

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Федорової Валентини Михайлівни

«Вплив природної модифікації глинистих мінералів на сорбційно-десорбційну поведінку радіонуклідів у довкіллі»

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

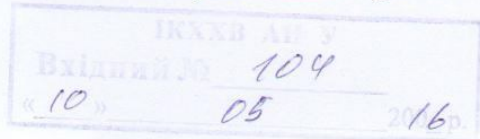
Актуальність теми

Експлуатація об'єктів атомної енергетики несе потенційну небезпеку. Аварії, що сталися на Чорнобильській АЕС та АЕС «Фукусіма-1» (Японія), показують наскільки важкими можуть бути їхні наслідки. Загострення екологічних проблем у більшості промислово розвинутих країн, в т. ч. й в Україні, в зв'язку зі зростаючою техногенною діяльністю людини, поширення та поява нових різновидів екологічно-залежних захворювань серед значної частини населення України потребує вирішення цілої низки нагальних завдань, в першу чергу, очищення навколишнього середовища від великої кількості радіонуклідів техногенного походження, зокрема ^{137}Cs та ^{90}Sr . Вирішення цієї проблеми неможливе без достатніх знань про механізми, що визначають міграцію радіонуклідів у довкіллі. Залишається також багато питань щодо вкладу в процеси міграції радіонуклідів природи органічних та мінеральних складових середовища. Саме тому, дослідження впливу гумінових кислот та гідроксидів Fe(III), осаджених на поверхні глинистих мінералів, на сорбційно-десорбційну поведінку ^{137}Cs та ^{90}Sr у навколишньому середовищі та наукове обґрунтування вибору ефективних сорбентів і десорбуючих реагентів для дезактивації радіоактивно забруднених об'єктів довкілля є, без сумніву, актуальними завданнями.

Дисертаційна робота Федорової В.М. відповідає основним напрямкам наукової діяльності Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України та виконана у відповідності до планів науково-дослідних робіт: «Селективне вилучення неорганічних токсикантів сорбційними та гібридними методами на основі досліджень форм їх знаходження у водних системах» (№ держреєстрації 0113U000833), «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (№ держреєстрації 0112U000040), «Дослідження форм існування у воді пріоритетних органічних та неорганічних забруднювачів та реакцій з їх участю у зв'язку з оцінкою екологічного стану водних об'єктів» (№ держреєстрації 0110U0054403).

Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків, що сформульовані у дисертації.

Основні наукові та прикладні положення, висновки дисертації базуються на значному масиві експериментальних даних, які одержані з використанням фізико-хімічних методів дослідження, та на коректному



зіставленні отриманих результатів в рамках сучасних уявлень про екологічну безпеку. Матеріал викладено послідовно та логічно. Зміст автореферату та основних положень дисертації ідентичний. Підтвердженням обґрунтованості основних положень дисертації є наукові публікації в відомих фахових виданнях, всього опубліковано 12 робіт, у тому числі 6 статей у наукових журналах, з них 5 – у фахових виданнях, 1 патент України на корисну модель та 5 тез доповідей на конференціях.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що автором вперше на основі проведених систематичних досліджень сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr на глинистих мінералах з осадженими гуміновими кислотами (ГК) та гідроксидами Fe(III) встановлено їх суттєвий вплив на сорбційну поведінку вибраних радіонуклідів у навколишньому середовищі. Встановлено, що ГК та гідроксиди феруму сприяють утворенню фіксованих форм ^{137}Cs та ^{90}Sr у ґрунтах. Показано ефективність застосування цитратних та оксалатних солей амонію для очищення ґрунтів, забруднених ^{137}Cs . У результаті проведених досліджень встановлено, що інтеркальований гексаціаноферат (II)-іонами цинк-алюмінієвий шаруватий подвійний гідроксид є високоселективним сорбентом для вилучення радіонуклідів цезію із водних середовищ. Показано можливість використання природного та модифікованого магнетитом клиноптилоліту, а також тютюнової руди для вилучення радіостронцію із водних середовищ, визначено оптимальні умови проведення сорбції та фактори, які впливають на ефективність цього процесу.

