

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ван Цайлунь «Распространение ионов щелочных и щелочноземельных элементов через природный и облученный слоистые минералы», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.4.9 Ядерные энергетические установки, топливный цикл, радиационная безопасность.

### Актуальность диссертационной темы

С развитием атомной промышленности, широким распространением атомной энергетики и популярностью приборов ядерной медицины актуальной становится задача утилизации радиоактивных отходов (РАО) и приборов, содержащих радионуклиды. В связи с этим актуальность выбранной автором диссертационной темы не вызывает сомнений. Низкая проницаемость и высокая емкость катионного обмена глин обуславливают целесообразность захоронения в них РАО. Для гарантирования безопасности захоронения РАО с учетом времени защитного действия барьера безопасности захоронения РАО необходимо понимание основных факторов, влияющих на защитные свойства глин.

### Содержание диссертации

Диссертация, содержащая одну обзорную и 4 оригинальных главы, изложена на 159 страницах машинописного текста; она включает материалы 7 научных статей в рецензируемых журналах.

**Во введении** обоснована актуальность исследований, сформулированы задачи и положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен обзор научных статей, связанных с моделированием и экспериментальными исследованиями глинистых минералов.

**Во второй главе** представлены результаты моделирования потенциального рельефа для диффузии катионов  $Li^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$  между пакетами иллита.

**В третьей главе** приведены результаты моделирования диффузии катионов между пакетами вермикулита при низкой гидратации и различных температурах, характерных для условий захоронения РАО в геологических слоях. Из результатов моделирования видно, что температура оказывает большее влияние на молекулы воды, чем на катионы.

**В четвертой главе** рассматривается взаимное влияние на диффузию межпакетных катионов в их смеси. Результаты квантово-химического моделирования показывают, что катионы щелочноземельных металлов с меньшими радиусами предпочтительно образуют внешнесферные комплексы, что приводит к более сильной связи с базальной поверхностью межпакетных катионов с большими радиусами. Например, ионы  $Ba^{2+}$  при одинаковой концентрации меньше связаны с молекулами воды, чем ионы  $Sr^{2+}$ . Частичная замена  $Ca^{2+}$  на ионы  $Ba^{2+}$  приводит к повышению диффузии  $Ca^{2+}$  между пакетами.

**В пятой главе** приведены результаты ускоренных испытаний по изменению барьерных свойств при радиационном разрушении. На основе резуль-



татов моделирования и экспериментальных исследований радиационно-поврежденных глин, спрогнозирована степень безопасности пункта захоронения РАО на территории СХК.

### **Научная новизна**

Результаты диссертационного исследования представляют несомненную научную ценность. Например, по результатам моделирования выявлены зависимости физико-химических свойств глин от условий окружающей среды (температура, давление). О новизне результатов диссертационных исследований свидетельствуют публикации результатов в журналах SCI.

Новым подходом к решению задачи изучения энергетического барьера для диффузии катионов между пакетами безводного иллита, определения коэффициента диффузии катионов в высокотемпературном состоянии глинистых минералов с низкой гидратацией, а также межпакетной диффузии широкого спектра катионов для понимания условий миграции катионов радионуклидов является моделирование. Моделирование позволило выделить наиболее важные составляющие процесса диффузии катионов в иллите.

Впервые получены экспериментальные данные о влиянии радиации на адсорбцию и диффузию катионов в смешанных глинах, которые необходимо учитывать при геологическом захоронении РАО.

Научные результаты, полученные Ван Цайлунь, будут способствовать дальнейшим исследованиям в области захоронения радиоактивных отходов с использованием глин.

### **Достоверность результатов, обоснованность научных положений и выводов**

Достоверность научных положений и выводов обеспечивается корректным использованием сертифицированных современных средств измерений, апробированных экспериментальных методик, применением известных и валидированных методов моделирования и вычислений, многократным повторением экспериментов.

Обоснованность научных положений и результатов исследований по теме диссертации обеспечивается согласованностью экспериментальных данных, предложенных феноменологических и математических моделей, научных выводов с результатами других авторов по теме диссертации.

Результаты исследований в диссертации Ван Цайлунь получили теоретическое подтверждение, разработанная технология апробирована на практике, выводы обоснованы.

### **Практическая ценность**

Результаты исследований барьерных свойств глинисто-минеральных смесей для радиационно-защитных материалов и миграции катионов между пакетами глины в различных условиях, выполненных в рамках диссертации, имеют практическую направленность. Они могут быть использованы для оценки применимости глинистых смесей в качестве барьерных материалов



при проектировании инженерных сооружений в пунктах захоронения РАО в рамках обеспечения техносферной или радиационной безопасности.

### **Полнота опубликования результатов диссертационных исследований**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в рецензируемых научных журналах, в том числе 5 статей в журналах, индексируемых в Scopus и WoS.

