

ВІДГУК

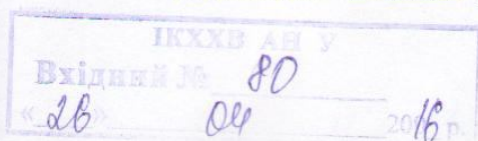
офіційного опонента на дисертаційну роботу Федорової Валентини Михайлівни «Вплив природної модифікації глинистих мінералів на сорбційно-десорбційну поведінку радіонуклідів у довкіллі», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

Актуальність теми дослідження. Радіоактивне забруднення навколишнього середовища, починаючи з другої половини ХХ століття, стало одним із визначальних факторів впливу на стан довкілля. Інтенсивний розвиток ядерних технологій, незважаючи на вдосконалення заходів безпеки, призвів до глобального забруднення біосфери радіонуклідами штучного походження. Це один із найнебезпечніших видів антропогенного тиску на навколишнє середовище. На сучасному етапі розвитку радіоекології важливою і невід'ємною складовою є відомості про форми знаходження і закономірності міграції радіоактивних речовин, які потрапляють у природне середовище з викидами підприємств ядерно-паливного циклу, особливо в контексті радіоактивного забруднення внаслідок аварій на атомних електростанціях і катастроф, подібних Чорнобиллю і Фукусімі.

З-поміж великої кількості радіонуклідів техногенного походження саме ^{137}Cs ($T_{1/2} \approx 30$ р.) і ^{90}Sr ($T_{1/2} \approx 29$ р.) є одними із основних дозоутворюючих компонентів ґрунтів і водних середовищ, а також характеризуються високою здатністю до біоаккумуляції за участі транспортних систем їхніх макроаналогів – калію та кальцію, відповідно.

Поведінка радіоактивних речовин у природних умовах визначається, в першу чергу, шляхом їхнього надходження на земну поверхню та фізико-хімічними формами, у вигляді яких присутні ці мікрокомпоненти. На форми знаходження радіонуклідів у навколишньому середовищі впливає не лише хімічна природа елемента, а й процеси сорбції, гідролізу, колоїдо- та комплексоутворення, осадження тощо, які відіграють вирішальну роль при трансформації малодоступних форм у рухливі і навпаки. Міграція радіонуклідів визначається розчинністю їхніх сполук у природних водах, а також міцністю зв'язування компонентами ґрунтів і донних відкладів, на що суттєво впливають органічна та мінеральна складові середовища – це, в першу чергу, гумусові речовини і глинисті компоненти, відповідно.

Значна увага науковців приділена моделюванню радіоекологічних процесів із використанням даних систематичного моніторингу радіоактивного забруднення об'єктів довкілля з метою оцінки екологічного стану локальних систем, а саме конкретних населених пунктів, водних об'єктів тощо. Проте такий підхід не дозволяє зробити однозначних висновків про характер реальних взаємодій в інших природних системах. У природних умовах на поверхні шаруватих алюмосилікатів можуть сорбуватися гумінові речовини, продукти гідролізу феруму, у результаті чого відбувається зміна сорбційних властивостей самих глинистих мінералів, яким часто відводиться тільки пасивна роль матриці. У значній частині роботи розглянуто особливості взаємодії радіонуклідів із поверхнею глинистих мінералів. У той же



час вивчення впливу природної модифікації шаруватих алюмосилікатів на зміну сорбційних властивостей останніх щодо радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr раніше не проводилася. У зв'язку з цим дисертаційна робота Федорової В.М., присвячена оцінці впливу гумінових кислот (ГК) та гідроксидів Fe(III), осаджених на поверхні глинистих мінералів, на сорбційно-десорбційну поведінку ^{137}Cs та ^{90}Sr у навколишньому середовищі та науковому обґрунтуванню вибору ефективних сорбентів і десорбуючих реагентів для дезактивації радіоактивно забруднених об'єктів довкілля, є надзвичайно **актуальною**.

