#### ВІДГУК

офіційного опонента, доктора технічних наук, старшого наукового співробітника Яковлева Євгена Олександровича на дисертаційну роботу Руденко Ірини Михайлівни на тему "Фракціонування важких ізотопів водню в системі "вода-мінерал", подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 04.00.02 – геохімія.

# <u>Актуальність обраної теми дисертаційної роботи, її зв'язок з</u> науковими програмами, планами, темами.

Територія України відрізняється значним рівнем виробництва електроенергії на АЕС (до 55-60% загального об'єму) та використанням технологій, які призводять до збільшення надходжень ізотопів водню у біосферу, поверхневу і підземну гідросферу. Висока регіональна щільність населення (80 люд./кв.км), а також у промислово-міських агломераціях (ПМАдо1600 люд./кв.км), призводить зростання екологічних ризиків, ДО обумовленних в першу чергу техногенним дисбалансом тритію у біосфері. Необхідно відмітити, що сучасний вміст техногенного тритію у біосфері більш як на порядок перевищує його кількість, утворену з природних джерел. Дані моніторингу навколишнього середовища (НС) свідчать, щодо 80% екологічних впливів на людину у ПМА пов'язані із механічним, хімічним та радіофізичним забрудненням приземного шару повітря, питних вод, сільгосппродукції.

Приймаючи вищенаведене до уваги, кандидатська дисертація Руденко Ірини Михайлівни, присвячена дослідженню геохімічних параметрів ізотопноводневого обміну при взаємодії водних розчинів з глинистими мінералами, що визначає ступінь екологічної небезпеки внаслідок надходження важких ізотопів водню в організм людини переважно з питною водою, є актуальною для нашої держави та у світовому масштабі. Сучасний стан водно-екологічної безпеки населення України має стійкий тренд до погіршення внаслідок дії наступних регіональних чинників:

- переважання у структурі питно-господарського водопостачання незахищених від поверхневого забруднення водних ресурсів Дніпра та Південного Бугу (до 60% загального обсягу), в басейнах яких розташовано 15 діючих блоків АЕС;
- регіональне розповсюдження у гідрогеофільтраційному комплексі зони активного водообміну (ЗАВ) горизонтів з низькою природною захищеністю від забруднення з денної поверхні (до 65% території України) ;
- активний розвиток процесів підтоплення, якій обумовлює зменшення товщини порід зони ненасиченої фільтрації (зони аерації) та сорбційно-захисного потенціалу верхньої зони геологічного середовища як головного "депо" ізотопно-водневих впливів на навколишне середовище.

Проблеми посилення техногенного навантаження навколишн€ на середовище внаслідок техногенних надходжень важких ізотопів водню, в першу чергу техногенного тритію, набуває значної актуальності внаслідок будівництва території України реакторів **AEC** можливого на на низькозбагаченому урані (тип CANDU-6, Канада), генерування тритію при експлуатації яких значно перевищує показники діючих блоків.

Тому ефективним підходом до вирішення проблеми екологічного впливу техногенних надходжень у навколишнє середовище важких ізотопів водню, перш за все тритію,  $\epsilon$  науково обґрунтоване визначення геохімічних параметрів їх фракціонування у системі "вода-мінерал". Вищезазначені параметри  $\epsilon$  інженерним підгрунтям оцінки захисної здатності інженерних бар'єрів у зонах впливу приповерхневих сховищ тртійвміщуючих радіоактивних відходів (РАВ).

Крім того, ці параметри можуть бути використані для кількісної оцінки захисної здатності порід зони аерації в межах території впливу АЕС як стабільних джерел техногенних надходжень важководневих ізотопів у навколишне середовище.

Таким чином, вирішення наукового завдання, поставленого в дисертаційній роботі, щодо визначення механізму ізотопно-водневого

обміну та закономірностей фракціонування ізотопів водню при взаємодії водних розчинів з глинистими мінералами, необхідно для розробки та впровадження науково-технічних рішень стосовно підвищення радіоекологічної безпеки навколишнього середовища за умов зростаючих надходжень важких ізотопів водню з урахуванням екологічних ризиків, та є достатньо актуальним.