Практичне значення одержаних результатів

Отримані результати про взаємодію радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr зі складовими навколишнього середовища є важливим фактором для прогнозування міграційної поведінки радіонуклідів і вилучення їх з довкілля. Висока селективність фероціанідної форми цинк-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду до радіонуклідів цезію і використання для його синтезу відносно дешевих компонентів дозволяють проводити процес очищення великих об'ємів природних вод «Сарпінг-методом». Надання клиноптилоліту магнітних властивостей є важливим технологічним рішенням у процесах водоочистки, що полягає у можливості вилучення відпрацьованого сорбційного матеріалу з водних розчинів методом магнітної сепарації.

Структура дисертації та основні одержані результати

Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний об'єм дисертації становить 173 сторінки машинописного тексту, з яких основний текст складає 136 сторінок, містить 44 рисунки, 19 таблиць, перелік посилань включає 272 найменування.

Вступ за змістом і обсягом повністю відповідає існуючим вимогам до кандидатських дисертацій.

В першому розділі зроблено аналіз існуючих літературних даних щодо джерел радіоактивного забруднення об'єктів навколишнього середовища,

впливу фізико-хімічних факторів на форми знаходження та міграцію радіонуклідів цезію та стронцію. Розглянуто фізико-хімічні методи вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr з водних середовищ, включаючи сорбційні, та методи дезактивації ґрунтів.

На основі аналізу літературних даних обґрунтовано вибір напряму експериментальних досліджень та визначено основні завдання роботи.

У другому розділі наведено об'єкти дослідження, методики підготовки і модифікування зразків глинистих мінералів для дослідження процесів сорбції-десорбції ^{137}Cs і ^{90}Sr , синтез сорбентів на основі цинк-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду, синтез магнітного сорбенту клиноптилоліт/ Fe_3O_4 та методи дослідження.

У третьому розділі досліджено вплив гумінових кислот і гідроксидів феруму (III), осаджених на поверхні монтморилоніту (Черкаське родовище) і каолініту (Глуховецьке родовище), на сорбцію радіоцезію та радіостронцію. Встановлено вплив конкуруючих іонів на перерозподіл ^{137}Cs і ^{90}Sr у присутності мінеральних та завислих речовин.

У четвертому розділі отримані дані по впливу рН, природи та концентрації вилуговуючих реагентів на десорбційну поведінку цезію в системі «Cs-монтморилоніт та його модифіковані форми з осадженими гідроксидами феруму (III) та гуміновими кислотами» дозволили цілеспрямовано вибрати оптимальні умови реагентного вилучення цезію, сорбованого глинистими мінералами. Показано, що для вилучення цезію найбільш доцільне застосування 0,1 М розчинів двозаміщених цитратних солей амонію.

У п'ятому розділі досліджено сорбційне вилучення ^{137}Cs з водних середовищ із використанням шаруватого подвійного гідроксиду Zn і Al, інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами, та використання фероціанідного Zn/Al-гідроталькіту для сорбційного концентрування і радіометричного визначення ^{137}Cs .

У шостому розділі досліджено можливість використання природного клиноптилоліту Сокирницького родовища, а також клиноптилоліту, модифікованого магнетитом, тютюнової руди Керченського залізорудного басейну для вилучення радіостронцію із водних середовищ.

Робота загалом справляє позитивне враження. Дисертація та автореферат акуратно оформлені.

В той же час при розгляді матеріалів дисертації виникають деякі зауваження і питання:

1. Назва роботи не в повній мірі відображає мету і завдання дослідження, адже, крім вивчення «впливу природної модифікації глинистих мінералів на сорбційну-десорбційну поведінку радіонуклідів у доквіллі» (розділи 3,4), в роботі досліджено шаруватий подвійний гідроксид Zn/Al-FeCN – синтетичний сорбент для дезактивації і концентрування ^{137}Cs з водних середовищ (розділ 5), природний

