностью соответствует ей по содержанию и выводам.

**О замечаниях** и вопросах по работе.

- 1) На большинстве графиков отсутствуют пределы погрешностей измеренных величин.
- 2) Установлены «повышенные величины объемной активности  $^{137}\text{Cs}$  в западной части района исследования» воды Черного моря. Что авторы связывают с источником поступления – р.Днепр. Однако результаты таблицы 6.3. с учетом погрешности не подтверждают этот вывод. Единственная точка с более низкой концентрацией цезия была отобрана в Азовском море.
- 3) Не описана методика интерполяции данных для создания карт распределения радионуклидов в Черном море.
- 4) В таблице 2.1. для сорбента ФД, ТУ 2641- 018-57983206-2012 в качестве сорбционно-активной части указан оксид фосфора(V). Вероятно, это принятое описание сорбента, однако, оно выглядит странно в условиях сорбции из морских вод
- 5) В главе 5 автор описывает установленные кинетические зависимости несколькими моделями. Обсуждается наиболее подходящие модели для конкретных сорбентов и радионуклидов. Однако, в выводах из главы отсутствует какая-либо систематизация полученных кинетических параметров, лишь перечисление значений времени установления сорбционного равновесия. Так ли было необходимо

проводить моделирование кинетических кривых если основной представленный вывод получен без него?

- б) В главе 6 представлены зависимости эффективности сорбции от скорости пропускания раствора через колонку. Можно ли установить взаимосвязь между этими данными и кинетическими данными, полученных в главе 5?

**Публикации.** Полученные экспериментальные результаты и выводы в полном объеме опубликованы в 23 научных статьях 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, 9 - в перечень ВАК.

**Апробация.** Основные результаты диссертации представлены на российских и международных конференциях и опубликованы в 46 тезисах докладов в сборниках трудов этих конференций.

**Заключение.** В диссертационном исследовании Бежина Н.А. приведено решение актуальной проблемы определение радионуклидов различной природы в морской воде

В отношении возможных мест применения результатов диссертационной работы:

– результаты, представленные в диссертации, могут использоваться в учебных курсах для магистров и аспирантов, проходящих обучение по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

– Разработанные методики и подходы могут использоваться для оценки радиозоологической обстановки в различных морях Российской Федерации

Тема и содержание работы соответствуют профилю Совета по специальности 1.4.13 – радиохимия, а именно следующим направлениям исследований, предусмотренным паспортом этой специальности: 5. Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы 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. Реабилитация территорий, загрязненных радионуклидами.

Таким образом, диссертация Бежина Николая Алексеевича по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, практической значимости полученных результатов является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи о создании целого ряда сорбентов с высокой селективностью, что 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»), а её автор, Бежин Николай Алексеевич, заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Отзыв ведущей организации подготовил Гопин Александр Викторович, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, старший научный сотрудник.

  
Гопин А.В.

Отзыв заслушан и утверждён на заседании кафедры радиохимии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 158 от «22» августа 2024 г.

Заведующий кафедрой радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова  
академик РАН, проф.

  
С.Н. Калмыков

Почтовый адрес: 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

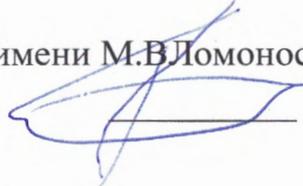
Телефон: +7-495-939-31-86

Электронная почта: [stepan@radio.chem.msu.ru](mailto:stepan@radio.chem.msu.ru)

Секретарь заседания, ст. преп.

  
О.В. Дубовая

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, д.х.н.

  
И.А. Родин



**МОСКОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
имени  
М.В.ЛОМОНОСОВА  
( МГУ )**

Ленинские горы, Москва,  
ГСП-1, 119991  
Телефон: 939-10-00  
Факс: 939-01-26

Председателю диссертационного совета  
№ 24.1.195.01 в Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и  
Ордена Октябрьской Революции Институте  
геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского Российской академии наук  
(ГЕОХИ РАН)  
академику Б.Ф. Мясоедову

04.06.2024 № 391-24/015-03  
На № \_\_\_\_\_

**СОГЛАСИЕ**  
ведущей организации

В ответ на письмо № 13110-18-6620 от 27.05.2024 г. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» дает согласие выступить в качестве ведущей организации и предоставить отзыв на диссертацию Бежина Николая Алексеевича на тему «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.

Проректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А.Федянин

« \_\_\_\_\_ »

2024 г.



## Сведения о ведущей организации

по диссертации Бежина Николая Алексеевича

«Концентрирование, выделение и определение техногенных и природных радионуклидов в морской воде»

по специальности – 1.4.13 – радиохимия

на соискание учёной степени доктора химических наук

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	МГУ имени М.В.Ломоносова или МГУ
Полное наименование факультета и кафедры	
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Веб-сайт	<a href="http://www.msu.ru">www.msu.ru</a>
Телефон	(495) 939-10-00
Адрес электронной почты	<a href="mailto:info@rector.msu.ru">info@rector.msu.ru</a>
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Kuzmenkova N., Liu J.L., Xing S., Petrov V., Rozhkova A., Filatova D.G., Egorin A., Tokar E., Liu Q., Shi K.L., Kalmykov S. <i>Iodine isotopes in surface water in the Northeast Asia // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry</i>, 2023</li><li>2. Kuzmenkova N., Rozhkova A., Egorin A., Tokar E., Grabenko E., Shi K., Petrov V., Kalmykov S. Hou X. <i>Analysis of sedimentation processes in Lake Khanka (Xingkaihu) and Amur Bay using <sup>137</sup>Cs and <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub> tracers // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry</i>, 2023, 332(4), pp. 959–971.</li><li>3. Leksina U.M., Shishov A.Y., Mulloyarova V.V., Puzyk A.M., Tolstoy P.M., Vokuev</li></ol>

M.F., Glushkov E.D., Petrov V.G., Matveev P.I. *A new deep eutectic solvent based on diphenylguanidine for the effective extraction of pertechnetate anion* // **Separation and Purification Technology**, V. 316, 2023, 123824.