**Актуальність дисертаційної роботи** підтверджується також тим, що вона виконувалася відповідно до Закону України «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року» та згідно з планами наукових досліджень Державної установи "Інститут геохімії навколишнього середовища" Національної АН України (відділ біогеохімії).

**Результати виконаних автором досліджень знайшли застосування** в науково-дослідних роботах ДУ "ІГНС НАН України": "Біогеохімія техногенних ізотопів водню (2006-2010р.р.), "Фракціонування ізотопів водню у природнотехногенних біогеосистемах", (2011-2015р.р.), "Техногенні ізотопи водню в біосфері та їхня екологічна небезпека" (2016-2020р.р.).

Загальна характеристика дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаних джерел з 125 найменувань. Роботу викладено українською мовою.

<u>У вступі</u> обґрунтовано актуальність теми та доцільність виконання дисертаційної роботи, наукові задачі що вирішуються, об'єкти досліджень; визначені об'єкт та предмет дослідження, наведено практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача, повноту апробації результатів досліджень.

Крім того, наведена наукова новизна отриманих результатів з урахуванням геохімічних параметрів процесу фракціонування важких ізотопів водню в системі "вода-мінерал" як речовинної моделі процесу гідрогеоміграції тритійованої води у поровому водонасиченому середовищі.

Позитивною рисою прийнятої структури досліджень можна вважати їх достатню наближеність до реальної фізичної моделі гідрогеофільтраційного руху підземних вод.

У першому розділі дисертаційної роботи "Джерела знаходження тритію в природному середовищі " для вирішення поставлених завдань автором виконано цільовий аналіз властивостей та шляхів надходження накопичення техногенного тритію у навколишньому урахуванням провідного впливу в останні десятиріччя атомної промисловості і ядерної енергетики. У розділі наведена змістовна характеристика проведених наукових досліджень та проаналізовано сучасні методи, підходи та результати оцінок накопичення тритію у навколишньому середовищі щодо екологічної оцінки його стану. У розділі автором на основі аналізу науково-технічної літератури обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи з урахуванням переваг і недоліків попередніх розробок. Позитивним параметром розділу вважати авторський розгляд проблеми можна захисту навколишнього середовища України, в першу чергу, поверхневої та підземної гідросфери від тритієвого забруднення внаслідок великої кількості об'єктів, використовують радіоактивні речовини (АЕС, сховища РАВ, підприємства видобутку і первинної переробки уранових руді та ін.).

До часткового недоліку розділу можна віднести схематичність характеристики балансової частки активності техногенного тритію сховищ РАВ та АЕС у загальної кількості накопичення техногенних радіонуклідів.

<u>У другому розділі</u> "Природні мінерали, накопичувачі тритію" приведено базові радіогеохімічні параметри глинистих мінералів різних типів. Провідною радіоекологічною властивістю досліджених автором мінералів  $\epsilon$  їх здатність до поглинання та утримання важких ізотопів водню. Автором розроблено алгоритм оцінки шаруватості будови цих мінералів, наявності в їх складі гідроксильних ОН- груп та великих за питомою площею базальних

поверхонь. Привертає увагу ретельність авторських досліджень фізико-хімічних і водно-фізичних параметрів шаруватих силікатів різних типів:

- 1) *каолініти* Глухівського родовиша (тип 1:1);
- 2) монтморилоніти та сапоніти (тип 2:1);
- 3) палигорськіти та сепіоліти (стрічково-канальна структура).

У розділі показано, що низька природна проникність глинистих мінералівсорбентів вимагає техногенного підвищення їх проникності шляхом створення композитів з цеолітом як жорсткого високо-проникного мінерального каркасу мінерального комплексу сорбційно-захисних сумішей.

