

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Романчук Анны Юрьевны на тему «Поведение и физико-химические формы плутония в суспензиях α -Fe₂O₃ и TiO₂», диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14- радиохимия.

Установление закономерностей поведения и определение физико-химических форм состояния микроколичеств плутония в различных степенях окисления, из сорбционное поведение в суспензиях α -Fe₂O₃ и TiO₂ является составной частью фундаментальной проблемы реакционной способности микроэлемента в макро- и микрогетерогенных системах, решаемой средствами радиохимии и физической химии. Диссертанткой, Анной Юрьевной Романчук **поставлена цель** - установление закономерностей поведения и определение физико-химических форм плутония в различных степенях окисления в суспензиях α -Fe₂O₃ и TiO₂ в широком диапазоне концентраций плутония. Углубление представлений о физикохимии плутония в гетерогенных водных растворах, о механизмах установления сорбционных равновесий при участии этого элемента, является **актуальной задачей радиохимии** как в фундаментальном, так и в прикладном отношении, поскольку раскрывает химию плутония и даёт возможность прогнозировать технологическое и геохимическое поведение плутония в ядерно-топливном цикле.

Экспериментальной основой рецензируемой диссертационной работы являются систематизированные автором литературные данные о физикохимии сорбционного поведения микроколичеств актинидов в водных растворах, и три группы результатов, полученных для водных суспензий α -Fe₂O₃ (гематит) и TiO₂ (анатаз) в диапазоне концентраций $10^{-14} < [Pu] < 10^{-6}$ моль/л:

- результаты экспериментального исследования кинетических факторов сорбции и выщелачивания ионов Pu(IV, V, VI);

- результаты определения форм разновалентного плутония в адсорбционном состоянии физическими методами XANES-, EXAFS-спектроскопии и методами просвечивающей электронной микроскопическими;

- результаты термодинамического моделирование взаимодействия плутония и других актинидов с частицами α -Fe₂O₃ и TiO₂ в форме диаграмм Пурбэ.

Структура диссертации. Диссертация Анны Юрьевны Романчук состоит из введения, 4 глав обзора литературы, 3-х глав экспериментальной части и 6 глав, содержащих полученные результаты и их обсуждение. В работе имеется заключение, список литературных источников и приложения.

В разделе **литературного обзора (главы 1-5)** автором диссертации рассмотрены литературные сведения, характеризующие методы описания сорбционных равновесий с участием микроэлементов – ионов актинидов применительно к взаимодействию с ионитами и минеральными фазами; проанализированы современные сведения о состоянии ионных и коллоидных форм Pu(III,IV,V, VI), редокс-реакциях сопровождающих их сорбцию твёрдой фазой, сведения о формах переноса плутония в водных геохимических системах.

Экспериментальная часть (**главы 5-6**) содержит подробное описание методов синтеза с участием сорбентов – оксидов железа (гематит Fe₂O₃) и титана (анатаз-рулит TiO₂), использованных в работе, методики проведения сорбционных экспериментов (сорбция-выщелачивание Pu), контроля валентного состояния ионов плутония экстракционными методами, спектральные методы рентгеновского поглощения при определении электронного состояния микроколичеств ионов плутония в продуктах сорбции (XANES, EXAFS,

сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия с энергодисперсионным локальным анализом состава поверхности), термодинамические программы определения сорбционных параметров, построения диаграмм Пурбе.

Экспериментальные результаты работы изложены в *главах 7 – 11, 13*. Результаты термодинамического моделирования сорбционных и редокс-равновесий изложены в *главе 12*.

Достоверность и обоснованность работы. В диссертационной работе Анны Юрьевны Романчук использованы современные методы физического, физико-химического анализа и термодинамического моделирования сорбционных и гетерогенных редокс-равновесий. Полученные экспериментальные результаты статистически обоснованы, согласованы с помощью правила линейных соотношений свободных энергий между собой и с табулированными данными термодинамических величин, и не вызывают сомнений в их достоверности.

Научная новизна. Сделанные на большом экспериментальном материале выводы о протекании при сорбции микроколичеств Pu(IV, V, VI) гематитом и анатазом редокс-процессов с формированием на поверхности сорбентов термодинамически стабильного оксида Pu(IV) обоснованы независимыми экспериментальными данными по рентгеновской спектроскопии расширенной тонкой структуры поглощения EXAFS и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Эти выводы являются новым фундаментальным научным результатом.

Столь же существенным по новизне и научной значимости представляется вывод о возможности формирования микроколичествами плутония твердого раствора $\text{PuO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности сорбентов.

Практическая значимость диссертационной работы несомненна, поскольку установленные в ней закономерности позволяют использовать полученные экспериментальные данные и результаты моделирования в технологиях переработки и хранения РАО, для проведения долгосрочных прогнозов по миграции следовых количеств плутония в геохимических системах при нештатных ситуациях на предприятиях ядерного комплекса.

Все сформулированные цели и задачи работы диссертанткой выполнены, это отражено в выводах по работе.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Достоинства. К достоинствам исследования я отношу весьма большой объем полученного лично автором оригинального экспериментального материала по химии сорбционных процессов с участием микроколичеств сложного по химическому поведению элемента плутония. Подкупает научная смелость диссертантки в постановке цели и задач работы, успешное достижение которых было обеспечено применением взаимно дополняющих друг друга физических, радиохимических и термодинамических методов исследования. Такой разносторонний подход позволил Анне Юрьевне Романчук получить ряд новых научных результатов в области фундаментальной радиохимии, который зафиксирован в **выводах к работе**. Достоинством работы является также традиционный для российской радиохимической школы широкий научный кругозор автора, успешное использование ею багажа отечественной радиохимии и зарубежного опыта в радиохимии и смежных науках.