Наукова новизна. Варто зазначити, що в роботі на основі систематичних досліджень вперше визначено вплив ГК та гідроксидів Fe(III), осаджених на поверхні шаруватих алюмосилікатів, на розподіл радіоцезію та радіостронцію у навколишньому середовищі. Встановлено, що ГК і гідроксиди Fe(III) суттєво підвищують величини сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr глинистими мінералами, що сприятиме утворенню фіксованих форм зазначених радіонуклідів у ґрунтах. Запропоновано застосування цитратних та оксалатних солей амонію, які характеризуються високою десорбційною здатністю щодо цезію в нейтральній області рН, як ефективних та екологічно безпечних десорбуючих реагентів для ремедіації ґрунтів, забруднених ^{137}Cs .

Розроблено новий, високоефективний сорбент – фероціанідна форма цинк-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду (ШПГ), для вилучення радіонуклідів цезію із радіоактивно забруднених вод. Завдяки високій селективності сорбенту щодо ^{137}Cs доцільно проводити дезактивацію великих об'ємів природних вод, а також концентрування зазначеного радіонукліду. Також показана можливість використання природних та модифікованих мінералів для вилучення радіостронцію із водних середовищ, визначено оптимальні умови проведення сорбції та чинників, які впливають на ефективність цього процесу.

Підтвердженням як наукової, так і прикладної новизни є публікації в фахових журналах і отримання патенту України на корисну модель.

Практичне значення дисертаційної роботи В.М. Федорової полягає у встановленні закономірностей процесів сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr глинистими мінералами з різною структурою та обмінною ємністю, що дозволяє оцінити міграційну поведінку зазначених радіонуклідів у довкіллі та визначити шляхи мінімізації радіаційного впливу на здоров'я населення. На підставі дослідження особливостей десорбції цезію з модельних зразків глинистих мінералів, модифікованих ГК та гідроксидами Fe(III), обґрунтованим є вибір найбільш ефективних реагентів – цитратних та оксалатних солей амонію, для ремедіації забруднених ^{137}Cs ґрунтів. Дисертантом запропоновано використання фероціанідної форми цинк-алюмінієвого ШПГ у якості високоефективного та селективного сорбенту для вилучення радіоцезію з водних середовищ з підвищеним солевмістом. Модифікування природного клиноптилоліту магнетитом для вилучення з водних середовищ ^{90}Sr робить можливим видалення відпрацьованого сорбційного матеріалу з розчину методом магнітної сепарації.

Достовірність та надійність одержаних у роботі результатів забезпечується використанням як сучасних, так і класичних методів фізико-хімічних досліджень (β -радіометричного, атомно-абсорбційного, рентгенографічного, рН-потенціометричного, сорбційного та математично-статистичного) та коректною обробкою отриманих даних.

Обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації базується на великому обсязі експериментальних результатів, їхньому всебічному аналізі в рамках сучасних підходів. Це засвідчує також апробація роботи на наукових конференціях різного рівня.

Публікації та апробація результатів дисертаційної роботи. За матеріалами дисертації опубліковано 12 робіт, у тому числі 5 статей у фахових виданнях і 1 патент України на корисну модель. Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, пройшли достатньо ґрунтовну апробацію на наукових конференціях різного рівня: IV Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю «Екологія–2013» (Вінниця, Україна, 2013); конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, Україна, 2013); XII Международной научно-практической студенческой конференции «Химия и жизнь» (Новосибирск, Россия, 2013); науково-практичній конференції з міжнародною участю «Радіоекологія–2014» (Київ, Україна, 2014); VI Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми дослідження довкілля» (Суми, Україна, 2015).

Автореферат дисертації Федорової Валентини Михайлівни повністю відображає її зміст. Дисертація та автореферат якісно написані, матеріал викладено послідовно, зроблені у роботі висновки цілком обґрунтовані.