4. Boulanger N., Kuzenkova A.S., Iakunkov A., Nordenström A., Romanchuk A.Yu., Trigub A.L., Zashimov P.V., Prodana M., Enachescu M., Bauters S., Amidani L., Kvashnina K.O., Talyzin A.V. *High Surface Area "3D Graphene Oxide" for Enhanced Sorption of Radionuclides* // **ADVANCED MATERIALS INTERFACES**. Том 9, номер 18, 2022, номер статьи 2200510
5. Egorova Tolganay B., Romanchuk Anna Yu, Yapaskurt Vasily O., Zakharova Elena V., Volkova Anna G., Vlasova Irina E. *Neptunium behavior in conditions of deep stratum-collector of liquid radioactive waste* // **Applied Geochemistry**, Том 147, 2022, стр. 105487
6. Rozhkova AK., Kuzmenkova N.V., Sibirtsev A.M., Petrov V.G., Shi Keliang L., Hou Xiaolin L., Kalmykov Stepan N. *Simultaneous separation of actinides and technetium from large volumes of natural water for their determination* // **Radioanal Nucl Chem.**, 331, 2037–2044 (2022).
7. Rodionova Anastasiya A., Petrov Vladimir G., Vlasova Irina E., Rozov Konstantin B., Nevolin Iurii M. *Sorption and Spatial Distribution of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{241}\text{Am}$  on Mineral Phases of Fractured Rocks of Nizhnekansky Granitoid Massif* // **Energies**, Том 15, номер 19, 2022, стр. 7440
8. Romanchuk Anna Yu, Svitelman Valentina S., Blinov Peter D., Larina Alena I., Nevolin Iurii M., Egorov Alexander V., Saveleva Elena A., Kalmykov Stepan N. *U(VI), Np(V), Eu(III) sorption on goethite: A wide-ranging multiradionuclide dataset and uncertainty-aware parameterization of surface complexation models* // **Frontiers in Nuclear Engineering**, Том 1, 2022, номер статьи 969171
9. Bakhia Tamuna, Romanchuk Anna Yu, Maslakov Konstantin I., Averin Alexey A., Kalmykov Stepan N. *Use of Reduced Graphene Oxide to Modify Melamine and Polyurethane for the Removal of Organic and Oil Wastes* // **Energies**, Том 15, номер 19, 2022, номер статьи 7371
10. Semenikova A.S., Iliina O.A., Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Dorzhieva O.V., Pokidko B.V., Romanchuk A.Y., Kalmykov S.N. *The Sorption of Radionuclides on Clay Minerals—the Components of Engineering Safety Barriers* // **Moscow University Chemistry Bulletin**, Том 76, Выпуск 5, 2021, Стр. 316 – 324
11. Rozhkova A.K., Kuzmenkova N.V., Pryakhin E.A., Mokrov Y.G., Kalmykov S.N. *Artificial radionuclides association with bottom sediment components from Mayak Production Association industrial reservoirs* // **Journal of Environmental Radioactivity**, Том 232, 2021, Номер статьи 106569
12. Rzhavskaia A.V., Romanchuk A.Y., Vlasova I.E., Semenikova A.S., Trigub A.L., Svetogorov R.D., Yapaskurt V.O., Paretikov E.N., Kalmykov S.N. *Partitioning of uranium in contaminated bottom sediments: The meaning of fractionation* // **Journal of Environmental Radioactivity**, Том 229-230, 2021, Номер статьи 106539
13. Boulanger N., Kuzenkova A.S., Iakunkov A., Romanchuk A.Y., Trigub A.L., Egorov A.V., Bauters S., Amidani L., Retegan M., Kvashnina K.O., Kalmykov S.N., Talyzin A.V. *Enhanced*

*Sorption of Radionuclides by Defect-Rich Graphene Oxide // ACS Applied Materials and Interfaces*,  
Том 12, Выпуск 40, 2020, Стр.45122 – 451357

14. Rozhkova A.K., Kuzmenkova N.V., Kangina O.A., Pryanin E.A., Mokrov Y.G.,  
Kalmukov S.N. *Radionuclide Sequential Extraction from Reservoir R-17 Bottom Sediments of the Mayak  
Production Association // Radiochemistry*, Том 61, Выпуск 6, 2019, Стр. 763 – 770
15. Petrov V.G., Chen Z., Romanchuk A.Y., Demina V.O., Tang Y., Kalmukov S.N. *Sorption  
of Eu (III) onto nano-sized H-titanates of different structures // Applied Sciences*, Том 9, Выпуск 418,  
2019, Номер статьи 697

Зав. кафедрой радиохимии  
Химического факультета, академик РАН

  
С.Н. Калмыков

Зам. декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова  
по научной работе, д.х.н.

  
М.Э. Зверева

Проректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»  
д.ф.-м.н.

  
А.А. Федянин

