

УТВЕРЖДАЮ:

Зам. Директора ГЕОХИ РАН



Колотов В.П.

«10» декабря 2018 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Диссертация **«Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидролитическая и радиационная устойчивость»** выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

В период подготовки диссертации **Данилов Сергей Сергеевич** являлся аспирантом лаборатории радиохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

В 2014 г. С.С. Данилов окончил с Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова «МГУ» по направлению подготовки «Химия».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2018 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Данилов С.С. пришёл на работу в ГЕОХИ РАН в 2014 г. и по настоящее время соискатель является младшим научным сотрудником лаборатории радиохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Научный руководитель:

доктор химических наук Стефановский Сергей Владимирович является профессором, зав. лабораторией радиоэкологических и радиационных проблем

в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

Кандидат химических наук Винокуров Сергей Евгеньевич является ведущим научным сотрудником, зав. лаборатории радиохимии в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

(Выписка из протокола расширенного семинара лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов от 03 декабря 2018 г.)

Присутствовали 21 человек: ак. РАН Мясоедов Б.Ф., чл.-корр., д.х.н. Колотов В.П., д.х.н. Хамизов Р.Х., д.ф.-м.н. Дементьев В.А., д.х.н. Куляко Ю.М., к.х.н. Петров В.Г. (МГУ им. М.В. Ломоносова), д.х.н. Очкин А.В. (РХТУ им. Д.И. Менделеева), д.х.н. Стефановский С.В. (ИФХЭ РАН), к.х.н. Стефановская О.И. (ИФХЭ РАН), к.х.н. Маликов Д.А., к.х.н. Никонов М.В., к.х.н. Захарченко Е.А., к.х.н. Яковлев Р.Ю., асп. Куликова С.А., асп. Родионова А.А., Савельев Б.В., Трофимов Т.И. и другие сотрудники ГЕОХИ РАН.

Председатель: член-корр., д.х.н. Колотов В.П.

Слушали: доклад Данилова С.С. по диссертационной работе на тему: «Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидролитическая и радиационная устойчивость», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14- радиохимия и 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Краткое содержание доклада:

В диссертации поставлена следующая цель: исследование натрий-алюмо-железо-фосфатной стекломатрицы, содержащей редкоземельные и актинидные элементы. Конкретные задачи исследования были следующими:

- выбор оптимального состава стекломатрицы, обладающей высокой кристаллизационной, гидролитической и радиационной устойчивостью;
- изучение влияния редкоземельных элементов на структуру и свойства стекломатрицы оптимального состава;
- исследование поведения урана при иммобилизации в стекломатрицу;
- оценка эффективности иммобилизации весовых количеств трансурановых элементов (Np, Pu, Am) в стекломатрицу;

В докладе приведено решение поставленных целей и задач. Для выбора оптимального состава стекломатрицы изучено влияние железа на фазовый состав стекла. Показано, что закалённые и отожжённые образцы с эквимольным

содержанием оксидов железа и алюминия являются рентгеноаморфными. Установлено, что данные образцы имеют вид характерный стеклообразному и образованы пиро- и ортофосфатными группами, связанными с тетраэдрами  $AlO_4$  и октаэдрами  $FeO_6$ . Показано что облучение ускоренными электронами с энергией 8 МэВ до поглощенной дозы 1 МГр не приводит к заметным изменениям в строении анионного мотива стёкол. Получены данные о гидролитической устойчивости стекломатрицы и установлено, что скорость выщелачивания Na, как наиболее выщелачиваемого компонента стекла и похожего по химическим свойствам на поведения  $^{137}Cs$ , составляет не более  $10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>·сут, что соответствует нормативным требованиям. Таким образом в результате выполненных исследований выбран оптимальный состав стекла обладающий высокой кристаллизационной, радиационной и гидролитической устойчивостью.