Оцінка змісту дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел, викладена на 173 сторінках друкованого тексту; містить 19 таблиць і 44 рисунки. Список використаних джерел включає 272 найменування, у тому числі 129 латиницею.

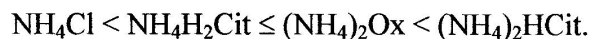
У *вступі* обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, вказано наукову новизну та розкрито практичне значення отриманих результатів; показано особистий внесок здобувача, приведено публікації та апробацію результатів дисертаційної роботи.

У *першому розділі*, який являє собою огляд літератури за тематикою дисертації, автором детально розглянуто фізико-хімічні аспекти міграції ^{137}Cs та ^{90}Sr у довкіллі та дезактивації водних середовищ. Проаналізовані літературні джерела з питань міграційної поведінки природних та техногенних радіонуклідів у навколишньому середовищі. Розглянуто закономірності міграції радіоцезію та радіостронцію в об'єктах довкілля, фізико-хімічні методи вилучення зазначених радіонуклідів із водних середовищ та ґрунтів. Обґрунтовано важливість дослідження впливу модифікації глинистих мінералів у природних умовах на сорбційно-десорбційну поведінку ^{137}Cs та ^{90}Sr у навколишньому середовищі. На основі проведеного огляду літератури чітко визначені та сформульовані мета та задачі досліджень.

Другий розділ присвячений обґрунтуванню вибору об'єктів та методів експериментальних досліджень. Для проведення сорбційних експериментів було використано як природні мінерали (монтморилоніт Черкаського, каолініт Глуховецького і клиноптилоліт Сокирницького родовищ, тютюнова руда Керченського залізорудного басейну), так і зразки монтморилоніту та каолініту, модифіковані ГК та гідроксидами Fe(III), модифікований магнетитом клиноптилоліт, а також синтетичні сорбенти, зокрема фероціанідна та карбонатна форми цинк-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду (ШПГ).

У *третьому розділі* описано результати сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr природними та модифікованими глинистими мінералами. Встановлено, що структура останніх значною мірою впливає на сорбцію радіонуклідів: частка сорбованого радіоцезію для монтморилонітових зразків значно вища, ніж для каолінітових. Як природні, так і модифіковані ГК і гідроксидами Fe(III) глинисті мінерали відіграють роль «депо» ^{137}Cs та ^{90}Sr , у якому вони тривалий час можуть бути іммобілізованими, причому ступінь фіксації цих радіонуклідів визначається не лише наявністю високоселективних іонообмінних центрів шаруватих алюмосилікатів, але й залежить від природи і вмісту модифікуючих компонентів.

У *четвертому розділі* приведено результати експериментальних даних по десорбції цезію зі зразків природного та модифікованого гуміновими кислотами і гідроксидами Fe(III) монтморилоніту. Отримані дані по впливу рН, природи та концентрації вилуговуючих реагентів на сорбційно-десорбційну поведінку цезію в системі «Cs–монтморилоніт (природний або модифікований)–водний розчин» дозволили оцінити міцність зв'язування цезію і обґрунтувати вибір реагентів для проведення ремедіації радіоактивно забруднених ґрунтів. Визначено, що розчини амонійних солей за своєю десорбуючою здатністю щодо цезію можна розташувати в ряд:



У *п'ятому розділі* розглянута можливість використання шаруватого подвійного гідроксиду, інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами (Zn/Al-FeCN), у якості високоефективного сорбенту для дезактивації і концентрування ^{137}Cs з водних середовищ. Висока селективність Zn/Al-FeCN і використання для його синтезу відносно дешевих компонентів – солей цинку і алюмінію, дозволяють проводити процес очищення (доочищення) великих об'ємів природних вод «Сарпінг-методом», а також концентрування ^{137}Cs з подальшим його радіометричним визначенням. Вибрано оптимальні умови сорбційного вилучення радіоцезію із використанням фероціанідної форми цинк-алюмінієвого ШПГ – рН 6,5-8, доза сорбенту – 1 г/дм^3 , тривалість сорбції – 1 год. Достовірність запропонованої методики концентрування підтверджується задовільним відтворенням вимірювань паралельних проб досліджуваних зразків води з використанням методу добавок.

