«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор – начальник Управления научной политики и организации научных исследований МГУ имени М.В. Ломоносова, доктор физико-математических наук, профессор

Федянин Андрей Анатольевич

«7» ноября 2018 г.

Отзыв ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертацию Торопова Андрея Сергеевича «Формы нахождения техногенных радионуклидов в природных водах Семипалатинского испытательного полигона», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 - Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Актуальность диссертационной работы. Диссертация Торопова Андрея Сергеевича посвящена изучению форм нахождения техногенных радионуклидов и других элементов в природных водах радиационно-загрязненных территорий на примере Семипалатинского испытательного полигона (Казахстан) и оценке их влияния на интенсивность миграции радиоактивных элементов.

Техногенные радионуклиды, поступившие в окружающую среду после проведения ядерных испытаний, аварийных ситуаций глобального масштаба и функционирования предприятий ядерно-топливного цикла, стали одним из постоянных и необратимых компонентов биосферы. Понимание процессов миграции и распределения техногенных радионуклидов в объектах окружающей среды позволит корректно оценивать современное состояние загрязненности вод и горных пород радионуклидами, особенно трансурановыми и строить прогнозные сценарии. При этом формы нахождения радионуклидов определяют их геохимическую подвижность, скорость транспорта и биологическую опасность. Понимание механизмов переноса вещества и, в частности, техногенных радионуклидов, в воде с частицами коллоидной размерности является одной из важнейших задач современной гидрогеохимии, в которой еще многие вопросы остались открытыми. В работе Андрея Сергеевича в качестве объекта исследования выбран бывший Семипалатинский испытательный полигон

(СИП), имеющий ряд мест, на которых можно проводить исследования по миграции радионуклидов на реальных радиационно-опасных объектах, а сам СИП рассматривать как «природную лабораторию», где имеется возможность наблюдать поведение радионуклидов в различных ландшафтно-геохимических условиях.

В представленной работе с применением комплексного подхода проведен исчерпывающий анализ геохимических исследований форм нахождения широкого спектра элементов в природных водах СИП, имеющий несомненную научную ценность. Примененные подходы в работе и их осмысление позволили автору глубоко раскрыть проблему определения форм нахождения и обосновать необходимость комбинированного использования нескольких методов фракционирования, что бесспорно позволяет обозначить диссертацию Торопова А.С. как актуальную.

Структура диссертации и основное содержание. Рецензируемая работа лаконично изложена на 133 страницах, иллюстрирована 46 рисунками и содержит 11 таблиц. Список литературы представлен 277 источниками, в том числе 163 иностранными. Наличие ссылок на работы последних лет по теме диссертации показывает осведомленность соискателя о последних достижениях в этой области исследований. Диссертация оформлена согласно всем требованиям нормативно-методических документов.

Во введении автором раскрывается актуальность исследования, показана степень разработанности проблемы, приведен подробный обзор современных исследований по проблеме, обозначены цели и задачи диссертационной работы, представлены научная новизна и практическая значимость, обозначен личный вклад автора и апробация работы. Основное содержание диссертации разбито на 4 раздела. В первом разделе представлен краткий обзор литературы по изучению форм нахождения радионуклидов и ряда других элементов в природных водах, проанализированы данные по предыдущим исследованиям на СИП. Второй раздел содержит характеристику объекта исследования, снабжен картами отбора проб, схемами фракционирования. В разделе представлена детальная информация об использованных методах отбора проб, пробопоготовки, фракционирования форм нахождения и аналитических работах. В третьем разделе рассматриваются результаты определения форм нахождения техногенных радионуклидов и ряда элементов в водах в условиях модельных экспериментов. Четвертый раздел посвящен описанию результатов натурных экспериментов по фракционированию форм нахождения в водных объектах СИП методами поточного и каскадного фракционирования, характеристик коллоидных частиц, а также изучения изменения форм нахождения техногенных радионуклидов и ряда элементов по мере удаления от источника поступления на примере ручья Карабулак СИП. В

заключении автор обобщил основные научные результаты исследования, где сформулированы выводы по работе.

