

ВІДЗИВ

офіційного опонента **ШЕВЧЕНКА** Олексія Леонідовича, доктора геологічних наук, професора кафедри гідрогеології та інженерної геології Київського національного університету імені Тараса Шевченка

на дисертаційну роботу **РУДЕНКО Ірини Михайлівни** «Фракціонування важких ізотопів водню в системі «вода-мінерал», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук за спеціальністю 04.00.02 – геохімія.

Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, узагальнюючих висновків, списку використаних джерел із 125 найменувань на 12 сторінках, містить 137 стор. машинописного тексту та 153 сторінки загалом, в т.ч. 46 рисунків і 40 таблиць.

Актуальність вибраної теми

По мірі вичерпання природних ресурсів рідких та газоподібних вуглеводнів людство все більше наближається до відкриття та запровадження нових видів енергії, серед яких використання тритію у термоядерній енергетиці може виявитись одним з найбільш дешевих і ефективних. Проте критерії та засоби тритієвої безпеки досі не відпрацьовані. Сховища тритієвих відходів на Україні постали реальною загрозою забруднення підземних та поверхневих вод, пов'язаних із джерелами питного водопостачання. Вживання забрудненої тритієм, навіть с незначною концентрацією, води викликає пошкодження у генному апараті живих організмів у т.ч. людини. Отже визначення геохімічних параметрів ізотопного фракціонування водню при взаємодії водних розчинів з глинистими мінералами набуває високої актуальності в сенсі оцінювання буферних (захисних) властивостей геологічного середовища в умовах зростаючого техногенного навантаження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана у відділі біогеохімії ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» відповідно до тематичних планів науково-дослідних робіт: «Біогеохімія техногенних ізотопів водню» (2006-2010pp., №ДР 0106U000428); «Фракціонування ізотопів водню у природно-техногенних біогеосистемах» (2011-2015pp., №ДР 0111U000001), «Техногенні ізотопи водню в

біосфері та їхня екологічна небезпека» (2016 –2020рр., ДР № 0116 у 003016).

Характеристика мети і методики досліджень

Мета роботи: визначення механізму ізотопно-водневого обміну та закономірностей фракціонування ізотопів водню в системі «мінерал – НТО».

У роботі застосовано системний, математико-статистичний підходи до вивчення об'єктів. Використані - лабораторний, рентген-структурний, термогравіметричний методи. Для вимірювання тритію було використано метод рідинної сцинтиляційної радіометрії.

Наукова новизна положень дисертаційного дослідження Руденко І.М. полягає у встановленні кількісних параметрів міжфазового перерозподілу тритію в системі «вода-мінерал», де мінеральна компонента представлена глинистими мінералами структурного типу 1:1, 2:1 і стрічково-канального типу. Виявлено, що ступінь вилучення тритію з водного розчину збільшується в ряду: каолінит \approx сапоніт < палигорськіт < сепіоліт < монтморилоніт, що визначається процесами поверхневої адсорбції ($75\pm 15\%$), молекулярним обміном в міжшаровому та каналному просторі ($12,5\pm 10\%$) та ізотопно-водневим обміном в структурних ОН-групах ($15\pm 10\%$). Вперше встановлено ефект ізотопно-водневого фракціонування у глинистих мінералах та в кліноптилоліті, що визначається їх структурними особливостями. Вперше встановлено вплив термічного оброблення на адсорбційні властивості мінералів та їх здатність до фракціонування ізотопів водню в стаціонарних системах. Унаслідок термічного впливу ($105\text{--}110^\circ\text{C}$) з глинистих мінералів видаляється порова та поверхнево адсорбована вода, базальні ділянки структур втрачають асоційовані з ними полярні молекули води і зберігають незкомпенсовані поверхневі заряди, що веде до збільшення кількості високоенергетичних адсорбційних центрів. При цьому ємність мінералів щодо тритію збільшується на 16 (монтморилоніт) – 70% (кліноптилоліт). Вперше встановлено ефект розділення тритію і дейтерію з використанням глинисто-цеолітових мембран, що має практичну цінність для потреб ядерної енергетики. Найбільш ефективно процес ізотопного фракціонування спостерігається при фільтрації дейтерій-тритієвої води (DTO) крізь композити, складені мінералами зі стрічково-канальною структурою та цеолітом.

Практичне значення отриманих результатів:

Обґрунтовано ефективність використання мінеральних композитів на основі трьох структурних типів глинистих мінералів та кліноптилоліту у водопроникних реакційних бар'єрах, - для депонування ізоотопу. Експериментально встановлений ефект фракціонування тритію і дейтерію при взаємодії DTO зі структурами глинистих мінералів може бути використано для очищення уповільнювача важководних реакторів від тритію. За матеріалами дисертаційної роботи отримано 3 патенти України.

