

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание учёной степени доктора химических наук Сафонова Алексея Владимировича на тему «Биогеохимический *in situ* барьер в загрязнённых подземных водах на предприятиях ядерно-топливного цикла» по специальности 1.4.13 Радиохимия

**Актуальность темы.** Диссертация Алексея Владимировича Сафонова посвящена решению актуальной проблемы радиохимии, - глубокой переработки больших объёмов низкоактивных жидких радиоактивных отходов с последующим их депонированием в изолированные биогеохимическими барьерами водные горизонты на основе принципов *in situ* биоремедиации. Теоретические основы *in situ* биоремедиации применительно к водоносным горизонтам с относительно низким содержанием техногенных радионуклидов в настоящее время являются предметом интенсивных исследований. Проблемным является ограниченность научной систематизированной информации о сроках эксплуатации биогеохимических барьеров, оценка роли микробных процессов в коллоидном транспорте радионуклидов, влиянии добавок органических полисахаридов на поведение актиноидов и других радионуклидов в изолированных водных средах большого объёма.

**Цель диссертационной работы** состоит в разработке научных основ технологии создания искусственного биогеохимического барьера *in situ* для очистки подземных вод, характеризующихся их комплексным загрязнением радионуклидными компонентами радиоактивных отходов.

**Научная новизна** работы заключается в том, что диссертантом впервые в Российской Федерации проведено систематическое радиохимическое исследование возможности очистки природных слабоминерализованных вод от техногенных и природных радионуклидов в присутствии макроколичеств нитратов и сульфатов с использованием колоний специфических нитрат- и сульфат редуцирующих микробов и поддерживающего их жизнедеятельность органического субстрата. Выполнен комплексный радиохимический, микробиологический и геохимический мониторинг подземных вод верхних водоносных горизонтов в районе урановых

шламохранилищ ряда предприятий по переработке урановых и полиметаллических руд, - ОАО «ЧМЗ», ПАО «НЗХК», «ПО «ЭХЗ», хранилища радиоактивных отходов бассейна Б2 и хранилища Сублиматного завода АО «СХК». Показана возможность автономной очистки подземных вод с высоким уровнем аммонийного и нитратного загрязнения с участием анаммокс-бактерий за счёт использования отходов пищевого производства для их активации. Это позволило провести первые полевые исследования принципиальной возможности *in situ* биоремедиации подземных вод. Установлены основные био – и геохимические процессы формирования биогеохимического барьера таких загрязнителей, как восстановленные и окисленные формы N, S(VI), U, Pu, Np, Am, Tc, Sr. Автор показал роль полисахаридных биоплёнок микробного происхождения в формировании аутигенных минеральных фаз, получил оценку их стабильности при изменении геохимической обстановки. Большое значение для фундаментальной и прикладной радиохимии имеет новая информация о влиянии микробных процессов на коллоидный и псевдоколлоидный транспорт актиноидов.

**Научно-практическая значимость работы** заключается в том, что в ней установлен состав растворов, который при нагнетании в подземные воды, активизирует «аборигенную» микрофлору, что включает механизмы био-редокс фиксации радионуклидов в воде. По результатам проведённого исследования диссертант сформулировал временную последовательность основных этапов формирования биогеохимического барьера в зависимости от типа загрязнения, провёл подтверждающие полевые испытания. Автором предложены эффективные составы растворов органических субстратов на основе отходов пищевого производства, способствующие биоремедиации, и одновременно решая проблему утилизации. Важным практическим применением работы являются результаты полевых испытаний по очистке более 600 м<sup>3</sup> подземных вод (Акт о внедрении метода от АО «СХК»).

