

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Геологического института
Кольского научного центра
Российской академии наук,
доктор геолого-минералогических наук,
профессор

Ю. Л. Войтеховский

21 ноября 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Цао Цюсян «Радиационные повреждения в природных минералах как аналогах матриц для захоронения радиоактивных отходов», представленную на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Активное развитие ядерной энергетики сопровождалось и сопровождается накоплением огромного количества жидких и твёрдых радиоактивных отходов, проблема переработки которых с целью безопасного хранения или использования содержащихся в них радионуклидов до сих пор не нашла удовлетворительного решения. В последние десятилетия наиболее перспективным подходом к решению этой проблемы является локализация радионуклидов в составе керамических матриц, состоящих из радиоактивных минералов, устойчивость которых к самооблучению в природных условиях не вызывает сомнения (монацит, пироклор, голландит, ториданит, циркон, перовскит и др.). Однако причины химической устойчивости указанных минералов даже при полном разрушении их кристаллической структуры остаются во многом не ясными, поэтому **тема диссертации является весьма актуальной**. Кроме того, изучение радиоактивных минералов важно для понимания процессов эволюции радионуклидов в природных системах, особенностей метамиктизации минералов под воздействием радиации и их рекристаллизации вследствие сопутствующего саморазогрева, устойчивости различных атомов в (полу)разрушенных структурах и их разделения при возникновении новообразованных минералов. Все эти проблемы, в большей или меньшей степени затронутые в рассматриваемой диссертации, определяют **фундаментальное значение**

полученных результатов для химии твердого тела, кристаллографии, минералогии, геохронологии и изотопной геохимии.

Целью работы являлось получение новых данных о характере изменений в кристаллической структуре циркона, ринкита и самарскита-(Y) под действием самооблучения, а также о явлениях, сопровождающих процесс их рекристаллизации при нагревании. Эта непростая задача потребовала от диссертанта знания самых современных методов исследований (электроннозондовый микроанализ, электронная микроскопия, термо-рентгенография, катодолуминесцентный, рентгеноструктурный, инфракрасный, дифференциальный термический анализы и мёссбауэровская спектроскопия). Диссертант успешно справился с этой задачей, что позволило ему получить интересные научные результаты даже на сравнительно небольшом «каменном» материале.

Научная новизна полученных данных также во многом определяется комплексностью исследований {впервые проведённых для самарскита-(Y) и ринкита}, которые и позволили установить закономерности перераспределения радионуклидов в процессе рекристаллизации этих метамиктных минералов, особенности изменения кристаллической структуры материнской фазы и дочерних продуктов отжига, выяснить причины анизотропии изменения формы кристаллов циркона при метамиктизации и обратном восстановлении его кристаллической структуры.

Научная и практическая значимость работы обусловлена наличием в ней данных и выводов, важных для понимания закономерностей химического и механического разрушения минералов под действием радиации, определения оптимального содержания радионуклидов в минералоподобных керамических матрицах и температурного интервала их восстановления; для интерпретации результатов изотопных исследований циркона и других радиоактивных минералов, определения температуры отжига природных метамиктных минералов для целей рентгенофазового анализа.

Диссертация имеет традиционное строение. Её введение отражает авторское видение целей и задач работы, обуславливает структуру диссертации и представляет наиболее важные в научном и практическом планах результаты проведённых исследований. Первая глава вводит читателя в проблему радиационных повреждений минералов и обратного восстановления их структуры при отжиге, а также обосновывает важность учёта этих явлений при разработке минералоподобной керамики для долговременной иммобилизации радионуклидов. Краткая вторая глава представляет методы и оборудование, использованные в ходе исследования. Третья, четвёртая и пятая главы, посвящены результатам комплексного изучения метамиктных ринкита, самарскита-(Y) и циркона, соответственно. В очень кратком заключении приведены наиболее важные, с

точки зрения автора, результаты исследований, частично перекрывающиеся с защищаемыми положениями. В списке из 103 литературных источников 10% составляют работы, выполненные с определяющим участием диссертанта (11), и, по крайней мере, две из них входят в список изданий, рекомендуемых ВАК для публикаций результатов кандидатских диссертаций.