### **Замечания по диссертационной работе**

Несмотря на несомненную основательность и конструктивность диссертационной работы Ван Цайлунь, научную новизну и практическую значимость результатов исследования следует высказать и определенные замечания и вопросы к содержанию и оформлению работы:

1. Почему для изучения миграции катионов между нерасширенными глинами был выбран иллит, а не каолинит, имеющий более простую структуру?

2. Почему обменные катионы экранируют заряд на поверхности глины только с одной стороны? Из-за сил отталкивания между катионами всегда выгоднее экранировать заряженные частицы глины с двух сторон.

3. Некоторые объяснения явно не подтверждаются полученными результатами. Например, авторы утверждают, что увеличение расстояния между слоями после частичной замены Са на Ва при фиксированном содержании воды "связано с уменьшением кулоновских взаимодействий с минералом". Однако при фиксированном содержании воды расстояние между слоями должно быть больше для Ва-ММТ, чем для Са-ММТ, поскольку объем ионов  $Va^{2+}$  больше, чем объем ионов  $Ca^{2+}$ . Поэтому разница в расстояниях между слоями при фиксированном содержании воды не может быть использована для вывода об энергии расширения.

4. В последующем обсуждении авторы делают выводы о тенденциях набухания монтмориллонита, рассчитывая энергию погружения  $Q$  в зависимости от начального содержания воды. Авторы представляют все свои выводы как полностью подтвержденные результатами, однако это не так: авторы рассчитывают разницу в потенциальной энергии при переходе от 0 к 1 слою воды, от 0 к 2 слоям воды, от 0 к 3 слоям воды и т.д. Авторы также рассчитывают разницу в потенциальной энергии при переходе от 0 к 1 слою воды, от 0 к 2 слоям воды и от 0 к 3 слоям воды. Однако склонность монтмориллонита к набуханию определяется разностью свободной энергии от 0 до 1, от 1 до 2, от 2 до 3 и т.д.

5. В коэффициентах диффузии, сообщаемых авторами, должны использоваться полосы погрешностей для указания статистической неопределенности. Как правило, они рассчитываются с помощью известных методов блочного усреднения. Статистические неопределенности в таких расчетах могут быть достаточно велики (особенно для короткопериодных моделирований, подобных тем, что представлены в данной работе).

6. Допущены некоторые опечатки. Например, на стр.19 несогласованный



текст «...чтобы концентрация...изменяется линейно», стр.26 –опечатки в заголовках раздела 1.4.2 (стр.26) и 3.3 (стр.66). В обозначении рисунков используются разные обозначения «Рисунок» (стр.96 второй абзац снизу), «рисунок» (стр.97 второй абзац сверху), «рис.» (стр.96 первый абзац снизу). На странице 38 в п.8 выводов по главе 1 напечатано «положительный» вместо «отрицательный».

Приведенные замечания не носят принципиального характера, не ставят под сомнение научную значимость и не снижают высокой положительной оценки диссертации.

### **Общая оценка диссертационной работы**

Диссертация Ван Цайлунь выполнена на достаточно высоком научном уровне. В работе решается сложная и важная задача предотвращения проникновения в экосистему радиоактивных веществ, опасных для человека.

Работа базируется на достаточном количестве библиографического материала, отличается убедительным анализом многочисленных источников. Диссертация оформлена в соответствии с современными требованиями.

Диссертационная работа четко структурирована, имеет научную строгость, четкость и последовательность изложения материала. Каждая глава содержит принципиально важные научные результаты. Текст диссертации в полной мере иллюстрирован таблицами, графиками, иными материалами в соответствии с современными требованиями.

Автореферат и опубликованные работы в полной мере соответствуют содержанию диссертации.

Содержание диссертации в полной мере соответствует паспорту специальности 2.4.9 Ядерные энергетические установки, топливный цикл, радиационная безопасность.

Диссертационная работа представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, имеющую существенное значение для развития атомной отрасли.

Диссертационная работа «Распространение ионов щелочных и щелочноземельных элементов через природный и облученный слоистые минералы» полностью отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а соискатель Ван Цайлунь заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.4.9. Ядерные энергетические установки, топливный цикл, радиационная безопасность.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры химии ФГБОУ ВО  
«Оренбургский государственный университет»,

Каныгина Ольга Николаевна

Дата 27.09.2023

Адрес г. Оренбург, ул. Терешковой, д.10/2  
e-mail, [onkan@mail.ru](mailto:onkan@mail.ru)  
телефон 8-912-840-67-53

Подпись д.ф.-м.н. Каныгиной О.Н. заверяю:  
главный ученый секретарь — начальник отдела диссертационных советов  
ФГБОУ ВО Оренбургского государственного университета



 / Фот Андрей Петрович