

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО



«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ
АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА» (АО «ВНИИНМ»)

123060, Москва, а/я 369, АО «ВНИИНМ»; Телеграф: 123060, Москва, «ПЕРЕКАТ»; Телетайп: 111674, Москва, «ДИВО»; Телефон: 8 (499) 190-4994.
Факс: 8 (499) 196-4168, 8 (495) 742-5721. <http://www.bochvar.ru>. E-mail: post@bochvar.ru
ОКПО 07625329, ОГРН 5087746697198, ИНН/КПП 7734598490/773401001

09.02.2015 № 26/200/392

На № 1691/104-03 от 19.12.2014

[о направлении отзыва ведущей организации]

Ученому секретарю
диссертационного совета
Д 501.001.42

Северину А.В.

МГУ имени М.В.Ломоносова
119991, г. Москва,
Ленинские горы, 1, стр. 10

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
АО «ВНИИНМ»
доктор технических наук
В.Б. Иванов

« » 2015 г.



**Отзыв ведущей организации на диссертационную работу
Романчук Анны Юрьевны
«Поведение и физико-химические формы плутония в суспензиях
 α -Fe₂O₃ и TiO₂»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.14 «Радиохимия»**

Диссертация Романчук Анны Юрьевны на тему «Поведение и физико-химические формы плутония в суспензиях α -Fe₂O₃ и TiO₂» посвящена изучению поведения и установлению физико-химических форм плутония в суспензиях некоторых геологических минералов, а именно гематита и анатаза.

Диссипация долгоживущих изотопов актинидов в окружающей среде, вызванная различными причинами ранее, а также потенциально возможная в будущем,

требует знаний о состоянии радионуклидов, их взаимодействии с компонентами геосферы, динамике миграции, а так же о целом ряде других факторов, определяющих их поведение. Из перечисленного следует, что тема диссертационной работы А.Ю. Романчук бесспорно **актуальна** и тесно связана с такими отраслями науки и технологии, как экология, вывод из эксплуатации объектов ядерного топливного цикла и реабилитация загрязненных территорий.

Научная новизна исследования достаточно значительна. В диссертационной работе определены константы равновесия наблюдаемых процессов сорбции плутония на поверхности частиц гематита и анатаза, установлены как общие, так и отличительные свойства указанных минералов в качестве сорбентов (в частности – фотокаталитические свойства у TiO_2). Установлена зависимость физико-химических форм сорбированного плутония от его концентрации в водной фазе. Построены диаграмме преимущественных форм плутония в зависимости от редокс-потенциала системы и величины pH водной фазы (диаграммы Пурбс) в присутствии исследуемых минералов. Научная новизна выполненного исследования, полученных результатов, а так же сделанных выводов и рекомендаций, дополнительно подтверждена результатами спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES и EXAFS) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Все выдвинутые на защиту положения научно обоснованы.

Практическая значимость рассматриваемой диссертации для науки и производства состоит, прежде всего, в использовании результатов работы при создании моделей долгосрочного поведения плутония в местах его реального или потенциально возможного нахождения в объектах окружающей среды.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания экспериментальной части, результатов экспериментов и их обсуждения, заключения, списка литературы (131 цитируемый источник). Материал диссертации изложен на 139 страницах печатного текста, содержит 100 рисунков и 16 таблиц.

Обзор литературы состоит из 4 глав, где подробно описаны сорбционные реакции ионов актинидов на поверхности минералов, включая окислительно-восстановительные реакции Pu(III,IV,V,VI). Кроме того, проанализированы доступ-

ные данные о физико-химических формах плутония в различных объектах окружающей среды.

В трех главах экспериментальной части описаны методы синтеза и диагностики частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 , методика проведения сорбционных экспериментов, методика проведения XANES (околокраевая структура спектроскопии рентгеновского поглощения), EXAFS (спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения) и ПЭМВР, позволяющих произвести определение физико-химических форм плутония на поверхности твёрдой фазы, методика синтеза истинных коллоидных частиц плутония, а также используемое программное обеспечение для термодинамического моделирования.

В **первой главе** по результатам работы приведена характеристика синтезированных образцов исследуемых минералов. Широкий спектр использованных физико-химических методов анализа убедительно доказывает достоверность полученных данных.

Во **второй главе** изучены закономерности процессов сорбции актинидов на поверхности различных минералов, в частности коллоидных частицах гематита и анатаза. Определены константы равновесия сорбционных реакций актинидов на исследуемых минералах, которые вместе с литературными данными легли в основу линейных соотношений свободных энергий (ЛССЭ) между реакциями сорбции и гидролиза катионов. Обоснована необходимость учета протекания окислительно-восстановительных реакций плутония при моделировании его сорбции.

Третья глава посвящена сорбции Pu(IV,V,VI) на поверхности гематита. Экспериментально установлено, что сорбция Pu(IV,V,VI) на поверхности гематита сопровождается окислительно-восстановительными реакциями. Экспериментально показано, что в отсутствие гематита Pu(V) проявляет высокую кинетическую стабильность, на основании чего сделано предположение, что его окислительно-восстановительное поведение и физико-химические формы в суспензии гематита определяются процессами на границе раздела водный раствор – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На основании данных по определению влияния фотокаталитических свойств гематита на восстановление плутония, которые показали отсутствие такого влияния при малых

концентрациях плутония, сделано предположение, что в данном случае восстановление определяется наличием следовых количеств Fe(II).

С использованием независимых методов EXAFS и ПЭМВР показали, что при сорбции Pu(V,VI) на α -Fe₂O₃ при концентрации 10⁻⁶ моль/л происходит образование наночастиц состава PuO_{2+x}·nH₂O.