Недостатки. Существенных недостатков в работе нет. Я бы отметил увлечение автора готовыми термодинамическими схемами при обобщении полученных результатов. Весьма полезные для оценки равновесных состояний в сложных сорбционных системах, современные компьютерные программы, например, FITEQL (computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, Ore Corvallis, Dept. of Chemistry, Oregon State University) применимы в установленных границах, когда частицы сорбента не меняют своей удельной поверхности, формы, размеров, растворимости, структуры и заряда двойного слоя, других независимых переменных твердой фазы процессе сорбции. Такие ограничения выполнимы только в определенном интервале составов

раствора. Поэтому, при построении диаграмм поверхностного комплексообразования с участием неорганических оксигидратов желательнее оговаривать границы устойчивости

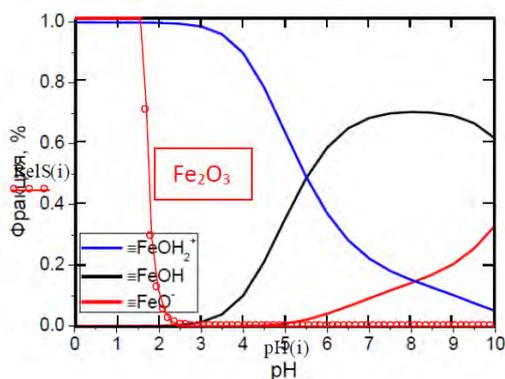


Рисунок. Рисунок 8.5 диссертации – распределение протонированных и депротонированных форм на поверхности гематита в зависимости от pH ($I = 0,1 \text{ M NaClO}_4$). Линия с точками - изотерма растворимости гематита (расчёт) при $[Fe_2O_3]=1.7 \text{ мМоль/л}$, 23 С.

рассматриваемой системы в поле составов. Например, на рис. 8.5 диссертации приведено рассчитанное распределение протонированных и депротонированных форм на поверхности гематита в зависимости от pH (см. рисунок). Учёт растворимости гематита для выбранных автором условий расчёта, $[Fe_2O_3]=1.7 \text{ мМоль/л}$, по реакции $Fe_2O_3(G) + 1.5 H_2O = Fe^{3+} + 3OH^-$ $pK=43.9$ показывает, что в диапазоне $1.8 < pH < 2.1$ масса гематита в растворе уменьшается с 5 до 95% от исходной вследствие его растворения. Это лишает смысла область протонированных форм при $pH < 1.5$.

Научные положения, выносимые на защиту в диссертационной работе Романчук А.Ю. отражены в опубликованных с её участием 17 работах. Всего по теме диссертации опубликовано 7 статей, 6 из них - в изданиях, рекомендованных ВАК, 10 тезисов докладов. Основные результаты работы доложены

на научных конференциях и хорошо известны научной общественности.

Замечания:

1 – раздел с постановкой цели и задач исследования расположен перед главой, в которой обобщаются литературные данные по проблеме диссертации, что нарушает логику изложения.

2 – в раздел 5.3 диссертации, где обсуждается определение фотокаталитической активности осадков гематита и анатаза, диссертантка указывает на фотокаталитическое (окислительное) разложение красителя, что не согласуется с её последующим предположением о влиянии видимого света на восстановление плутония до Pu(IV) при больших концентрациях (раздел 10.1, стр.77).

3 – диссертантка приводит значения концентрации сорбентов в своеобразных единицах «м²/л», не соответствующих известным системам единиц измерения.

Вопросы:

1 – на рис. 10.10 диссертации приведена кинетическая кривая сорбции Pu(V,VI) гематитом и результат обработки кинетической зависимости для наномолярной концентрации плутония в растворе. Как автор объясняет причины замедления и затем вновь возрастания скорости сорбции в закрытой системе с микрокомпонентом. Известно, что для линейных механизмов сорбции микрокомпонента по независимым маршрутам согласно кинетической теории возможны только две особые точки – начального неустойчивого состояния и конечного устойчивого состояния. Не связывает ли автор наблюдаемого явления с протекающим параллельно сорбции растворением сорбента (гематита), полимеризацией гидроксо-комплексов плутония на поверхности?

2 – на стр. 65 диссертации автор обсуждает сорбцию Am(III) на поверхности TiO₂ в терминах изотермы Лэнгмюра. Если эта изотерма описывает данные по сорбции, это означает что сорбционная поверхность TiO₂ является моноэнергетической. О концентрации каких «сильных» сорбционных центров на поверхности идёт речь?

Высказанные замечания и вопросы носят уточняющий характер, не умаляют общей положительной оценки диссертационной работы Анны Юрьевны Романчук.

Работа Романчук А.Ю. хорошо оформлена, написана литературным языком, легко читается и носит целостный характер законченного исследования.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в институтах физико-химического и геохимического профиля, и университетах, имеющих кафедры радиохимической направленности, в научных организациях и лабораториях Росатома.

По своему объёму, актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Анны Юрьевны Романчук соответствует специальности 02.00.14 – Радиохимия и отвечает требованиям п.7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 30.01.2002 № 74 (постановление Правительства Российской Федерации от 20 июня 2011 г. № 475), как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития химии актинидов. Автор работы – Анна Юрьевна Романчук заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14- Радиохимия.

Официальный оппонент,
зам. директора ИХТТ УрО РАН
по научной работе, д.х.н.
Почтовый адрес: 620990, Екатеринбург
ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН
телефон: 8(343)3744814
адрес электронной почты: polyakov@ihim.uran.ru

Е.В. Поляков

Подпись Е.В. Полякова заверяю
Учёный секретарь ИХТТ УрО РАН, д.х.н.



Т.А. Денисова