Диссертация написана **в едином стиле** на удивление хорошим русским языком. С учётом содержания 9 проанализированных нами работ, в которых диссертант выступает в качестве первого автора, можно заключить, что диссертация подготовлена Цао Цюсян **единолично, все защищаемые положения полностью опубликованы в журналах из списка ВАК, а ссылки на результаты совместных исследований выполнены корректно.** Работа полно, местами, даже избыточно иллюстрирована.

Первое защищаемое положение, опирающееся на материалы 3-й главы, определяет температурные интервалы восстановления структуры метамиктного ринкита (500–1000 °С) и последующего образования куспидина и фторбритолита (свыше 1000 °С). Помимо практического значения для рентгенофазового анализа метамиктных образцов ринкита–мозандрита, это не вызывающее сомнения положение может быть полезно для понимания генезиса контактово-метасоматических образований Хибинского массива, содержащих куспидин и бритолит, пространственно совмещённых с ринкитовыми рудопроявлениями и рассматриваемых рядом исследователей в качестве нового типа редкоземельного сырья.

Второе защищаемое положение было призвано обобщить данные 3-5 глав о зависимости фазового состава продуктов отжига метамиктных ринкита, самарскита-(Y) и циркона от состава среды. К сожалению, его формулировка приняла уж слишком «общий» вид, по сути, не требующий доказательства. Представляется, что приведённые в Заключение выводы 5 и 6, хотя и касаются только самарскита-(Y), но во многом более верно передают суть этого действительно важного явления, к тому же, имеющего очевидную практическую значимость при разработке технологий изготовления керамических материалов.

Третье защищаемое положение подводит итог 5 главе диссертации, связывая анизотропию смещения атомов в кристаллической структуре отжигаемого циркона с анизотронией изменения формы его кристаллов при метамиктном распаде. Несмотря на излишне краткое изложение этого материала в работе, положение можно признать полностью обоснованным и практически значимым для целей создания механически прочных люминесцирующих кристаллов циркона, допированного актиноидами, и борьбы с саморастрескиванием цирконсодержащих керамических материалов.

Из заключительных выводов диссертанта хотим ещё раз обратить внимание на результаты изучения самарскита-(Y), а также на важное для минералогии и геохронологии наблюдение об образовании самостоятельных U-Th-содержащих фаз при гидротермальном изменении циркона даже со сравнительно невысоким и равномерным изначальным содержанием актиноидов. Особого внимания с практической точки зрения заслуживает вывод о роли минералогических исследований для определения максимально допустимого количества тех или иных радионуклидов в составе минералоподобной керамики, хотя здесь не помешали бы пусть и предварительные оценки таких количеств для изученных диссертантом минералов.

Результаты проведённых диссертантом исследований **должны учитываться** при разработке технологий получения минералоподобных керамических матриц для долговременной иммобилизации актиноидов и других радионуклидов в Радиевом институте им. В.Г.Хлопина, Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт», Центре наноматериаловедения КНЦ РАН, на кафедре кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета и в научных подразделениях РосРАО и РосАтома. Материалы по структуре и свойствам метамиктного циркона должны учитываться при интерпретации геохронологических данных в ИГГД РАН, ГИ КНЦ РАН, ГИН РАН, ИМГРЭ РАН, ГЕОХИ РАН и других организациях геохимического и геохронологического профиля. Ряд положений работы могут быть введены в курсы минералогии и материаловедения.

Детально ознакомившись с диссертацией Цао Цюсян, её авторефератом и большей частью публикаций автора из представленного в работе списка мы можем заключить, что:

- 1) **полученные результаты полностью соответствуют поставленной цели;**
- 2) **содержание автореферата соответствует содержанию диссертации;**
- 3) **содержание диссертации соответствует содержанию опубликованных работ;**
- 4) **тема диссертации соответствует научной специальности.**

В целом, следует признать, что диссертация Цао Цюсян **является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи о закономерностях рекристаллизации метамиктных ринкита, фергусонита-(Y) и циркона, имеющей значение для развития кристаллографии и минералогии.** Всё вышеизложенное позволяет заключить, что **рассматриваемая работа соответствует критериям, установленным в Положении о присуждения ученых степеней, утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, а Цао Цюсян**

достойна присвоения учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 (минералогия, кристаллография).

Отзыв рассмотрен на заседании Учёного совета ГИ КНЦ РАН и принят в качестве официального отзыва ведущей организации (20 ноября 2014 г., протокол № 14).