**Обоснованность и достоверность научных результатов.** В работе использована совокупность взаимно дополняющих друг друга современные методы физико-химического анализа, биохимического и генетического анализа отдельных твёрдых, жидких, многоклеточных и полимерных объектов исследования. В качестве главных автор применял фазовый и структурный анализ

образцов методами порошковой рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом, ИК-спектрометрии и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Элементный анализ растворов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, капиллярного электрофореза, атомно-абсорбционной спектрометрии. Анализ микробного разнообразия выполняли методом высокопроизводительного секвенирования переменных V3–V4 регионов гена 16S рРНК с помощью системы MiSeq (Illumina, США). Оценку биообрастания пород проводили с использованием МТТ теста и конфокальной сканирующей микроскопии, при анализе микробной активности жидких образцах и подсчёте численности микроорганизмов использовали стандартные культуральные методы с использованием оптической микроскопии, газовой хроматографии и капиллярного электрофореза. Оценку химического преобразования пород, образования аутигенных минеральных фаз проводили методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, ДСК/ДТГ, порошковой рентгеновской дифракцией, Рамановской спектроскопией, рентгенофлуоресцентной спектроскопией. Измерение суммарной альфа- и бета-активности водных проб выполняли по методикам выполнения измерений, разработанным ФГУП «ВИМС». Содержание радионуклидов в растворах измеряли методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии. Диссертант оценивал воспроизводимость экспериментальных данных, выполнял статистический анализ погрешностей с использованием стандартных математических методов (критерий Стьюдента и расчёт стандартного отклонения) по программам Microsoft Excel. Корреляционный анализ поведён в программе Past. В связи с этим, приведённые в диссертации результаты не вызывают сомнения в обоснованности, достоверности полученных данных и выводов.

**Структура диссертационной работа** Сафонова Алексея Владимировича включает введение, семь глав, заключение, список сокращений, список использованной литературы (443 наименования); она изложена на 307 страницах машинописного текста, содержит 98 таблиц и 113 рисунков. Содержание Автореферата соответствует содержанию диссертации.

Результаты диссертации опубликованы в **53** печатных работах, из них **37** в журналах, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus. Авторские права защищены 4 патентами РФ.

**Содержание диссертации.** **Введение** содержит обоснование актуальности выбранной темы работы, формулировку цель и задачи исследования, изложение защищаемые автором научные положения, формулировка её научной новизны и практической значимости.

**Первая глава** включает анализ литературных сведений по использованию промышленных методов *in situ* очистки водоносных горизонтов. Приведены литературные сведения о закономерностях миграции актинидов, технеция и других продуктов деления в подземных водоносных горизонтах. Также обсуждаются закономерности миграции актинидов, технеция и других продуктов деления в подземных водоносных горизонтах с низкой минерализацией. Описание объектов и методов исследования содержится **во второй главе**. **Третья глава** включает данные автора о химическом составе по макро- и микроэлементам – искусственным радионуклидам, редокс потенциале, рН более 200 проб воды, отобранной из различных горизонтов подземных вод, приуроченных к шламохранилищам и открытым хранилищам РАО семи крупных предприятий ЯТЦ. Автор сравнивает коллоидно-химический состав проб, отобранных в условиях относительно низкого (+50 мВ) и высокого (+120 мВ) редокс-потенциала. Установлено влияние глинистых минералов и оксигидратов железа на коэффициенты распределения  $U$  вмещающими породами. **Четвёртая глава** содержит оригинальные экспериментальные данные о микробиологических параметрах проб пластовой жидкости. Получены детальные характеристики относительного микробиологического состава сообществ микроорганизмов, присутствующих в пробах подземных вод. Они включают группы микроорганизмов AIR – аэробные органотрофные, DEN – денитрифицирующие, SR – сульфатвосстанавливающие, NIR1 – нитрифицирующие, окисляющие аммоний до нитрита, NIR2 – нитрифицирующие, окисляющие нитрит до нитрата, FeRed – железо восстанавливающие микроорганизмы. Большое внимание уделено денитрифицирующим и сульфатредуцирующим микроорганизмам, влиянию концентрации фосфата на их активность. Экспериментальные результаты по