Слід відзначити, що значною науковою новизною відрізняється авторська пропозиція використання цеолітового наповнювача з урахуванням їх власної сорбційної здатності, яка була експериментально досліджена автором на основі цеоліту (кліноптилоліту) вітчизняного Сокірницького родовища (Закарпатська обл.).

Слід відмітити, що з метою підвищення вірогідності оцінок фізикохімічних (захисно-сорбційних) параметрів цеолітів (клиноптилолітів), як мікропористих каркасних натрієво-калієвих алюмосилікатів, було враховано, що клиноптилоліт здатен до поглинання катіонів цезію, свинцю, кадмію та ін. металів, різноманітних газів (вуглеводневих, серністих, азотних, фреонів та ін.), здатен зберігати свої фізико-механічні та водно-фізичні властивості при впливі високих температур, агресивних компонентів та іонізуючого випромінювання.

За результатами авторських досліджень встановлено, що вищезазначені властивості клиноптилоліту в технологічній композиційній суміші з глинистими мінералами забезпечують підвищення та тривалу стійкість її адсорбційної здатності щодо тритію.

<u>У розділі 3</u> "Оцінка ступеню фракціонування ізотопів водню в стаціонарних системах "мінерал-тритійована вода" детально проаналізовані експериментальні дані щодо адсорбції тритію з водних розчинів та ефекту фракціонування ізотопів водню в стаціонарних водно-мінеральних системах, які, на нашу думку, з достатньою вірогідністю відображують фізико-хімічні

параметри порід зони ненасиченої фільтрації та першого від поверхні грунтового водоносного горизонту.

Привертає увагу , що підвищена вірогідність балансових оцінок розподілу тритію між мінеральною та рідкою фазами забезпечувалася закритістю і стаціонарністю експериментальних систем, балансовими визначеннями питомої активності тритію у водному залишку і в мінеральному середовищі.

Крім того, суттєве удосконалення методики досліджень було забезпечено врахуванням наступної фізико-хімічної особливості у сорбентів глинистої групи, які у повітряно-сухому стані вміщують поверхнево-адсорбовану вологу. Внаслідок цього на початкових стадіях процесу взаємодії глинистих мінералів із тритійованою водою відбувається її початкове розбавлення. Позитивним параметром проведених експериментів  $\epsilon$  врахування можливого впливу Тому гідратованості дисперсних ГЛИНИСТИХ частинок. усунення розбіжностей вихідних експериментів граничних умов дослідження проводилися з використанням двох ідентичних типів експериментальних систем:

- з використанням вихідної мінеральної речовини (без просушування) та просушеної при  $110^{0}$ C;
- в обох серіях досліджень використовувалися ідентичні мінеральні речовини, подрібнені до розміру часток 0.25мм, що забезпечувало достатню однорідність гранулометричного складу дослідного матеріалу та зближеність значень його питомих поверхонь.

За отриманими результатами обробки та комплексного аналізу проведених експериментів показано, що зниження рівня радіоекологічної небезпеки при надходженні важких ізотопів водню у навколишнє середовище може бути досягнуто шляхом застосування їх фракціонування у системі "вода-мінерал". В цілому експериментально встановлено, що термічна обробка стабільно підвищує адсорбційні властивості глинистих матеріалів. За узагальненими результати експериментів визначено, що термічна обробка глинистих мінералів усіх досліджених структурних типів знижує можливість часткового

розбавлення тритійованої води, що контактує з ними. В той же час, волога, що міститься у термічно необробленій мінеральної масі (порова і поверхнево адсорбована) призводить до незначного зниження питомої активності тритію лише на початковому етапі міжфазової взаємодії у системі "тритійована водамінеральний комплекс".