Научная новизна работы. Принципиально новым в исследовании Андрея Сергеевича Торопова было использование комбинации двух методов фракционирования – каскадного фильтрования с использованием набора килодальтонных мембран и разновидность гель-фильтрации, обозначенная как поточное фракционирование. Автором была убедительно доказана оправданность такого подхода, позволяющего выделять из воды частицы в диапазоне 4 порядков и корректно выделять растворенные, коллоидные и взвешенные формы радионуклидов и широкого спектра других элементов. Исследование такой степени детальности впервые проведено для такого уникального объекта как бывший СИП, являющийся одним из крупнейших ядерных полигонов мира. Автором раскрыты особенности перераспределения форм нахождения радиоактивных элементов в воде в зависимости от параметров химического состава воды, как в реальных объектах, так и на модельных растворах. К новизне результатов можно отнести и установление роли коллоидной формы нахождения в «дальнем переносе» радиоактивности на СИП. Хотелось бы отметить, что поставленные автором диссертации цель и задачи, соответствующие актуальности проблемы, позволили получить новую научную информацию, имеющую определенное значение для геохимической науки в целом и практики.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались автором на ряде престижных узкоспециализированных международных и всероссийских конференциях. По теме диссертации опубликовано 25 работ, в том числе 4 в журналах из перечня рекомендуемых ВАК научных изданий.

Личный вклад автора. При рецензировании диссертации не возникло сомнений в том, что автор сделал масштабную работу, лично проводил исследования в полевых условиях, выполнил трудоемкие аналитические работы (например, по определению изотопов $^{239+240}$Pu), чем показал глубокую личную заинтересованность в решении научной проблемой.

Значимость исследования для науки и практики. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации. Результаты исследований, представленные в диссертации, позволили продемонстрировать различия в соотношении форм нахождения радионуклидов и ряда элементов при определенных параметрах химического состава воды, что важно для обоснованного прогноза форм миграции при изменении геохимических условий природной среды. Полученные в рамках диссертационного исследования А.С. Торопова результаты имеют прикладное значение для комплексных исследований и оценки современного радиоэкологического статуса СИП и прилегающих территорий. Установленные закономерности распределения Li, Cr, Rb, Cs, Sr, Mo, и U, а в ряде случаев, также формы миграции Co, Ni, Eu и др. элементов в водных объектах СИП могут быть

информативными для оценки форм миграции трансурановых радионуклидов. Вопросы транспорта радиоактивных элементов имеют значимость для разработки мероприятий по снижению интенсивности их миграции и улучшения радиоэкологической обстановки в регионе, а также могут иметь прикладное значение при проектировании инженерных и геохимических барьеров для захоронения радиоактивных отходов. Результаты экспериментальных исследований могут быть полезны и для создания моделей миграции радиоактивных компонентов. Обоснованность позиции автора диссертационного исследования от том, что СИП может рассматриваться как полномасштабная модель поведения радиоактивных элементов, которую возможно применять расширенно в других исследованиях, также отражает значимость исследования в научном и прикладном аспектах.

Обоснование выносимых на защиту научных положений. В результате Тороповым А.С. сформулированы три защищаемых положения, которые обосновываются и доказываются в соответствующих разделах диссертации: первое – в 3 и 4 разделах работы, а второе и третье – в разделе 4 диссертации.

Первое защищаемое положение: *Моделирование физико-химических параметров воды (уровень pH, минерализация, содержание макрокомпонентов и растворенного органического вещества) подтвердило способность форм нахождения изменяться. Увеличение pH воды выше 7,5, повышение солесодержания выше 1 г/л способствуют существенному росту доли взвешенных форм трансурановых радионуклидов. ^{90}Sr практически не подвержен изменению форм нахождения. Достоверность влияния концентрации растворенного органического вещества в воде на характер распределения форм нахождения радионуклидов и ряда элементов подтверждена на модельных растворах и реальных водах.*

Полученные автором результаты четко демонстрируют влияние на формы нахождения ^{137}Cs, ^{241}Am и $^{239+240}Pu$ таких факторов как pH, солесодержание, концентрация органического вещества. Автором обсуждаются и закономерности распределения форм нахождения двенадцати других микроэлементов.

Первое защищаемое положение позволило показать «работоспособность» выбранных методов фракционирования форм нахождения радионуклидов для того, чтобы перейти к экспериментам с натурными объектами и установить закономерности распределения форм нахождения в зависимости от составов вод в контролируемых условиях. По мнению рецензентов, детализация приемов, использованных при выделении отдельных размерных фракций, могла быть более глубокой и подробной в части обоснования ее достаточности. В этом случае автор мог более обосновано, детально изучить молекулярно-массовое распределение частиц коллоидной размерности и доли радионуклидов, связанные с ними.