определению скорости восстановления нитрат-ионов после введения в пробы воды, содержащие нитрат-редуцирующие микроорганизмы, органические восстановители, а также отходы разных пищевых производств **приводятся в пятой главе**. Диссертант анализирует результаты лабораторного эксперимента по удалению нитрат-, аммоний- и сульфат-ионов, фиксирует максимальное снижение концентрации нитрат-ионов при добавлении ацетата натрия и сахарозы (115 и 136,1 мг/л/сутки соответственно). Обнаружен эффект блокировки восстановления при высоких исходных концентрациях нитрат-иона и применении простых, быстро потребляемых субстратов. Автором выделена группа восстановителей (молочной сыворотки, сахара и ацетата натрия) показавших наилучший эффект для активации денитрифицирующих бактерий в присутствии фосфат-ионов. **Шестая глава** диссертации содержит оригинальные экспериментальные результаты полевых исследований *in situ* очистки воды водоносных горизонтов на территории ОАО «СХК» Б2 (2015 г.) и С3 (2018 г.), АО «ЭХЗ» (2019 г.), АО «ЧМЗ» (2020 г.). Автор установил положительное влияние на удаление нитрата из водоносных горизонтов концентрации в них введённых углеродных субстратов, площади биообрастания вмещающих воду пород, содержания в породах глины и железа, наличия высокого содержания бактерий рода *Pseudomonas*. Отрицательно влияли на удаление нитрата содержание аммония и водообмен в водной линзе. Скорость удаления сульфата значительно зависела от содержания железа и глинистой фракции в грунте, минералов типа монтмориллонита. Установлены биогеохимические признаки эффективности восстановительного удаления нитрата и сульфата редуцирующими бактериями в подземных водах. **Седьмая глава** содержит описание поведения радионуклидов в растворах подземного происхождения результате инициирования в них бактериальных редуцирующих процессов по результатам лабораторных и полевых экспериментов. Выявлены наиболее существенные факторы бактериальной активности, влияющие на эффективность иммобилизации радионуклидов. Запуск редокс-процессов с участием редуцирующих бактерий и субстрата в растворе ведут к значительному перераспределению содержания радионуклидов между твёрдой и жидкой фазами; поливалентные U, Np и Pu более чем на 90% переходят в осадок. Обнаружено осаждение 20-30% Sr и 76-84% Tc. Большой теоретический интерес представляют интерпретация автором результатов моделирования этих процессов

методами равновесной термодинамики с помощью программного кода PREEQC. Диссертантом показано, что если равновесными формами исходных элементов принять гидроксо-и сульфатные комплексы U(VI), Np(V), Pu (IV, V), Tc (VII), то в восстановительной обстановке образуются их низшие гидроксиды/оксиды, что согласуется с результатами лабораторных и натурных испытаний. Глава содержит новые сведения об эффекте сорбции радионуклидов урана, плутония, америция и технеция, и стронция продуктами биообрастания вмещающей породы водного горизонта. Автором выполнено изящное исследование вероятных механизмов взаимодействия пертехнетата (и его аналога перрената) с органическим веществом возникших биоплёнок, позволившее истолковать причины восстановления урана и технеция культурами клеток *Paenibacillus*, *Bacillus* и *Shewanella*, выделенными из материала биообрастания. В результате полевых экспериментов диссертантом в осадках и взвеси из скважины ЧМ-Н9 обнаружено образование ряда аутигенных минеральных фаз микробного происхождения, образовавшихся в результате процессов сульфатредукции. Представлены новые данные по коллоидному состоянию U, Np, Pu в пробах воды до и после образования биогеохимического барьера, на примере данных по скважине ЧМ-Н9. В восьмой главе дан обобщённый сценарий последовательности развития во времени процессов формирования *in situ* биогеохимического барьера в водоносных горизонтах с комплексным загрязнением. Диссертант обсуждает возможные варианты практического применения биохимической сорбционной очистки подземных водных растворов в условиях полной, или ограниченной замкнутости водной линзы.

