

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
**ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**
(ИГЕМ РАН)

119017, Москва, Старомонетный пер., 35, ИГЕМ РАН
Тел.: (007) (495) 951-45-79, факс (007) (495) 951-15-87 E-mail: director@igem.ru

[В Диссертационный совет Д 501.001.42 при
ФГБОУВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»]

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА Сергея Владимировича ЮДИНЦЕВА
на диссертационную работу Анны Юрьевны Романчук на тему: «Поведение и
физико-химические формы плутония в суспензиях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 »,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.14 – радиохимия

Диссертация А.Ю. Романчук – это хорошо оформленная, структурированная и продуманная работа, изложенная на 139 страницах и содержащая 100 рисунков и 16 таблиц. Она состоит из введения, обзора литературы, трёх экспериментальных глав, шести глав обсуждения результатов, заключения, списка цитируемой литературы из 131 наименований, а также Приложения с пятью дополнительными рисунками.

Актуальность такого исследования не вызывает сомнений – она определяется необходимостью понимания и количественного анализа особенностей миграции долгоживущих радионуклидов в геологической среде, в том числе в той ее части, где осуществляется жизнедеятельность человека – в биосфере. Для этого требуется достоверная информация об их формах нахождения в транспортирующей среде (подземных водах) и механизмах химических реакций, в которые они вступают, а также значения констант равновесия реакций. Основные процессы, определяющие геохимию радионуклидов, это: сорбция породами и почвами, комплексообразование в растворах, образование малорастворимых соединений и коллоидных частиц. Роль последнего процесса особенно значительна, поскольку поведение радионуклидов в

растворенной форме и в составе коллоидов существенно различается. В частности, именно захват актинидов такими частицами объясняет увеличение интенсивности их миграции в геологической среде.

Работа А.Ю. Романчук посвящена экспериментальному изучению сорбции ионов плутония оксидами Fe(III) и Ti(IV) и теоретическому осмыслению полученных данных. Выбор таких соединений в качестве коллоидных частиц – переносчиков актинидов не случаен, поскольку оксиды Fe(III) и Ti(IV) – это типичные продукты изменения горных пород в контакте с подземными водами. Исследование хорошо продумано и спланировано, в частности некоторые эксперименты продолжались по три и более года, а все исследование заняло около четырех лет. В этом, несомненно, есть заслуга, как диссертанта, так и ее научного руководителя. Хочется отметить, что не весь полученный экспериментальный материал и результаты его обработки в полной мере отражены в диссертации и автореферате. Так в работе представлены лишь некоторые данные по америцию и торию, которые, можно надеяться, будут в дальнейшем представлены в виде самостоятельных публикаций, расширяющих затронутую в работе проблему коллоидной миграции актинидов. Мы все их с нетерпением ждем. Теперь перейдем к оценке диссертации.

В литературном обзоре дана подробная характеристика современных данных о формах нахождения плутония в водных растворах. Этот раздел служит основой для формулировки автором задач собственного исследования.

В экспериментальной части описаны способы синтеза и диагностики частиц α -Fe₂O₃ и TiO₂, процедуры проведения опытов по сорбции плутония, использованные аналитические приемы исследования продуктов экспериментов. Особая сложность связана с наличием нескольких степеней окисления плутония в растворе, а также с крайне низкими его концентрациями – до 10⁻¹⁴ М. В совокупности эти методы позволили решить заявленные задачи, они также являются надежным обоснованием достоверности полученных результатов. Удачным приемом теоретического анализа полученных экспериментальных данных служит метод, основанный на линейной связи свободных энергий реакций сорбции актинидов на поверхности твердых частиц и их гидролиза в водных растворах. В результате удалось подтвердить надежность значений уже известных констант равновесия сорбционных реакций и рассчитать значения тех констант, которые не удалось определить экспериментально.

На основе выявленной линейной корреляции значений констант гидролиза и констант сорбции разработана термодинамическая модель поведения плутония в различных степенях окисления в суспензиях α -Fe₂O₃ (гематит) и TiO₂ (анатаз) с учётом хемосорбции, реакций окисления – восстановления и образования PuO_{2+x}. Впервые построены диаграммы Пурбе для частиц плутония в суспензиях гематита и анатаза и обоснован вывод о заметном увеличении поля устойчивости Pu(IV) в их присутствии.

Очень важно, что любому экспериментальному результату автором ищется наиболее логичное объяснение и, при необходимости, проводятся дополнительные исследования для его проверки. Единственным гипотетическим моментом осталось предположение о наличии примеси двухвалентного железа в гематите в количестве менее 0.5%, что и вызывает хемосорбцию на нем плутония в виде частиц диоксида. Сорбция плутония анатазом, в отличие от гематита, обусловлена фотокатализом.