Второе защищаемое положение: *Сочетание методов каскадного и поточного фракционирования позволяет определять формы нахождения радионуклидов и ряда других элементов в природных водах с высокой точностью и воспроизводимостью. Радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr в водных объектах СИП преобладают во фракции <3 нм, $^{239+240}Pu$ – в коллоидах с размерами 3-450 нм. Такие элементы как U, Mo, Ni, Cu, тяжелые РЗЭ преимущественно находятся в форме коллоидов с размерами 1-2 нм. Li, Cr, Sr, Cd мигрируют во фракции <3 нм, V, As, Pb – с частицами размерами 3-7 нм, Be, Co, La – 7-100 нм. Для Fe, Mn, Zn, Zr, Ga, легких РЗЭ и Th ведущей формой нахождения являются коллоиды с размерами 100-450 нм, а также взвешенные частицы (>1000 нм).*

Материал этого положения основан на подробном изучении 10 водопунктов СИП, представленных водотоками и водоемами, где обсуждены механизмы формирования химического состава, влияние региональных факторов. Сам по себе химический состав природных вод имеет интерес по степени его влияния на интенсивность выноса радиоактивных элементов с водой. Автором выявлено, что для ^{90}Sr характерна растворенная форма нахождения, для $^{239+240}Pu$ свойственно нахождение в различных формах, с преобладанием коллоидных и растворенных, при этом соотношение форм нахождения зависит от специфики конкретного водного объекта. Формами нахождения ^{137}Cs в водных объектах СИП являются взвешенные вещества, коллоиды с размерами 100-450 нм, а также растворенные соединения. В исследовании фиксировался во взвешенном веществе даже такой радионуклид, как ^{241}Am с исключительно низким уровнем предела детектирования (до $n \cdot 10^{-3}$ Бк/л). Автором установлено, что такие элементы, как Co, Cu, Ni, Mo, группа тяжелых редкоземельных элементов, W и U преимущественно связаны с малыми коллоидами гуминовых соединений (1-2 нм), тогда как Fe, Zn, Ga, Y и легкие редкоземельные элементы преобладают во фракции 100-450 нм. Средняя группа редкоземельных элементов, а также Pb и Th распределялись в разных соотношениях между двумя условно выделенными фракциями крупных и мелких коллоидов.

По этому поводу уместно сделать автору замечание о физико-химической природе двух групп выделяемых им коллоидов, вслед за многочисленными публикациями, посвященными радионуклидам вод. Некорректное использование, и, часто, даже отождествление терминов «псевдо коллоид», заимствованное из западной литературы, с исторически и терминологически правильным и адекватным, «полуколлоид, семиколлоид» вносит заметную путаницу в систематику частиц коллоидной размерности. Этого не избежал и автор диссертации. Заметим, что в спорных случаях правильнее употреблять выражение «частицы коллоидной размерности». В большинстве случаев органическое вещество гуминовой природы, в силу его большой гидрофильности, термодинамической и кинетической устойчивости правильнее отнести к природным полимерам, образующим именно семиколлоиды, от истинно растворенных вплоть до ассоциатов, которые теряют свою седиментационную, но не агрегативную устойчивость. Иными словами, полуколлоиды / семиколлоиды – это высокодисперсные системы с частицами коллоидной размерности, которые в

одних условиях представляют собой истинные растворы, а в других выступают как золи. Важно, что такие системы термодинамически и кинетически вполне равновесны, занимают промежуточное положение между истинными растворами и коллоидными. Непрерывный переход из одного состояния в другое происходит именно при изменении концентрации, pH раствора, температуры, солености и типа вод (в чем подробно разобрался автор), но почти всегда обратимый в отличие от первого случая – случая истинных коллоидов первого типа.

Автору диссертации простительна эта терминологическая путаница, в мировой практике возникшая не по его вине, при искусственном выделении групп радио коллоидов неясного генезиса: адсорбционного либо седиментационного.

Третье защищаемое положение: *Среди изученных форм нахождения (взвешенные вещества, коллоиды различных размеров, растворенные соединения) наибольшую роль в транспортировке загрязняющих компонентов в природных водах СИП играют коллоиды. Фракция коллоидов <200 нм в ручье Карабулак СИП определяет наибольшую дальность миграции $^{239+240}Pu$ по сравнению с другими радионуклидами. Состав и степень стабильности коллоидных частиц оказывают влияние на формы нахождения элементов в исследованных водах.*