**Результаты докторской диссертации.** Диссертацию отличает современный экспериментальный уровень выполненных физико-химических, радиохимических и биохимических экспериментов, в лабораторных условиях и экспедиционных исследованиях. Проведённые исследования имеют выраженный междисциплинарный характер, причём все составляющие диссертационной работы, радиохимическая, биохимическая, геохимическая не уступают друг другу по тщательности и глубине проработки, использовании современных измерительных инструментов, аргументации выводов. Автором получен большой объём новых оригинальных данных о физико-химических свойствах подземных

вод с содержанием нитратов и сульфатов, о составе и сорбционном поведении техногенных радионуклидов U, Np, Pu, Sr, Tc, Cs в подземных водах в условиях биохимической активации в них роста природных колоний нитрат- и сульфатредуцирующих бактерий. Диссертант установил основные черты механизмов формирования искусственного биогеохимического барьера за счёт развития процессов биовосстановления нитрат-, сульфат-ионов, создания восстановительной обстановки в зоне подземной водной линзы и вовлечения поливалентных ионов радионуклидов, прежде всего актиноидов, в редокс-процессы формирования труднорастворимых низших оксидов в форме коллоидов и в составе биополимерных покрытий на глинистых породах. Тщательно проанализированы геохимические последствия метаморфизации вмещающих пород водных горизонтов за счёт воздействия на них редокс-потенциала и комплексообразования с участием продуктов жизнедеятельности микробных колоний и раствора органического субстрата.

Результаты диссертации апробированы автором выступлениями на 28 Российских и международных научных конференциях. По теме диссертации опубликовано 53 печатные работы, из которых 37, – в журналах, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus. Авторские права защищены 4 патентами.

**Весьма существенным результатом диссертации** считаю совокупность экспериментальных данных и выводов, полученных автором из лабораторных и экспедиционных экспериментов, и характеризующих физико-химическое поведение микроэлементов - радионуклидов U, Np, Pu, Sr, Tc в водоносных горизонтах в результате инициирования биохимических восстановительных процессов в объёме и на стенках вмещающих пород, порошков минералов. Установленные формы состояния и сорбционное поведение ионных и коллоидных форм техногенных радионуклидов в присутствии контролируемого восстановительного биохимического воздействия микробных форм биоты в подземных водах представляет значимый вклад в фундаментальную и прикладную радиохимию актиноидов, в развитие новых методов переработки, дезактивации и долговременного хранения низкоактивных РАО при участии искусственных биогеохимических барьеров.

**Практическая составляющая** диссертационной работы состоит в получении оригинальных результатов, способствующих решению технологических проблем обращения с РАО путём организации искусственных биогеохимических барьеров в верхних водоносных горизонтах, в донных отложениях водоёмов с радионуклидным загрязнением, в водоносных горизонтах вблизи полигонов ТКО. Диссертантом предложены варианты инженерной реализации биотехнологии *in situ* искусственного биогеохимического барьера для гидрогеологических условий болот, воды глубинных водоносных горизонтов, донные отложения водоёмов-хранилищ РАО. Важным практическим результатом работы являются итоги полевых испытаний по очистке более 600 м<sup>3</sup> подземных вод (Акт о внедрении метода от АО «СХК»).