- клинцит, його модифікована Fe_3O_4 - форма та тютюнова руда як сорбенти для вилучення ^{90}Sr із водних середовищ (розділ 6).
2. В дисертації немає мотивованого пояснення вибору синтетичних сорбентів. Чому саме шаруватий подвійний гідроксид Zn/Al було вибрано для інтеркаляції гексаціаноферат (II) іонами, адже в шаруватому подвійному гідроксиді можуть бути і інші дво- і трьохвалентні катіони (Mg , Ni , Fe(III) , Cr(III))? З якою метою було синтезовано карбонатну форму подвійного шаруватого гідроксиду?
 3. При отриманні модифікованих зразків глинистих мінералів зустрічаються загальні фрази, наприклад: «до глинистої суспензії додавали необхідну кількість розчину ферум (III), стор. 53 або «задану кількість розчину цезій хлориду», стор.54.
 4. При моделюванні природних зразків ґрунту отримано монтморилоніт і каолініт із осадженими на їхній поверхні гуміновими кислотами і гідроксидами Fe(III) із масовою часткою 1 та 5% (за ГК або металом, відповідно), а чому саме такі масові частки було вибрано?
 5. В роботі дещо однотипно викладено матеріал. Незалежно від вибраних природних чи синтетичних сорбційних матеріалів в кожному розділі експериментальної частини досліджено вплив рН водного середовища на сорбцію ^{137}Cs і ^{90}Sr , вплив тривалості сорбції радіонуклідів, вплив конкуруючих іонів, наведено ізотерми сорбції, проведено їх обробку відповідно до рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха. Недостатню увагу приділено порівняльному аналізу сорбційних процесів.
 6. Спостерігаються повтори, так наприклад, на стор.115 дається інформація про іони, що є типовими компонентами природних вод і їх вплив на сорбцію Cs^+ , таку ж інформацію приведено на стор. 120. Це ж стосується значень ПОЄ каолініту і монтморилоніту (стор. 52, 73).
 7. Дослідження сорбційних властивостей глинистих мінералів та їх модифікованих форм щодо ^{90}Sr (підрозділ 3.2), аналіз отриманих результатів, включаючи ілюстративний матеріал, дуже схожий з підрозділом 3.1 «Вплив ГК і гідроксидів Fe(III) , осаджених на поверхні монтморилоніту і каолініту, на сорбцію ^{137}Cs ». В деяких випадках, на мою думку, доцільно не повторювати пояснення, а просто константувати, що отримані залежності мають аналогічний характер як і у випадку ^{137}Cs . Це стосується рис 3.8-3.10, табл. 3.4.
 8. В підписах до рисунків розділу 3 не вказано масову частку осаджених гумінових кислот або феруму. Немає цієї інформації і в тексті розділу, а є лише в авторефераті.
 9. Чи були проведені сорбційно-десорбційні експерименти при сумісній присутності ^{137}Cs і ^{90}Sr в розчині?
 10. Чи проводили дослідження процесів сорбції-десорбції цезію та стронцію як зразками глинистих мінералів, так і синтетичними сорбентами в динамічному режимі?

11. В розділі 5 дисертації є твердження про те, що вивчення сорбційних властивостей Zn/Al-FeCN щодо ^{137}Cs дало можливість вибрати оптимальні умови сорбції радіонукліду, що дозволяє проводити його подальше радіометричне визначення у природних водах, а саме: рН 6,5-8,0, доза сорбенту – 1г/дм^3 , тривалість сорбції – 1 год. Однак, на стор. 113 написано, що для досягнення сорбційної рівноваги необхідна тривала сорбція (протягом декількох діб (144 год.). Цьому підтвердженням є також дані таблиці 5.1 по впливу тривалості сорбції на коефіцієнти розподілу ^{137}Cs .
12. Висновок 6 потребує більшої конкретики, а саме: «показано можливість використання природних та модифікованих мінералів (яких?) для вилучення ^{90}Sr із водних середовищ, визначено оптимальні умови проведення сорбції» (які умови?)

Проте, в масиві одержаних і науково обґрунтованих експериментальних результатів, що відзначаються новизною та практичною спрямованістю, вказані недоліки не знижують позитивної оцінки в цілому. Вважаю, що дисертація Федорової Валентини Михайлівни «**Вплив природної модифікації глинистих мінералів на сорбційно-десорбційну поведінку радіонуклідів у довкіллі**» є завершеною науковою роботою. Актуальність і новизна одержаних наукових результатів не викликають сумнівів. За обсягом, рівнем досліджень, науковою новизною та практичною значимістю одержаних результатів дисертація Федорової В.М. повністю відповідає вимогам ДАК України до дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека, а її автор Федорова В.М. заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за вказаною спеціальністю.

Офіційний опонент

Кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Вчений секретар Інституту сорбції
та проблем ендоекології
НАН України



С.І. Мелешевич