Повнота викладення матеріалів дисертаційної роботи в публікаціях

Результати досліджень і основні положення дисертації доповідалися та обговорювалися автором на міжнародних і галузевих науково-практичних конференціях, семінарах та конгресах: у Сумах, Дніпрі, Празі, Шеффільді, Тернополі, Харкові, Києві. Зміст і основні здобутки дисертаційної роботи відображені у достатній кількості наукових публікацій – 16-х, п'ять з яких у фахових виданнях, а також захищено трьома патентами України.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків

Наведені в дисертаційній роботі наукові положення та висновки є науково і практично обґрунтованими і достовірними, що підтверджено результатами впроваджень у вигляді патентів. Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій дисертаційної роботи підтверджується: коректністю постановки і вирішення задач; застосуванням сучасних методів аналізу – ДТА, ДТГ, високоточного вимірювального обладнання Quantulus 1220, методів математичної статистики та моделювання; проведенням експериментальних досліджень з використанням атестованих засобів; узгодженістю результатів теоретичних і експериментальних досліджень. Для узагальнення використано близько 500 власних аналітичних результатів.

Незважаючи на глибоку теоретичну обґрунтованість та практичну доведеність результатів досліджень, у процесі рецензування дисертаційної роботи Руденко І.М. виявлено **ряд недоліків**. Крім того, до окремих положень дисертації виникли **зауваження, побажання і рекомендації**:

1. Зміст роботи сформульований на зразок наукової монографії, тобто таким чином, що не зрозуміло де закінчується оглядова частина, а де починаються

результати власних досліджень. Так, назви другого розділу «Природні мінерали, накопичувачі тритію» та підрозділів у його складі, а також четвертого розділу «Динамічні водно-мінеральні системи», створюють ілюзію про оглядовий, компілятивний характер їх змісту, хоча насправді, значна частина цих розділів присвячена власним дослідженням автора. Якщо автор вирішив доповнювати та ілюструвати власні дослідження результатами попередніх робіт, виконаних іншими науковцями, бажано більш чітко наголошувати на власних експериментах та результатах, і з іншого боку, - якомога повніше супроводжувати посиланнями інформацію запозичену з інших джерел.

2. У Вступі зустрічаються нетрадиційні та не зовсім вдалі термінологічні словосполучення на кшталт «метаболізм води». Звичайно під терміном метаболізм прийнято розуміти обмін речовин та енергії *в живих організмах* і аж ніяк не у воді. Також незвично виглядають поняття: «коефіцієнти утримання та бар'єрності». Таким нововведеним показникам бажано надавати пояснення при першому згадуванні у тексті.

3. До другого пункту новизни не надано пояснень стосовно способу визначення коефіцієнту протій-третієвого фракціонування (α) та його розмірності. Якщо для автореферату це виправдано, то в дисертації можна було дати більш детальні пояснення.

Зауваження до розділу 1.

4. В таблиці 1.1 не вказано розмірність магнітного моменту.

5. Сторінка 29 – слід писати не «зони розгрузки» а «зони розвантаження».

Зауваження до розділу 3.

6. Виглядає сумнівним твердження автора про те, що на початкових стадіях процесу взаємодії глинистих мінералів із тритійованою водою відбувається «часткове розбавлення цієї води» за рахунок «поверхово адсорбованої вологи» (стор. 55). Згідно теорії вологоперенесення, гігроскопічно зв'язана волога в ґрунтах повітряно-сухого стану не приймає участі у процесах вологоперенесення а тим більше розбавлення. Для того, щоб ці процеси відбувались повинна з'явитись осмотично поглинена, капілярна та вільна волога. Очевидно, що автор пропонує термічну обробку до температури 105° С саме з метою видалення зв'язаної води,

яка займає частину активно сорбуючої поверхні. В тексті авторка також доводить, що поверхнева адсорбція шаруватими силікатами відіграє провідну роль в поглинанні тритію.

7. В таблиці 3.4 невірно пораховане значення «зменшення питомої активності тритію (%)» при застосуванні системи Ц-1: воно складає 41,75, а не 58,24%.

Зауваження до розділу 4.

8. Процеси адсорбції та ізотопного обміну, розглянуті в дисертаційній роботі, підлягають законам кінетики. Зокрема, це видно з низки рисунків (4.4, 4.7-4.9, 4.12-4.14, 4.17-4.20). Розглядаючи вищезазначені процеси авторці варто було б розрахувати та порівняти їхні кінетичні параметри, що надало б зробленим висновкам строгу доказовість з позицій фізичної хімії.

9. Адсорбцію та абсорбцію тритію різними мінералами варто було описати звичними для таких випадків ізотермами сорбції (Ленгмюра – для адсорбентів з мезопористою або крупно пористою структурою, ізотермою Фрейндліха або S -подібною ізотермою Брунауера та ін.), та порівняти їх між собою. Тобто, окрім достатньо широко представлених часових залежностей, бажано було б проаналізувати залежності: об'єм адсорбованої речовини V_s (см³/г) від дисперсності або активної пористості адсорбента; C_T (вміст адсорбата в адсорбенті після фільтрації, Бк/г) – $S_{\text{пит}}$ (питома поверхня адсорбента, мм²/г); сорбційна ємність композиту (або коефіцієнт розподілу) – відносний вміст тих чи інших хімічних компонентів (лужних катіонів) мінерального складу адсорбента тощо.