Научные положения и выводы обоснованы полученными данными. Все они являются новыми, их достоверность определяется широким набором аналитических методов исследований и адекватными процедурами компьютерного моделирования.

Немногочисленные замечания к автореферату и диссертации приведены ниже:

По автореферату:

Стр. 1: «минералы – оксиды Si», это не совсем верно, более правильное название – силикаты (кроме кварца), чувствуется незавершенность раздела «актуальность»;

Стр. 3: как следует из текста диссертации (стр. 57) в образце TiO_2 кроме анатаза имеется также до 10% брукита, но в автореферате указание на это отсутствует;

Стр. 10: как эксперименты по выщелачиванию плутония в хлорной кислоте при $pH = 1.3$ позволяют понять особенности его поведения в окружающей среде? (слишком разные параметры);

Стр. 10, 13: нет объяснения, чем различаются образец 1 (рис. 7) и образец 3 (рис. 11);

Стр. 11: не читаются обозначения на рис. 9 автореферата и 4.1 диссертации (стр. 40);

Стр. 16, подпись к рис. 16 в автореферате, а также стр. 106 диссертации, рис. 12.4: не указано, что пунктирные линии на диаграмме отвечают области устойчивости воды. В связи с этим как можно понять наличие полей водо- и гидроксил-содержащих частиц в растворе и твердых фаз на рис. 16А и 16Б в автореферате, а также 12.4Б и 12.4Г в диссертации, например $PuO_2(OH)_2$ $PuO_2(OH)_2 \cdot x H_2O_{кр}$ вне области устойчивости воды?

По диссертации:

Стр. 63: непонятна фраза «катионы La(III) является относительно жесткой кислотой»;

Стр. 82, 86 и 87: в таблице 10.1 время контакта с раствором для образца 1 равно 7 месяцев, а на рис. 10.17 и 10.18 – оно указано как 6 месяцев;

Стр. 96, подпись к рис. 11.3: сравнивая этот рисунок с изображением образца 3 на рис. 8.7 (стр. 58), можно видеть, что это не сам образец в виде частиц сферической формы диаметром 1 мм, а очень мелкие наноразмерные чешуйки с его поверхности;

Стр. 110, подпись к рис. 12.7 (а также рис. 12.10, 12.12): что такое заштрихованная область – если это возможный диапазон значений, то как он рассчитывался?

Стр. 122: то, что названо «Заключение» таковым не является, это «Выводы», как они и объявлены в автореферате. Жанр «Заключение» требует развернутого изложения;

Тексты диссертации и автореферата полностью соответствуют друг другу, они изложены понятным и четким научным языком, хорошо оформлены, в том числе за счет использования цветных иллюстраций, практически не содержат грамматических ошибок. Результаты опубликованы в 7 статьях, 6 из которых – в журналах из перечня ВАК, причем 5 из них – в зарубежных изданиях с высокими импакт факторами.

Работа А.Ю. Романчук отвечает всем требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Это высокопрофессиональное научное исследование, в котором получены новые данные о формах нахождения плутония в водных растворах и обоснована высокая устойчивость коллоидных частиц, в которых он находится в виде диоксида. Результаты работы имеют существенное значение для повышения экологической безопасности ядерной энергетики, их необходимо учитывать при разработке оптимальных способов обращения с отработанными высокорadioактивными материалами, содержащими актиниды. Это одна из лучших квалификационных работ, с которыми мне приходилось иметь дело.

С учетом вышесказанного Анна Юрьевна Романчук заслуживает присвоения ученой степени кандидат химических наук по специальности “радиохимия”. Желаю ей дальнейших успехов и научных достижений в данной области. В частности, было бы интересно исследовать влияние органических кислот, находящихся в подземных водах, на поведение плутония и возможность образования коллоидных частиц с их участием. Важно также рассмотреть влияние образования коллоидов на скорость и масштабы миграции актинидов из мест поверхностного радиоактивного загрязнения и участков глубинного захоронения отработанных ядерных материалов. В последнем случае гидрогеохимические параметры будут отличаться от тех, что задавались в работе для моделирования приповерхностных явлений в аэробной обстановке. Этим вопросам, хочется верить, будут посвящены будущие исследования А.Ю. Романчук.

Заведующий лабораторией Радиогеологии и радиогеоэкологии Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук (ИГЕМ РАН)
член-корреспондент РАН

 Юдинцев Сергей Владимирович

20 января 2015 года

119017 Москва, ИГЕМ РАН, Старомонетный пер., 35. Тел. 8 495 9535562, syud@igem.ru