При изучении влияния редкоземельных элементов на структуру и свойства оптимального состава установлено, что включение редкоземельных элементов (РЗЭ) не приводит к кристаллизации закалённых стёкол, а при отжиге стёкол происходит частичная кристаллизация, с выделением фаз смешенного ортофосфата натрия железа и ортофосфата РЗЭ, в образцах с легкими РЗЭ (La...Gd) – фазы со структурой монацита, в образцах с тяжёлыми РЗЭ (Tb...Lu) и иттрием – со структурой ксенотима. Установлено, что вне зависимости от степени окисления элемента в составе ведёного оксида, редкоземельные элементы в стекле стабилизируются в состоянии окисления III. Установлено, что включение РЗЭ не влияет на выщелачивание структурообразующих элементов из закалённых стёкол и находится, на уровне  $10^{-6} - 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>·сут, как и для стёкол базового состава.

При исследовании поведения урана при иммобилизации в стекломатрицу, установлено, что закалённые стёкла, содержащие до 50 масс. %  $UO_2$ , рентгеноаморфные. Однако, при отжиге стекла, содержащего 50 масс. %  $UO_3$ , выделяется фаза, близкая по рентгеновским данным к ортофосфату алюминия-уранила что указывает на достигнутый предел растворимости урана. Показано уран присутствует в синтезированных образцах в основном как U(VI) и U(V), образуя по мере увеличения его концентрации собственную полианионную структуру, что в результате приводит к снижению выщелачивания урана. Установлено, что на поверхности приготовленных образцов нептуний находится преимущественно в формах Np(IV) и Np(V), при их соотношении 4:1. Плутоний присутствует как Pu(IV) и Pu(III) в соотношении 3:2. Установленные значения скорости выщелачивания актинидов значительно ниже нормативных требований для алюмофосфатных стёкол.

После доклада Данилова С.С. были заданы следующие вопросы:

*Очкин А.В.*

1. Зачем вводили такое количество урана в стекломатрицу и как это связано с реальными отходами?

2. Насколько сильно состав стекла влияет на его устойчивость к выщелачиванию?

*Хамизов Р.Х.*

1. Что приводит к увеличению кристаллизационной устойчивости при эквимольном замещении оксидов алюминия и железа? Какая образуется структура?

2. Кристаллизация является длительным процессом, как можно говорить об ее присутствии или отсутствии в наших условиях?

*Дементьев В.А.*

Как может исследование поведения урана, а именно состояние окисления, помочь решению проблемы хранения ВАО?

*Петров В.Г.*

1. Отличается ли степень окисления элементов на поверхности и в объеме образца? Есть ли разница и почему?

2. Как производилось моделирование при анализе рентгеноабсорбционных спектров? Чем обосновано такое низкое координационное число?

*Колотов В.П.*

1. Существуют ли модели или прогнозы об устойчивости матрицы при длительном хранении ВАО?

2. Какие фазы вы хотите получить: кристаллические или аморфные??

3. Как проецировать радиационную устойчивость в реальных остеклованных ВАО с полученными данными облучения электронами?

При обсуждении работы выступили:

д.х.н. Очкин А.В. (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (рецензент, рецензия прилагается)

Рецензент отметил, что диссертация С.С. Данилова направлена на решение проблемы обращения с радиоактивными отходами. Актуальность работы определяется необходимостью обеспечения возможности отверждения новых, ранее не перерабатывавшихся видов отходов от реализации новых подходов и в том числе накопленных отходов оборонной программы СССР.

В рамках работы выполнен значительный объем разноплановых исследований. Интересны и значимы результаты по изучению состояния окисления урана и трансураниевых элементов в образцах стекла, что в значительной мере может влиять на скорости выщелачивания компонентов матрицы. Важным результатом диссертационной работы, отнести выбранный оптимальный состав матрицы обладающий высокой кристаллизационной, гидrolитической и радиационной устойчивостью.

К работе имеется ряд замечаний, изложенных в отзыве.

Оценивая представленный материал в целом, рецензент констатирует, что данные по выщелачиванию америция важны и система с эквимольным содержанием оксидов алюминия и железа вызывает большой интерес. В работе

применены различные методы анализа и по результатам работы можно сказать, что исследования проводили со всех сторон. Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают ценности работы, которая может быть представлена к защите на диссертационном совете Д.002.109.01.