Сведения о ведущей организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук (ГИ КНЦ РАН). Адрес: ул. Ферсмана, д. 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209. Тел.: (815 55)-76567, (815 55)-79540, (815 55)-79597. Факс: (815 55)-76481. E-mail: geoksc@geoksc.apatity.ru.

Иванюк Григорий Юрьевич,

доктор геолого-минералогических наук,
заведующий лабораторией комплексного анализа
уникальных рудоносных систем
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Геологического института
Кольского научного центра Российской академии наук

184209, г. Апатиты Мурманской обл.,
Ул. Ферсмана, д. 14. Тел. (81555)79628,
E-mail: ivanyuk@geoksc.apatity.ru.

Подпись
ПО МЕСТУ РАБОТЫ
ГЛАВНЫЙ СПЕЦИАЛИСТ
ГИ КНЦ РАН

Подпись
* 21 * 11



Работы рецензента по профилю диссертации за последние 7 лет (REE-оксиды, титаносиликаты, материалы для иммобилизации радионуклидов)

1. Ivanyuk G.Yu., Korchak Yu.A., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P., Yakovenchuk V.N. Ulvöspinel from xenoliths of contact-altered volcanic and volcanosedimentary rocks in nepheline syenites of the Khibiny and Lovozero plutons // *Geology of Ore Deposits*. **2012**. Vol. 54. No. 7. P. 575–579.
2. Ivanyuk, G.Y., Pakhomovsky, Y.A., Konopleva, N.G., Yakovenchuk, V.N., Men'shikov, Y.P., and Mikhailova, Y.A. Spinel-Group Minerals in Rocks of the Khibiny Alkaline Pluton, Kola Peninsula // *Geology of Ore Deposits*. **2007**. Vol. 49. No. 7. P. 599–606.
3. Mikhailova, Y.A., Konopleva, N.G., Yakovenchuk, V.N., Ivanyuk, G.Y., Men'shikov, Y.P., and Pakhomovsky, Y.A. Corundum-Group Minerals in Rocks of the Khibiny Alkaline Pluton, Kola Peninsula // *Geology of Ore Deposits*. **2007**. Vol. 49. No. 7. P. 590–598.
4. Nikolaev A.I., Gerasimova L.G., Maslova M.V., Spiridonova D.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu. Synthesis and properties of nano-porous titanosilicates // *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*. **2012**. Vol. 6. Part 2. P. 25–34.
5. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Y.A., Selivanova E.A., Men'shikov Yu.P., Korchak J.A., Krivovichev S.V., Spiridonova D.V., Zalkind O.A. Punkaruavite, $\text{LiTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from hydrothermal assemblages, Khibiny and Lovozero alkaline massifs, Kola peninsula, Russia // *The Canadian Mineralogist*. **2010**. Vol. 48. No. 1. P. 41–50.
6. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Kasikov A.G., Ivanyuk G.Yu. Ivanyukite-group minerals: crystal structure and cation-exchange properties // *Minerals as Advanced Materials II* (Ed. S.V.Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **2012**. P. 205–211.
7. Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Яковенчук В.Н., Меньшиков Ю.П., Богданова А.Н., Михайлова Ю.А. Редкометалльные минералы микроклино-кварцевых жил в вулканогенно-осадочных породах г. Киткнюн (Ловозерский массив) // *ЗРМО*. **2006**. №1. С. 66–81.
8. Коноплева Н.Г., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Яковенчук В.Н., Михайлова Ю.А., Селиванова Е.А. Типохимизм ринкита и продуктов его изменения в Хибинском щелочном массиве (Кольский полуостров, Россия) // *ЗРМО*. **2014**. № 5. С. 97–113.
9. Меньшиков Ю.П., Михайлова Ю.А., Пахомовский Я.А., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю. Минералы группы цирконолита из ксенолитов контактово-измененных вулканогенно-осадочных пород в нефелиновых сиенитах Хибинского и Ловозёрского массивов (Кольский полуостров) // *ЗРМО*. **2014**. № 5. С. 97–113.
10. Пахомовский Я.А., Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н. Лопарит-(Ce) в породах ловозерского расслоенного комплекса гг. Карнасурт и Кедыквырпахк // *ЗРМО*. **2014**. Т. 143. № 1. С. 68–87.