Виконаний автором комплекс досліджень та аналізу отриманих результатів сприяв отриманню низки геохімічних сорбційно-міграційних параметрів системи "тритійована вода-глинистий мінеральний комплекс", які можуть бути використані при обґрунтуванні захисних фільтраційно-бар'єрних споруд, визначенні рівнів ризику, вдосконаленні та розробці комплексу науково-У розділі описано технічних рішень. основні етапи і результати експериментальних сорбційно-фільтраційних досліджень, а також наведено балансові відповідні математичні моделі, які обгрунтовані автором дисертаційної роботи.

До часткових недоліків розділу, на наш погляд, можна віднести наступні:

- 1) відсутність оцінок гранулометричного складу глинистих мінералів, що досліджувалися, внаслідок чого можливе зниження вірогідності оцінки фізико-механічної та водно-фізичної однорідності експериментальних сумішей;
- 2) схематичність характеристики впливу термічної обробки мінеральних зразків на ізотопно-водневе фракціонування (розділ3, стор.92, табл.3.20), коли відношення максимальних значень до мінімальних значень коефіцієнтів фракціонування вихідного мінералу, термічно обробленого мінералу та ступеню впливу термічної обробки на ізотопно-водневе фракціонування, відповідно, дорівнюють 1.45, 1.20 та 6.3.

На наш погляд, вимагає додаткового аналізу те, що максимальну ступінь впливу термічної обробки на ізотопно-водневе фракціонування має каолініт при мінімальному значенні його коефіцієнту фракціонування у вихідному (природному) стані.

<u>У четвертому розділі</u> "Динамічні водно-мінеральні системи" описано результати експериментальних досліджень динамики вилучення тритію мінеральними композитами з фільтрату тритійованої води. На наш погляд, використання у складі мінеральних композитів різних співвідношень глинистих мінералів і цеоліту забезпечило як комплексність отриманих результатів, так і підвищення вірогідності розрахункових балансових і кінетичних залежностей.

Уявляється необхідним звернути увагу на достатню ефективність врахування автором ефекту розбухання (пучення) глинистих мінералів при їх водонасиченні шляхом створення мінеральних глинисто-цеолітових сумішей однакового гранулометричного складу (діаметр часток 0.25мм, наближений до переважаючих фракцій у природних піщано-суглинистих відкладах).

Виконані автором дослідження впливу товщини мінеральних мембран на протікання фільтраційних і адсорбційних процесів можуть, на нашу думку, надати основу для оптимізації конструкцій захисних фільтраційно-сорбційних бар'єрів за умов їх обладнання у потоці підземних вод. Встановленний ефект прискореного зменшення швидкості фільтрації (до 6 разів) за умов збільшення товщини мінеральної мембрани (від 2-х до 3-х разів) дозволяє обґрунтувати методичні засади визначення оптимальних величин фільтраційних (гідравлічних) і сорбційно-ємністних параметрів захисних бар'єрів за умов реальних геологічних розрізів.

Важливим результатом цього комплексу досліджень можна вважати встановлене зменшення кількості тритію, що надходить до реакційних центрів у мінеральному адсорбенті і, таким чином, обмежує його сорбційно-захисну здатність.

До базової частини авторських експериментальних досліджень фракціонування важких ізотопів водню в системі "вода-мінерал" можна віднести двостадійні дослідження фільтрації тритійованої води крізь мінеральну мембрану:

- <u>на першому етапі</u> фільтрація тритійованої води крізь глинисто-цеолітову мембрану з метою визначення фільтраційних параметрів та ізотопно-водневого обміну між мінеральною та водневою фазами;
- другий етап мав інверсійний характер і базувався на фільтрації крізь мінеральну мембрану протієвої води з метою визначення здатності мінерального сорбенту утримувати поглинутий тритій.

Запропонований автором метод впровадження сорбційно-фільтраційних параметрів мінеральних композитів "глинисті мінерали-цеоліт" як провідного структурного елементу проникних реакційних бар'єрів (ПРБ) у комплексі підземного водного потоку виглядає достатньо обґрунтованим і цілком узгоджується з отриманими фізико-хімічними параметрами мінеральних мембран.

