



Утверждаю
Директор ФГБУН Института химии
твёрдого тела Уральского отделения
Российской академии наук,
ИИТТ УрО РАН
Академик РАН, доктор химических
наук, _____ В.Л. Кожевников

12 октября 2017г.

Отзыв ведущей организации на диссертационную работу Марины Олеговны Блиновой, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по теме: «Ферроцианидные сорбенты на основе природных алюмосиликатов для реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий», специальность 05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Актуальность темы диссертации. В Российской Федерации и ряде других стран, имеющих предприятия ядерно-топливного цикла, существуют территории, загрязнённые техногенными радионуклидами, прежде всего цезием – 137, стронцием – 90, включая большие площади сельскохозяйственных угодий, выведенные из промышленного оборота. Недавнее обнаружение вторичного радиогенного загрязнения побережья Японии радионуклидами Cs-134,137 и Ag-110м иллюстрирует тот факт, что предотвращение геохимической миграции этих радионуклидов в почве весьма важная техническая и социально-экономическая задача международного масштаба. В связи с этим, получение модифицированных ферроцианидных сорбентов, обладающих высокой сорбционной специфичностью, селективностью и необратимостью сорбции радионуклидов цезия, способных эффективно удерживать радионуклиды цезия в почве и длительно находиться в этой среде без разрушения **является актуальной задачей**, относящейся к технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Цели и задачи диссертационного исследования, состояли в разработке сорбционных материалов на основе природных алюмосиликатов для реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий. Для этого диссертанткой запланировано получение поверхностно-модифицированных ферроцианидных сорбентов на основе природных алюмосиликатов (глауконит, клиноптилолит), исследование их физико-химических и сорбционных свойств по отношению к цезию, кинетики и механизма сорбции, химической устойчивости. Поставлена задача оценить экологическую безопасность использования разработанных сорбентов, предложить метод реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий с целью их введения в сельскохозяйственное использование. Все это составляет весьма **актуальный** комплекс проблем, решение которых невозможно без развития сорбционного направления отечественной технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Структура и основное содержание работы. Диссертационная работа Марины Олеговны Блиновой состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и 5 приложений, включающих материалы испытания одного из разработанных сорбентов на одном из предприятий Японии. Работа изложена на 147 страницах, список литературы содержит 147 наименований, имеется 36 рисунков и 30 таблиц.

Автором в диссертации обоснован ряд **новых в научном и практическом отношении результатов**. В сорбционную практику введены новые химически стойкие композитные сорбенты на основе смеси фаз ферроцианидов и природных алюмосиликатов (глауконит, кли-

ноптилолит) с высокой специфичностью и ёмкостью к цезию для целей очистки радиоактивно-загрязнённых почв, переработки жидких радиоактивных отходов. Экспериментально установлено, что ряд сорбентов (НКФ-Кл и НКФ-Гл) имеют столь низкую скорость выщелачивания радионуклидов, что могут быть применены для иммобилизации радионуклидов цезия. Модельными экспериментами показано, что композитные сорбенты, содержащие фазу ферроцианида Ni-K на глауконите способны значительно снижать переход радионуклидов цезия из почвы в сельскохозяйственные растения. Последний результат создаёт предпосылки для применения новых сорбентов в радиоэкологической практике.

Несомненным достоинством диссертационной работы является богато представленная экспериментальная информация, характеризующая сорбционное поведение ионов цезия по отношению к природным и химически модифицированным фазой ферроцианидов алюмосиликатам. Полученные автором изотермы сорбции и их интерпретация обогащают представления о сорбционном поведении химически-неоднородного сорбента. Новым экспериментальным материалом, представляющим особую ценность для теории сорбции Лэнгмюра и технологии сорбционных процессов, являются равновесные данные, полученные в диапазоне 9(!) порядков мольной концентрации сорбата. Они позволяют наблюдать за изменением сорбционной селективности композитных материалов с тремя типами энергетически неоднородных сорбционных центров (изотерма для образца НКФ-Кл, рис. 3.2.2, табл. 3.2.2 диссертации, стр.54). То же относится к данным кинетики сорбции.

Полученные диссертантом М.О. Блиновой научные и технологические результаты по синтезу сорбентов, статике и кинетике сорбции ими ионов цезия с учётом ионного и коллоидного состояния радионуклида в растворах, оригинальные результаты исследования химической устойчивости сорбентов в почвах, оценки скорости выщелачивания радионуклидов цезия из насыщенных сорбентов, всё это имеет существенное значение для развития и совершенствования отечественных технологий дезактивации производственных и природных низко-активных водных растворов от радионуклидов цезия, имеет значимый международный аспект, подтверждённый результатами опробования сорбентов специалистами Японии. **Весьма положительно** характеризует диссертацию также то, что большая часть полученных результатов прошла апробацию на международном уровне и опубликована в монографии издательства Springer Nature [Voronina A.V., Semenishchev V.S., Blinova M.O., Sanin P.J. (2015) *Methods for Decrease of Radionuclides Transfer from Soil to Agricultural Vegetation*. In: Walther C., Gupta D. (eds) *Radionuclides in the Environment*. Springer, Cham, pp.185-207].