**Недостатком работы** является, на мой взгляд, является отсутствие в диссертации обсуждения вопросов масштаба возможного применения защищаемого им метода фиксации радионуклидов искусственным биогеохимическим барьером. По А.С. Перельману, геохимический барьер – это зона, в которой одна геохимическая обстановка сменяется другой [А.И. Перельман. Геохимия. М. Высшая школа. 1989. С.68]. Следовательно, биохимическая масса редуцирующих бактерий должна в стационарном состоянии быть не меньшей, чем химическая масса соединений азота и серы во всей геохимической зоне связанных водоносных горизонтов, приуроченных к области поверхностного хранения растворов НАО. Это предполагает высокие материальные затраты на организацию устойчивого сохранения искусственного биогеохимического барьера, которые на порядки превышают оценку автора. Вторым недостатком считаю то, что диссертант не учитывает особые физико-химические требования к параметрам среды, в которой необходимо поддерживать стационарную биохимическую редокс-реакцию. Именно, колонии микроорганизмов очень чувствительны к изменению температуры, химического состава водной среды.

Хочу высказать некоторые замечания к работе в целом.

**Замечания.** 1. В 5-й главе диссертации, посвящённой химическим результатам восстановления нитрат-ионов при действии питательных органических смесей, приводится подробный состав основных органических продуктов восстановления, но не всегда присутствуют данные по динамике изменения редокс-



потенциала и температуры, что уменьшает информативность полученных автором данных.

2. На стр. 208 диссертации автор, при обсуждении состава продуктов ультрафильтрационного отделения коллоидных частиц от раствора после бактериальной редукции, указывает, что «на фильтрах с размерами пор 100 нм ... на поверхности встречались оформленные частицы урана». В тексте диссертации есть в незначительном количестве и другие опечатки, пропуски (напр. с.113, 173, табл.12 автореферата и др.).


**Вопросы.** 1. Обсуждая условия образования крупных минеральных фаз, агрегированных в микробные полисахаридные биоплёнки, автор показывает накопление в них урана, тяжёлых металлов, редкоземельных элементов, таб.73 диссертации. Из таблицы (Б) видно, что концентрат содержит граммовые количества урана в пробе объёмом 100 мл. Каковы могут быть ядерно-физические последствия формирования плёнок с таким содержанием изотопно-обогащённого делящегося материала на фоне присутствия в воде таких радионуклидов, как  $^{239+240}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Am}$  (например, в воде водоёма Б-2 П/О Маяк)?

2. Какие колебания температуры могут являться приемлемыми для стабильного существования предлагаемого диссертантом биогеохимического барьера и каковы долговременные (1-5 лет) последствия в поведении радионуклидов и макроэлементов раствора подземных вод при геохимическом разрушении биоты в водном горизонте?

**Заключение.** Диссертация Сафонова Алексея Владимировича «Биогеохимический *in situ* барьер в загрязнённых подземных водах на предприятиях ядерно-топливного цикла» представляет собой актуальную законченную научно-квалификационную работу в области радиохимии. Изложенные в работе научные результаты показывают, что цель и задачи диссертационной работы выполнены полностью. Полученные диссертантом результаты в области радиохимического поведения ионных и коллоидных форм техногенных радионуклидов, в присутствии контролируемого восстановительного биохимического воздействия микробных форм биоты в подземных водах, приуроченных к открытым местам долговременного хранения низкоактивных РАО, представляет значимый вклад в решение проблем фундаментальной и прикладной

радиохимии, относящихся к паспорту специальности: 1.4.13. Радиохимия (химические науки) по направлению исследований п.9 - Формы существования и миграции радионуклидов в природных средах. Естественные и техногенные радионуклиды в биосфере. Определение радионуклидов в объектах окружающей среды. Радиоактивное загрязнение окружающей среды и возможности современной радиохимии в области мониторинга. Реабилитация территорий, загрязнённых радионуклидами». Диссертационная работа А.В. Сафонова имеет большую научно-практическую значимость, выполнена на современном научно-методическом уровне, соответствует требованиям, установленным Московским Государственным Университетом имени М.В. Ломоносова к докторским диссертациям. Содержание диссертации соответствует также критериям, определённым пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском Государственном Университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Её автор, Сафонов Алексей Владимирович заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия (химические науки).

Оппонент Поляков Евгений Валентинович

 20.08.2014