Заслуговує на увагу, що статистичні вибірки експериментальних даних включають достатньо повний перелік варіантів експериментів, що можуть бути використані для визначення еколого-захисного потенціалу геологічного середовища в зоні гідрогеоміграції важких ізотопів водню.

Заслуговують також на увагу авторські висновки щодо можливості модельних мінеральних композитів до пролонгованої локалізації 97% поглиненого тритію.

Практичний інтерес для атомної енергетики мають авторські дослідження фільтрації дейтерієвої води крізь глинисто-цеолітові мембрани, отримані параметри яких можуть суттєво розширити склад конструкцій проникних реакційних бар'єрів.

У якості недоліків 4 розділу можна відзначити наступні:

- перевантаженість статистичними даними та обмеженість порівняльних оцінок фільтраційних параметрів мембран різного мінерального складу;
- відсутність оцінок гідроогеохімічних показників водного фільтрату як фактору стабільності фізико-хімічних умов досліджень.

Але вищенаведені зауваження не впливають на вірогідність отриманих результатів та висновків по ним.

**Висновки** містять основні результати дисертаційної роботи, які достатньо повно характеризують головні результати виконаного науково-практичного дослідження. Робота створює добре враження про фахові здібності та вміння здобувача щодо послідовного розв'язання комплексу складних наукових питань.

# <u>Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень,</u> <u>висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.</u>

Наукові положення, що висвітлюються в дисертації, достатньо обгрунтовані аналізом літературно-довідкового матеріалу, використанням сучасних методів наукового дослідження, застосуванням стандартних та спеціальних методів отримання первинної інформації, що включають авторські лабораторно-аналітичні дослідження, проведення комп'ютерної обробки отриманих даних.

Основна наукова новизна отриманих результатів полягає в розробленні методичних положень оцінки низки геохімічних (фізико-хімічних, гідрогеофільтраційних, радіогеохімічних екологічних) та параметрів фракціонування важких ізотопів водню в системі "вода-мінерал", які поєднують в собі основні лабораторно-технологічні та експертно-аналітичні підходи щодо захисного потенціалу мінеральних мембран при фракціонуванні та пролонгованої локалізації важких ізотопів водню.

### Вперше:

- теоретично обґрунтовано методичний підхід щодо вибору критеріїв та лабораторно-аналітичної комплексної оцінки сорбційно-захісного потенціалу глинисто-мінеральних мембран при гідрогеофільтрації вод з важкими водневими ізотопами;
- запропоновано спосіб графічного відображення аналітичних і розрахункових параметрів;
  - обгрунтовано напрями практичного впровадження отриманих результатів

при обгрунтуванні еколого-гідрогеохімічних захисних заходів.

#### - Набув подальшого розвитку:

- метод оцінки адсорбційних і фільтраційних параметрів глинистомінеральних сумішей при фракціонуванні важких ізотопів водню в системі" вода-мінерал".

#### Удосконалено:

- методологію експериментальних досліджень адсорбційних і фільтраційних параметрів глинисто-мінеральних мембран у різному фізико-хімічному стані.

#### Рівень новизни результатів дисертаційної роботи.

Результати роботи  $\epsilon$  новими, що підтверджується аналізом літератури, отриманням автором нових наукових результатів досліджень, які узгоджується з сучасним теоретичним рівнем геохімічних досліджень щодо міграції важких ізотопів водню у навколишньому середовищі, розробкою та впровадженням науково-технічних рішень еколого-геохімічного комплексу метою обгрунтування заходів ЩОДО запобігання важко-водневого забруднення підземних вод.

## Практична значимість результатів роботи.

Практична цінність результатів наукових досліджень полягає в наступному:

- розроблено метод оцінки адсорбційних та фільтраційних параметрів глинисто-мінеральних мембран різного речовинного складу та фазового стану;
- обгрунтовано напрями його використання для вирішення завдань радіоекологічної безпеки;
- удосконалено схему аналітичної обробки та графічного відображення результатів експериментальних геохімічних досліджень з метою підвищення вірогідності отриманих розрахункових параметрів.