10. Виконана термічна підготовка мінералів до температури 105-110 °С дійсно дозволяє звільнити активні центри композитів від адсорбованої вологи. Це звичайна підготовка сорбенту до використання в лабораторних експериментах. Проте, розглядати різну сорбційну здатність мінералів та її покращання для практичного використання слід було з позицій геохімії та мінералогії, тобто шляхом порівняння ступеню термодеструкції їх кристалічної решітки після термоактивації за температури +660 °С. Як відомо, найбільше зростання структурних характеристик спостерігається у глауконіту, в той час як активність термічно оброблених вермікуліту та біотиту нижчі, що пов'язано з їхнім хімічним складом та особливостями кристалічної решітки. Термоактивовані композити

традиційно мають, за рівного об'єму, більшу сорбційну ємність і меншу вагу, що визначає пріоритетність їх використання з позицій подальшої утилізації.

11. Оскільки в роботі досліджувався не лише процес сорбції тритію мінеральними композитами, а і десорбції дистильованою водою, бажано було б продемонструвати ізотерми цих зворотних процесів у зв'язку із наявністю сорбційно-десорбційного гістерезису (переважно за рахунок капілярної конденсації в умовах нерівномірної шпаруватості).

12. Запроваджувати нові терміни «гідрогеофільтраційний потік» та «геоінфільтраційний потік» недоречно. Достатньо традиційних назв: «фільтраційний» та «інфільтраційний потік», в яких перше слово за визначенням пов'язано з властивостями пористого геологічного середовища (що характеризується коефіцієнтом фільтрації або вологоперенесення), а друге – з рідиною (водою), що крізь нього рухається, отже приставка «гідрогео...» непотрібна.

13. Автор невірно використала поняття «стратиграфічні особливості» (стор.134), описуючи при цьому особливості залягання та водопроникності порід. Натомість зовсім не згадується генезис та вік утворень.

14. При обговоренні умов використання «проникних реакційних бар'єрів» (ПРБ) зовсім не приділено уваги граничній сорбційній ємності матеріалів, термінам ефективної роботи цих бар'єрів та способам утилізації або регенерації забруднених композитів, що вичерпали свою сорбційну ємність.

Проте, незважаючи на виявлені неточності та недоліки, представлена на відзив дисертаційна робота **має вагомі здобутки**. У ній *вперше*, з використанням спеціалізованого устаткування, досліджено ізотопне фракціонування тритію та дейтерію в мінеральних композитах; емпірично обґрунтовано можливість застосування природних мінеральних глинисто-цеолітових композитів для вилучення тритію із розчинів у ядерній енергетиці та запропоновано конструктивні способи облаштування штучних геохімічних бар'єрів.

Структура роботи теж достатньо вдала: спочатку надано фізико-хімічну характеристику речовин-адсорбатів (тритію та дейтерію), далі детально розглянуто характеристики мінеральних сорбентів, в наступному, третьому розділі викладено

результати власних досліджень ізотопного фракціонування; в четвертому – проаналізовано динаміку процесів перерозподілу в системі адсорбент-адсорбат та запропоновано схеми практичного застосування реакційних бар'єрів.

Дисертаційна робота загалом заслуговує на позитивну оцінку. Вона є самостійним цілісним науково-практичним дослідженням в галузі ізотопної геохімії, і сприяє вирішенню важливої проблеми вибору засобів для іммобілізації тритію із водних розчинів на об'єктах використання та зберігання тритієвих відходів. Закінченості роботі надає розділ, в якому запропоновано схеми та умови застосування випробуваних мінеральних композитів у проникних реакційних бар'єрах. Руденко І.М. продемонструвала при цьому глибокі знання з геохімії, ядерної фізики, геології та мінералогії.

Дисертаційна робота Руденко І.М. відповідає паспорту спеціальності 04.00.02 – геохімія. Представлений в авторефераті перелік публікацій (19 назв) відповідає темі дисертаційної роботи. В авторефераті відображені основні положення дисертації.

Таким чином дисертаційна робота Руденко Ірини Михайлівни «Фракціонування важких ізотопів водню в системі «вода-мінерал»» відповідає вимогам ВАК України та «Порядку присудження наукових ступенів ...», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 7 березня 2007 року № 423 із доповненням внесеним постановою Кабінету міністрів від 11 листопада 2009 року № 1197, а її авторка заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата геологічних наук за спеціальністю 04.00.02 – геохімія.

Доктор геологічних наук, ст. наук. співробітник,
професор кафедри гідрогеології та
інженерної геології ННІ «Інститут геології»
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка



О.Л. Шевченко

Підпис доктора геол. наук Шевченка О.Л. засвідчую:
секретар вченої ради ННІ «Інститут геології»



О.В. Шабатура

Відсут. надійшов 24.10.2017р.
Ум секретар Студраг 1/1 Шабатура