к.х.н. Петров В.Г. (МГУ им. М.В. Ломоносова) (рецензент, рецензия прилагается)

Рецензент отметил, что работа посвящена созданию устойчив матриц для иммобилизации высокоактивных отходов с высоким содержанием железа, которое постоянно присутствует в отходах. Актуальность работы определяется необходимостью перевода в отвержденные формы ранее не перерабатывавшихся видов отходов.

Одной из наиболее важных решённых задач является изучение поведение Рu и Np в весовых количествах в стекломатрице, что позволит прогнозировать поведение трансурановых элементов на весь период хранения отходов.

К работе имеется ряд замечаний, изложенных в отзыве.

Оценивая представленный материал в целом, рецензент констатирует, что автором работы выполнен комплекс систематических исследований по подбору состава стекла, а так же осуществлён синтез стёкол с существенным количеством трансурановых элементов и указанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертации и не влияют на общую положительную оценку представленной работы.

По своей актуальности, уровню поставленных и решенных задач, объёму и качеству экспериментальных данных, новизне и значимости полученных научных результатов работа Данилова С.С. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. После незначительной доработки диссертация может быть представлена к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14- радиохимия и 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

д.х.н. Стефановский С.В. (ИФХЭ РАН) (научный руководитель) – отметил, что Данилов С.С. выполнил большой объем экспериментальной работы и использовал различные физико-химические методы анализа, в том числе спектрометрические, микроскопические, а также основанные на рентгеновском и синхротронном излучении.

к.х.н. Винокуров С.Е. (ГЕОХИ РАН) (научный руководитель) – дополнил, что Данилов С.С. является участником различных программ, грантов и научно исследовательских работ. И на данный момент Данилов С.С. подготовленный специалист, умеющий самостоятельно ставить и решать серьезные научные задачи.

Академик РАН Мясоедов Б.Ф. – отметил, что работа бесспорно интересна, она полностью отвечает тематике диссертационного совета. Рекомендовал конкретнее сформулировать цели и сделать упор на изменения свойств матрицы, а

не на поведении отдельных компонентов. После учета замечаний диссертацию можно представлять к защите на ученом совете.

Чл.-корр., д.х.н. Колотов В.П. – высказал мнение, что работа является актуальной и интересной. И указал на ряд тем, таких как кристаллизационная устойчивость и прогнозирование, которые следует более широко осветить. Рекомендует данную работу к защите с учетом доработки на основании состоявшегося обсуждения.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Заключение: диссертационная работа Данилова С.С. «Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная гидролитическая и радиационная устойчивость» может быть представлена к защите на диссертационном совете Д.002.109.01 в ГЕОХИ РАН.

Постановили:

1. Диссертационная работа Данилова С.С. «Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная гидролитическая и радиационная устойчивость» соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14-радиохимия и 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям. Данная работа посвящена развитию атомной энергетики, а именно решению проблем радиоактивных отходов и созданию матрицы для иммобилизации высокоактивных отходов. Содержание работы соответствует специальности 02.00.14 – радиохимия 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Актуальность темы: Одним из факторов, влияющих на перспективы дальнейшего развития ядерной энергетики, является проблема обращения с радиоактивными отходами, образующимися при переработке отработавшего ядерного топлива. Наиболее опасными являются высокоактивные отходы, содержащие продукты деления ядерного топлива, прежде всего редкоземельные элементы, активированные продукты коррозии материалов оборудования, не извлечённые компоненты топлива, а также долгоживущие высокотоксичные трансурановые элементы.

В России единственной, доведенной к настоящему времени до стадии промышленного применения технологий иммобилизации высокоактивных отходов является остекловывание с использованием алюмофосфатного стекла. При этом остаётся актуальным вопрос обеспечения возможности отверждения новых, ранее не перерабатывавшихся видов отходов, состав которых может значительно различаться, в том числе накопленных при реализации оборонной программы СССР. Такие отходы содержат повышенные концентрации железа. Кроме того,

ранее в ГЕОХИ РАН созданы научные основы технологии переработки отработавшего ядерного топлива в слабокислых растворах нитрата железа, поэтому содержание железа в полученных в результате возможной реализации этой технологии высокоактивных отходов также будет высоким.