С использованием численного описания кинетики выщелачивания плутония с поверхности гематита обработаны экспериментальные данные по выщелачиванию плутония при нано- и микромолярных концентрациях. Показано, что константа скорости выщелачивания уменьшается с увеличением времени контакта гематита и раствора плутония при установлении сорбционного равновесия, что также может быть объяснено медленным старением частиц PuO_{2+x}·nH₂O, приводящим к увеличению степени их кристалличности.

Сорбции Pu(V,VI) на поверхности анатаза посвящена **четвертая глава** результатов работы. Аналогично гематиту показано, что на поверхности минерала протекают окислительно-восстановительные реакции, приводящие к стабилизации Pu(IV) на поверхности твёрдой фазы, что независимо подтверждено результатами выщелачивания плутония с поверхности частиц с последующей жидкостной экстракцией, характером зависимости сорбции от pH, медленной кинетикой сорбции и результатами XANES (при микромолярной концентрации плутония). Однако, в отличие от гематита, при сорбции Pu(V,VI) на TiO₂ взаимодействие Pu-Ti более выражено, а взаимодействие Pu-Pu менее выражено (по данным EXAFS спектров исследуемых образцов), что свидетельствует о том, что распределение наночастиц со структурой PuO_{2+x}·nH₂O на поверхности анатаза более равномерное, чем на поверхности гематита.

Исследование кинетики сорбции Pu(V,VI) на поверхности TiO₂ при разной освещенности позволили сделать вывод об отсутствии эффекта старения частиц PuO_{2+x}·nH₂O на поверхности TiO₂, что также отличает анатаз от гематита.

В **пятой главе** было проведено термодинамическое моделирование поведения плутония в суспензиях α -Fe₂O₃ и TiO₂. Используя аналогию между реакциями взаимодействия катионов с гидроксильными группами на поверхности минералов и их комплексообразованием в растворе, построены диаграммы Пурбе для плутония при

разных концентрациях плутония (10^{-14} и 10^{-6} моль/л) в суспензиях гематита и анатаза и показано, что при учёте сорбционных реакций значительно увеличивается область стабильности Pu(IV).

Шестая глава посвящена изучению морфологии и поведения в водных растворах истинных коллоидных частиц PuO_{2+x} . Для установления влияния условий образования наночастиц на их свойства синтезированы истинные коллоидные частицы диоксида плутония методом гидролиза Pu(IV) при различных значениях pH. Показано, что частицы, полученные при pH 6, 9, и 11, имеют схожую морфологию и присутствуют в виде агрегатов, состоящих из наночастиц размером 1-3 нм.

При исследовании кинетики растворения истинных коллоидных частиц PuO_{2+x} , в условиях, аналогичным условиям выщелачивания плутония с поверхности гематита и анатаза (pH 1,3, HClO_4) обнаружено, что наночастицы PuO_{2+x} характеризуются крайне медленной кинетикой растворения: подвижное равновесие в системе не достигается даже после 100 суток. Кинетики растворимости наночастиц PuO_{2+x} не различаются между собой. Кинетики растворения частиц PuO_{2+x} и кинетики выщелачивания плутония с поверхности частиц гематита и анатаза имеют схожий вид, что подтверждает близкие свойства частиц PuO_{2+x} , образовавшихся на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 в результате сорбции Pu(V,VI), и истинных наночастиц PuO_{2+x} .

Достоверность результатов диссертации Романчук Анны Юрьевны подтверждается большим объемом работ, основные результаты которых изложены в 7 статьях, в том числе авторитетных изданиях, как *Radiochimica Acta*, *Applied Geochemistry* и *Geochimica Cosmochimica Acta*. Материалы диссертации доложены на 10 научных конференциях, в том числе на 4 международных.

Диссертация и автореферат написаны хорошим языком. Обращает внимание корректность изложения «небесспорных» положений, в частности в вопросе поиска электрона, необходимого для фиксации плутония (IV) на исследованных сорбентах.

Автореферат в полной мере отражает цели, задачи, основные положения диссертации, полностью соответствует ей по содержанию и выводам.

Результаты и выводы диссертационной работы следует использовать, как было отмечено выше, при создании моделей долгосрочного поведения плутония в объектах окружающей среды, причем в первую очередь в объектах, за которыми за-

труднены прямое наблюдение и контроль.

О замечаниях по работе. При написании работы не удалось избежать ошибок и опечаток (например, стр. 78, 100), да и вряд ли ПО «Маяк» несет ответственность за присутствие плутония в донных отложениях Оби и, тем более, Енисея (стр. 42). Однако это не существенно. Существенных замечаний, способных повлиять на общую и, безусловно, положительную оценку диссертационной работы – нет.

Диссертация А.Ю. Романчук на тему «Поведение и физико-химические формы плутония в суспензиях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 », представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – «Радиохимия», является по своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных результатов завершённым научным исследованием и соответствует требованиям п.9 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ (№ 842, от 24 сентября 2013 г.), предъявленным к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автор работы, Романчук Анна Юрьевна, достойна присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – «Радиохимия».

Отзыв на диссертацию заслушан и одобрен «06» февраля 2015 г. на заседании тематической секции НТС АО «ВНИИНМ» по направлению «Обращение с ОЯТ и РАО, вывод из эксплуатации ЯРОО», Протокол № 9.

Председатель секции НТС,
Заместитель генерального директора,
доктор химических наук, с.н.с.



Шадрин Андрей Юрьевич

Ученый секретарь НТС отделения,
Начальник отдела,
кандидат химических наук, доцент



Шмидт Ольга Витальевна

Главный научный сотрудник
доктор технических наук, с.н.с.



Волк Владимир Иванович

123060, Москва, ул. Рогова, 5а,
а/я 369, тел. (499) 190-24-25
e-mail: VIVolk@bochvar.ru