У *шостому розділі* автором показана можливість використання тютюнової руди Керченського залізорудного басейну, природного клиноптилоліту

Сокирницького родовища, а також клиноптилоліту, модифікованого магнетитом, для вилучення радіостронцію із водних середовищ. Встановлено, що ефективність сорбційного вилучення ^{90}Sr досліджуваними природними та модифікованими мінералами залежить від макрокомпонентного складу водного середовища. В умовах підвищеного вмісту іонів Na^+ , K^+ і Ca^{2+} у радіоактивно забруднених водах спостерігається значний конкуруючий вплив зазначених катіонів на сорбцію ^{90}Sr .

По дисертації можна зробити наступні зауваження.

1. Відомо, що іони цезію і стронцію проявляють досить слабкі комплексотвірні властивості: вибір солей амонію для дезактивації ґрунтів зрозумілий, а чому вибрані оксалатні і цитратні солі амонію в якості дезорбуючих реагентів - не зовсім зрозуміло.
2. Не достатньо обґрунтовано, чим обумовлений вміст цезію в глинистих природних та модифікованих зразках при дослідженні його десорбції різними розчинами.
3. Клиноптилоліт – відомий сорбент для дезактивації водних середовищ в динамічних умовах. Чому авторами використано цей сорбент в статичних умовах з додатковою його модифікацією магнетитом?
4. При осадженні гумінових кислот (ГК) та гідроксидів заліза (III) (Fe) на монтморилоніті автор стверджує, що відбувається практично повне їх осадження на поверхні глинистого мінералу, с. 53. Чи є докази відсутності утворення окремо Н-форми ГК чи окремої аморфної фази гідроксидів? А якщо частково такі фази і утворюються - то чи впливатимуть вони на іммобілізацію (сорбцію-десорбцію) радіонуклідів?
5. Автори використали для сорбції ^{90}Sr тютюнову руду, основними мінералами якої є монтморилоніт і гетит. Чому не використані ці мінерали окремо для оцінки сорбційного внеску кожного?
6. Автори досліджували не тільки вплив модифікації глинистих мінералів, а також і вплив рН розчину на сорбцію радіонуклідів. Вважаю, що для природних умов вплив рН практично не має значення, оскільки для природних ґрунтів характерна значна буферність.
7. В роботі присутні деякі неточності, наприклад, дані сорбції стронцію-90 табл. 8 і рис. 9 дещо не корелюють для тривалості 1 год у відсутності макрокомпонентів; відсутній у розд. 5.2 калібрувальний графік для радіометричного визначення цезію-137.

Однак, слід зазначити, що зроблені зауваження носять рекомендаційний характер, не позначаються на загальній цінності приведеного в дисертації наукового матеріалу, не знижують наукового і практичного значення результатів дослідження і висновків та не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Достовірність результатів дисертаційної роботи є безсумнівною.

Висновок

Дисертація Федорової В.М. є закінченою науково-дослідною роботою, виконана на високому теоретичному та експериментальному рівні, написана

грамотно, матеріал викладено логічно. За актуальністю, новизною, науковою та практичною значимістю дисертаційна робота Федорової Валентини Михайлівни повністю відповідає вимогам ДАК МОН України, п. 11 постанови Кабінету Міністрів України “Порядок присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника” № 567 від 24.07.2013 р. щодо кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент

завідувач відділу хімії поверхні гібридних матеріалів
Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
доктор хімічних наук, професор

Зуб Ю.Л.

Підпис Ю.Л. Зуба засвідчую:

Вчений секретар ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України,
кандидат хімічних наук



Дацюк А.М.

25 квітня 2016 р.