Таким образом, актуальность настоящего исследования заключается в необходимости определения влияния железа на алюмофосфатную стекломатрицу, в том числе выяснение условий формирования фаз и последующего стеклообразования в процессе высокотемпературной переработки и локализации элементов высокоактивных отходов, прежде всего редкоземельных элементов и актинидов, в структуре стекла и кристаллических фазах стеклокристаллических матриц, а также определение скоростей выщелачивания компонентов.

Научная новизна: Впервые установлено, что эквимольное замещение алюминия на железо в составе алюмофосфатного стекла позволяет повысить кристаллизационную и гидролитическую устойчивость стекла.

Выбран оптимальный состав матрицы, обладающий высокой гидролитической устойчивостью, устойчивостью к кристаллизации и облучению электронами до дозы  $10^6$  Гр.

Показано, что присутствие до 9,1 масс.% РЗЭ не ухудшает кристаллизационной и гидролитической устойчивости закалённых стёкол выбранного оптимального состава.

Систематически изучены фундаментальные аспекты поведения урана в выбранной стекломатрице, в том числе показано, что предел растворимости оксида урана в стекле не менее 42,9 масс.% оксидов урана, а также обнаружено присутствие урана в стекломатрице в нескольких состояниях окисления.

Установлено, что в стекле Np находится в форме Np(V), а Pu - в форме Pu(IV) и Pu(III). Это обуславливает более высокие значения скорости выщелачивания Np в сравнении с Pu, при этом сохраняя соответствие нормативным требованиям для плутония.

Практическая значимость работы: Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы на радиохимических предприятиях России, прежде всего на ПО «Маяк», для выбора оптимальных форм отвержденных высокоактивных отходов, технологии их иммобилизации и прогнозирования степени надежности иммобилизации трансураниевых элементов, их состояния и поведения в отвержденных отходах.

Личный вклад автора. Автор лично принимал активное участие в планировании, проведении экспериментов, обработке полученных результатов, анализе и обобщении полученных данных и формулировании выводов, обсуждении результатов исследований, в написании статей.

Вклад соавторов печатных работ

д.х.н. Стефановский С.В. (ИФХЭ РАН), к.х.н. Винокуров С.В. (ГЕОХИ РАН), ак. РАН Мясоедов Б.Ф. (ГЕОХИ РАН) – постановка проблемы и научное руководство, обсуждение результатов исследований;

чл.-корр., д.х.н. Калмыков С.Н. (ГЕОХИ РАН), д.ф.-м.н. Тетерин А.Ю. (МГУ им. М.В. Ломоносова), к.ф.-м.н. Маслаков К.И. (МГУ им. М.В. Ломоносова) – участие в экспериментах по изучению состояния элементов в стекломатрице методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

к.х.н. Стефановская О.И. (ИФХЭ РАН), Кадыко М.И. (ИФХЭ РАН), Жилкина А. В. (ГЕОХИ РАН) – участие в синтезе и определении состава образцов стекла.

Полученные экспериментальные результаты и выводы в полном объеме опубликованы в 10 статьях, из них 8 статей входят в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК (WoS, Scopus), и 8 тезисах докладов конференций. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пп. 9-11, 13-14 "Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в ред. Постановления № 335 от 21 апреля 2016 г.)

2. Рекомендовать диссертационную работу Данилова С.С. *«Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная гидролитическая и радиационная устойчивость»* соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14-радиохимия и 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов к защите на диссертационном совете Д 002.109.01 в ГЕОХИ РАН.

3. Рекомендовать в качестве оппонентов:

д.х.н. Очкина Александра Васильевича (профессора кафедры химии высоких энергий и радиозологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева))

к.х.н. Петрова Владимира Геннадиевича (доцента кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ им. М.В. Ломоносова)).