Результаты диссертации могут найти **применение** на предприятиях Росатома, Минобороны РФ, в странах, подвергшихся воздействию техногенной радиоактивности в геохимических масштабах.

Выполненная работа заставляет обратиться к фундаментальным основам представлений о радиохимической реабилитации природных объектов. Идея применения сорбентов с высокой селективностью для удержания радионуклидов в материале почвы и предотвращения их миграции по пищевым цепям почвенной биоты реализуется с времён аварии на Чернобыльской АЭС. «Реабилитация», по определению [Е.А. Бессонова. *Эколого-экономическая реабилитация сельскохозяйственных земель, докт. дисс., М: МГУ, 2012*] это «... комплекс технологических приёмов и система мер, позволяющих восстановить нарушенный потенциал и качество сельскохозяйственных угодий и обеспечить экономически эффективное и устойчивое получение сельскохозяйственной продукции». Автор диссертации рассматривает реабилитацию почв более локально, – как возвращение почв в сельскохозяйственной использование (стр. 23 диссертации). Имеются многочисленные сторонники предложения об эффективности реабилитации почв внесением в неё сорбирующих добавок. Однако обсуждение конкретных результатов без учёта химической эволюции состояния сорбента с радионуклидом в почвах за времена, близкие к периодам полураспада, на наш взгляд, является **недостатком диссертации** и должно стать предметом дальнейших исследований в будущем.

Вопросы. 1. Линии, соединяющие экспериментальные точки на рис.3.2.1-3.2.5 диссертации и на рис.3 автореферата являются результатом расчёта по теории Лэнгмюра для сорбционно-неоднородного сорбента, или эмпирической линией, соединяющей точки?
2. Диссертант пишет, что кинетические зависимости при температурах 40 и 50°C на рисунке 3.4.9 имеют три прямолинейных участка, а значение энергии активации говорит о лимитирующем вкладе в процесс сорбции химической реакции. Не ясно, где находятся эти участки? Какую элементарную стадию автор именуется термином «химическая реакция»?
3. Из таблицы 4.1.2 диссертации видно, что с ростом удельной активности материала растёт и скорость выщелачивания ^{137}Cs . Так, у клиноптилолита, при удельной активности ^{137}Cs в образце (Бк/г) $6 \cdot 10^2$ скорость (отн. ед.) - $2,4 \cdot 10^{-18}$, при $5 \cdot 10^{10}$ - $2,2 \cdot 10^{-9}$; следует ли ожидать, например, для $3,7 \cdot 10^{13}$ Бк/г скорости выщелачивания порядка $2 \cdot 10^{-5}$?

Заключение. Диссертация хорошо оформлена, написана технически грамотным языком, все сформулированные положения и выводы в ней обоснованы. Экспериментальные данные получены с помощью современных препаративных и инструментальных методов физико-химического и радиохимического анализа, широко апробированы на научных конференциях, опубликованы в регламентированных ВАК периодических изданиях, а потому не вызывают сомнений.

В диссертации получен большой объем оригинальных экспериментальных результатов, существенно обогащающих современные представления о сорбционном поведении неорганических веществ в сложных природных системах, таких как природная пресная вода, почвенный раствор, система «раствор – радионуклид цезия – почва – растение». Полученные новые результаты имеют большое значение для отечественной технологии сорбционной переработки низко-активных радиоактивных отходов, радиозэкологии и промышленности, вносят свой вклад в создание отечественной конкурентоспособной наукоёмкой технологии дезактивации. Содержание диссертации заслуживает высокой оценки.

По результатам выполненной работы, совокупности полученных результатов считаем, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335, а её автор, Марина Олеговна Блинова, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Отзыв на диссертацию Марины Олеговны Блиновой «Ферроцианидные сорбенты на основе природных алюмосиликатов для реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий» обсуждён и утверждён на научном семинаре лаборатории Физико-химических методов анализа ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН, протокол №10 от 2 октября 2017г.

Отзыв составил заместитель директора по научной работе,
Заведующий лаборатории Физико-химических методов анализа ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН, д.х.н.

Евгений Валентинович Поляков

Екатеринбург, 620990, Первомайская 91,
Телефон 3744814, электронная почта polyakov@ihim.uran.ru.