Значення одержаних результатів для науки й практики та рекомендації щодо їх можливого використання. Запропоновано методологічний підхід оцінки адсорбційних та фільтраційних параметрів

глинисто-мінеральних мембран з метою визначення їх захисної здатності за умов фракціонування важких ізотопів водню в системі "вода-мінерал".

Результати дисертаційної роботи впроваджено у 3 патентах України (власник ДУ "ІГНС НАН України").

<u>Ідентичність змісту автореферату основним положенням дисертації.</u> Зміст та структура автореферату ідентично відображають викладені у дисертації етапи проведення дослідження, основні наукові результати та висновки.

# <u>Повнота викладення результатів дисертації в наукових фахових</u> виданнях.

За темою дисертаційної роботи опубліковано 19 наукових праць, серед них: 6 статей у фахових виданнях, в т.ч.1 стаття у виданнях іншої держави з напряму дисертації, 8 у матеріалах конференцій, 3 патенти та взято участь у підготовці двох монографій.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є особистим науковим доробком здобувача. Особистий внесок здобувача полягає у визначенні та формулюванні мети і задач роботи, наукових положень, проведенні теоретичних і експериментальних досліджень, аналізі наукової літератури, обробці результатів, розробці і обґрунтуванні заходів та засобів, направлених на підвищення радіоекологічної безпеки навколишнього середовища

Оцінка структури та стилю викладення матеріалу. Зміст дисертації розкриває вирішення поставленої мети, задач і завдання. Робота має характер завершеної наукової праці. Текстова частина має достатні і обґрунтовано зроблені посилання на літературні джерела. Дисертація та автореферат належним чином оформлені та достатньою мірою проілюстровані таблицями і графічним матеріалом. Мова та стиль викладення матеріалу дисертації та автореферату відповідають вимогам Міністерства освіти і науки України. Викладення наукових положень, результатів та висновків здійснено аргументовано.

### Відповідність паспорту спеціальності.

Дисертаційна робота відповідає паспорту наукової спеціальності 04.00.02 – геохімія.

При загальній позитивній характеристиці дисертації до роботи вона має ряд недоліків і зауважень, які не впливають на її актуальність. достатню наукову новизну отриманих результатів та її практичну ефективність.

#### Висновок.

Дисертаційна робота Руденко Ірини Михайлівни на тему «Фракціонування важких ізотопів водню в системі "вода-мінерал"» є завершеною науковою роботою, яка вирішує важливу наукову задачу в галузі геохімії ізотопів водню та має практичне значення для підвищення екологічної безпеки атомної енергетики, поводження з радіоактивними відходами та видобутку ураново-рудної сировини. Вважаю, що представлена дисертаційна робота за своєю актуальністю, достовірністю результатів досліджень, новизною і практичному

ченню відповідає вимогам до робіт на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук, зокрема «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, а її автор Руденко Ірина Михайлівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата геологічних наук за спеціальністю 04.00.02 — геохімія.

Офіційний опонент, головний науковий співробітник Інституту телекомунікацій і глобального інформаційного простору НАН України, доктор техн.наук, ст.наук.співр., зі спеціальності 05.26.05—інженерна екологія, лауреат Державних премій СРСР (1991р.) та України (2004р.)

Яковлев Є.О.

Підпис д.т.н., гол.наук.сп.І ТГІП НАН України

Яковлева €.О. засвідчую:

Вчений секретар ІТГІП НА канд.техн.наук

10.10.2017p.

Клименко В.І.

Biguja nagini mob go Cruespagu D. S.G. 203.01

19 Acobrus 2017 p

Y. cenpemap Cruespaga HETHATI
TAPYDOTEOPERHA
TAPYDOTEOPERHA