к.ф.-м.н. Кашеева Владимира Александровича (директор отделения АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара»( АО «ВНИИНМ»))

4. Рекомендовать в качестве ведущей организации:

Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк» (ФГУП «ПО «Маяк», г. Озёрск).

Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат» (ФГУП «ГХК», г. Железногорск).

Результаты голосования: «за» - 21 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 4 от 03.12.2018 г.

Председатель семинара,

чл.-корр., д.х.н.

Владимир Пантелеймонович Колотов

Секретарь семинара,

к.х.н.

Елена Александровна Захарченко



## Рецензия

на диссертацию Данилова Сергея Сергеевича  
«Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидролитическая и радиационная устойчивость», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14- радиохимия и 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертационная работа Данилова Сергея Сергеевича направлена на решение проблемы обращения с радиоактивными отходами. Актуальность работы определяется необходимостью обеспечения возможности отверждения новых, ранее не перерабатывавшихся видов отходов от реализации новых подходов, таких как растворение топлива в слабокислых растворах железа, и в том числе накопленных отходов оборонной программы СССР. Известно, что такие отходы будут содержать большое количество переходных металлов, в частности железо. В этой связи изучение влияния железа на алюмофосфатную матрицу и поведение компонентов ВАО в полученных матрицах необходимо для надежной иммобилизации ВАО.

Научная новизна работы сформулирована следующим образом:

«Впервые установлено, что эквимольное замещения алюминия на железо в составе натрий-алюмо-фосфатного (НАФ) стекла позволяет повысить кристаллизационную и гидролитическую устойчивость стёкол.

Выбран оптимальный состав матрицы, обладающий высокой гидролитической устойчивостью, устойчивостью к кристаллизации и облучению электронами до дозы  $10^6$  Гр.

Установлено, что в стекле Np находится в форме Np(V), а Pu - в форме Pu(IV) и Pu(III). Это обуславливает более высокие значения скорости выщелачивания Np в сравнении с Pu, при этом сохраняя соответствие нормативным требованиям, как для плутония, так и для нептуния».

Полученные данные представляют значительный интерес при разработке методики переработки радиоактивных отходов средней и высокой активности.

В то же по работе можно сделать следующие замечания:

1. «Полученные экспериментальные результаты являются необходимыми на радиохимических предприятиях России» - неверная постановка вопроса о значимости. Она исключает проблему конкуренции: как будто все уже решено.

2. С. 41. «Для избегания снижения качества стекломатрицы в результате её девитрификации, особое внимание следует обратить на изучение поведения матрицы в условиях имитирующих условия длительного геологического захоронения, прежде всего исследования влияния температуры и радиационного облучения». – Неудачный оборот!

3. С. 87. «Введение оксидов РЗЭ также не оказывает существенного влияния на структуру анионного мотива образцов стекла, однако при этом снижая степень полимеризации структурной сетки, на что указывает

вырождение полос антисимметричных валентных колебаний мостиковых связей Р-О-Р и групп  $\text{PO}_3$ .» Непонятен смысл выражения.

4. С. 109. «В полученных стеклах уран демонстрирует сложное кристаллохимическое поведение, находясь в нескольких состояниях окисления, образование смеси  $\text{U(V)}$  и  $\text{U(IV)}$ , по крайней мере частично, связано с восстановительным действием  $\text{Fe(II)}$ . При низких концентрациях урана, даже при введении его в виде  $\text{UO}_2$ , часть его окисляется от  $\text{U(IV)}$  до высоковалентных форм, независимо от присутствия в стеклах железа, определяющей является роль реакций с кислородом воздуха». Желательно конкретизировать термин – «высоковалентные формы». Непонятно, что имеется в виду.

5. Список литературы составлен не по ГОСТу.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Данилова Сергея Сергеевича на тему «Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидролитическая и радиационная устойчивость», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14- радиохимия и 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов, может быть рекомендована к защите.

Профессор, д.х.н.