Данное защищаемое положение является развитием и завершением поставленных в исследовании задач, и также логически вытекает из второго. Каждая форма нахождения радионуклидов имеет свои определенные миграционные характеристики и радиоэкологическую значимость. В этом научном положении доказывается определяющая роль коллоидных систем при транспорте радионуклидов с водной средой. Важным моментом является оценка влияния параметров химического состава изученных природных вод СИП и установленная тенденция роста доли ассоциированного с коллоидами $^{239+240}Pu$ с повышением значения pH и степени минерализации, также четкая обратная зависимость от доли гидрокарбонат-ионов в воде. Корреляционных связей автор в работе не приводит, вероятно, из-за недостаточного массива сравниваемых данных. Однако, если бы такой анализ был осуществлен, автор работы сумел бы на объективной и легко интерпретируемой основе провести различие между коллоидами двух типов, а также и отнести доминирующие в природных водах семиколлоиды к вполне устойчивым формам переноса, что вполне и полностью соответствует практике и логике выделенных им двух типов коллоидных частиц. Автор диссертации проявил высокую профессиональную компетенцию как при интерпретации собственных экспериментальных данных, так и при анализе многочисленных данных и результатов, полученных с использованием весьма большого набора современных инструментальных методов.

В целом, материал диссертации и опубликованные работы автора всесторонне и полно отражают сформулированные им основные защищаемые положения. Все защищаемые положения можно считать доказанными,

подтвержденными фактическими данными. Поэтому научные результаты и выводы представляются обоснованными и достоверными.

В диссертации имеются недочеты по оформлению, стилистике, однако они не искажают восприятие информации и не влияют на общее положительное впечатление о работе.

Имеется ряд принципиальных вопросов и замечаний по диссертации:

1) Химический состав модельных растворов детально проанализирован, однако в работе, на наш взгляд, недостаточно внимания уделено оценке влияния состава полученных модельных растворов на формы нахождения радионуклидов.
2) В работе не сделан акцент на том, что корректная оценка распределения форм нахождения урана в водах СИП методом каскадного фракционирования при диапазоне 3 нм – 10 мкм невозможна ввиду его преобладающего нахождения во фракции 1-3 нм.
3) Местами в работе отмечаем преобладание описательного стиля изложения, но анализ полученных закономерностей сжат по объему, хотя и приводятся необходимые краткие сопоставления с другими исследованиями.
4) Рецензенты не уверены в том, что отнесение данных по каскадной фильтрации к коллоидным частицам размера, отвечающего размерам пор исходных номиналов фильтрующих мембран выполнено корректно, учитывая объемы фильтрантов в отдельных экспериментах.

Указанные замечания в значительной степени являются дискуссионными, и не снижают достоинств этой высокопрофессиональной диссертационной работы.

Заключение. Диссертация Андрея Сергеевича Торопова является завершённой научно-исследовательской работой, базирующейся на обширном экспериментальном материале, полученном самыми современными методами и оборудованием. Исследование выполнено на достаточном научном уровне. Представленная работа обладает высокой научной и теоретической значимостью, что подтверждается убедительными доказательствами защищаемых положений, широкой апробацией результатов на конференциях российского и международного уровня и публикацией материалов в рецензируемых журналах. Она вносит вклад в решение ряда научных проблем геохимии, связанных, прежде всего с особенностями миграции радиоактивных элементов в гидросфере и радиоэкологической роли их различных форм нахождения, а также итоги развития методов определения форм нахождения элементов в природных водах. Автореферат диссертации отражает содержание диссертации.

По своему объёму, теоретическому и практическому уровню, актуальности, новизне и значимости результатов диссертационная работа Торопова Андрея Сергеевича соответствует всем требованиям, перечисленным в пп. №№ 9-11 Постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 «О

порядке присуждения ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Составители отзыва:

Заведующий кафедрой геохимии геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», (119991, Москва, Ленинские горы, 1, (495) 939-10-00; info@rector.msu.ru; www.msu.ru),

доктор геолого-минералогических наук (25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых)

_ Борисов Михаил Васильевич

Заведующий лабораторией экспериментальной геохимии МГУ имени М.В. Ломоносова,

кандидат геолого-минералогических наук, Ю.В. Алехин

_ Алехин Юрий Викторович

Диссертация и отзыв рассмотрены, обсуждены и одобрены на заседании кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (протокол № 216 от 31 октября 2018 года).

Декан геологического факультета, академик РАН,

доктор геолого-минералогических наук, профессор

_ Д.Ю. Пущаровский

Подписи Алехина Ю.В., Борисова М.В., Пущаровского Д.Ю., заверяю

Зав. канцелярией М.Т. Вебер