Очкин Александр Васильевич

Российский химико-технологический  
Университет им. Д.И. Менделеева  
Кафедра химии высоких энергий и  
радиоэкологии  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

телефон +7-495-4964557  
e-майл: ochin@rctu.ru

Подпись проф. Очкина



## ОТЗЫВ

на диссертацию Данилова Сергея Сергеевича

«Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидролитическая и радиационная устойчивость», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14- радиохимия и 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертационная работа Данилова Сергея Сергеевича посвящена решению проблем радиоактивных отходов, а именно созданию устойчив матриц для иммобилизации высокоактивных отходов с высоким содержанием железа. Решение проблемы радиоактивных отходов подразумевает создание технологий безопасного для окружающей среды хранения отверждённых отходов, которые не подвергались бы выщелачиванию в условия захоронения. Актуальность работы определяется необходимостью перевода в отвержденные формы ранее не перерабатывавшихся видов отходов оборонной программы СССР и технологии переработки топлива в слабокислых растворах нитрата железа, созданной в ГЕОХИ РАН. Такие отходы содержат большое количество переходных металлов, в частности, железа. В этой связи изучение влияния железа на поведение компонентов высокоактивных отходов в полученных матрицах необходимо для создания надежных материалов для иммобилизации ВАО.

Работа Данилова Сергея является логичной и грамотно оформленной. Текст включает введение, критический обзор литературы (глава 1), методическую часть (глава 2), описания полученных результатов и их обсуждение (главы 3-5), выводы и список литературы.

В обзоре литературы дана характеристика радиоактивных отходов, матриц для их иммобилизации, подробно рассмотрены остеклованные формы ВАО и их преимущества перед другими типами матриц для окончательного захоронения. Представлены механизмы взаимодействия отверждённых форм радиоактивных отходов с растворами, а также описано воздействие ионизирующего излучения, которое может в значительной мере менять свойства полученных матриц.

В методической (экспериментальной) части описаны методики синтеза образцов стёкол и проведения экспериментов по исследованию фазового состава, структуры анионного мотива, степени окисления элементов, радиационной и гидролитической устойчивости полученных образцов.

В результате обширных исследований автором выбран оптимальный состав матрицы, обладающий высокой кристаллизационной, гидролитической и радиационной устойчивостью. Изучено влияние редкоземельных элементов на свойства матрицы, как основных компонентов ВАО. Одной из наиболее важных решённых задач является изучение поведения Pu и Np в весовых количествах в стекломатрице. Впервые получены результаты по изучению состояния окисления трансурановых элементов в образцах стекла, что позволит прогнозировать поведение трансурановых элементов на весь период хранения отходов.

Несмотря на несомненные достоинства работы, существует ряд **замечаний и вопросов:**

- 1) В чём заключаются возможные недостатки выбранного состава матрицы?

2) Как отличается поведение элементов на поверхности и внутри матрицы, есть ли различия в их степени окисления?

3) В своей работе автор использовал оксиды РЗЭ в разных степенях окисления, в частности,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{EuO}$ ,  $\text{TbO}_2$ . Как были синтезированы эти оксиды? Как была доказана их структура и химический состав?

4) На рис. 3.4 и 3.6 представлено разложение спектра на отдельные пики. Как было проведено данное разложение? Были ли фиксированы положения пиков? Анализировалась ли ширина пиков? Можно ли из такого анализа сделать какие-либо выводы?

5) Автор исследует воздействие ионизирующего излучения до величины поглощенной дозы 1 МГр. За какой период хранения стекла может быть достигнута такая доза?

6) В тексте есть ряд орфографических, грамматических и стилистических ошибок.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Диссертационная работа Данилова С.С. «Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидролитическая и радиационная устойчивость» отвечает паспортам специальностей 02.00.14 – радиохимия и 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям, установленным п. 9 "Положения о порядке присуждения учёных степеней" (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), и может быть представлена к защите по специальностям «02.00.14 – радиохимия» и «05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Петров Владимир Геннадиевич  
кандидат химических наук  
доцент, зав. лабораторией  
кафедра радиохимии химического факультета МГУ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»  
химический факультет МГУ  
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 3  
vladimir.g.petrov@gmail.com  
+7-916-322-1713

