

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
**ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,  
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**  
(ИГЕМ РАН)

---

119017, Москва, Старомонетный пер., 35, ИГЕМ РАН  
Тел.: (007) (495) 951-45-79, факс (007) (495) 951-15-87 E-mail: director@igem.ru

[В Диссертационный совет Д 212.232.25  
при Институте наук о Земле СПбГУ]

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА С.В. ЮДИНЦЕВА**

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

Диссертация ЦАО Цюсян насчитывает 88 страниц и состоит из введения, 5 глав, в 3-х из которых приведены результаты исследований, и заключения, в ней имеется 13 таблиц и 39 рисунков, список цитируемой литературы включает 104 названия. В ее основе лежит изучение структурно-фазовых изменений при нагревании аморфных минералов с целью оценки их свойств как возможных матриц актинидов. Для этого задействован большой спектр разных аналитических методов, что позволило решить заявленные в работе задачи, а именно: исследовать состав и структуру метамиктных минералов: Y-Fe-ниобата («самарскита»), «ловчоррита» и циркона; изучить процессы кристаллизации (U,Th)-содержащих метамиктных минералов в ходе термообработки; оценить эффекты радиационных повреждений в кристаллической структуре циркона.

ЦАО Цюсян самостоятельно выполнила большую часть рентгеноструктурных и рентгенофазовых анализов, а также провела обработку всех полученных данных. Она участвовала в пробоподготовке радиоактивных образцов для их анализа методами оптической и электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и ИК-

спектроскопии. Можно утверждать, что она справилась с квалификационной работой в виде диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, решив важную научную задачу по оценке долговременного поведению матриц актинидов на основе анализа свойств природных радиоактивных минералов – аналогов. Используемые методы отвечают современным требованиям к исследованиям по минералогии, все выводы и положения работы обоснованы полученными данными, которые обладают несомненной научной новизной. В частности, интересны данные о влиянии среды на фазовый состав продуктов термообработки минералов. Результаты опубликованы в достаточном числе публикаций в журналах из списка ВАК и представлены на многих совещаниях. Их значение для науки заключается в доказательстве того, что процесс раскristализации метамиктных минералов при термообработке носит сложный характер, а не сводится просто к восстановлению исходной структуры. Практическая их ценность состоит в применении этих данных для выбора и создания керамических форм актинидов и моделирования их долговременного поведения в хранилище. Они могут быть использованы в лекционных курсах «Кристаллохимия», «Минералы как перспективные материалы», «Радиохимия».

Однако к автореферату и самой диссертации имеются замечания и вопросы, перечень которых начнем с неудачных или неверных утверждений и формулировок:

Стр. 3 реферата и диссертации (раздел ВВЕДЕНИЕ): «окончательной утилизации радиоактивных отходов», но под утилизацией понимается употребление с пользой и повторное использование или возвращение в оборот отходов производства. Для радиоактивных отходов повторное использование не предусмотрено, поэтому нужно использовать термины «иммобилизация», «обращение», «удаление» и т.д.

В том же разделе на стр. 3 реферата (стр. 4, 5 в диссертации): Неверное применение термина: «твердые растворы актиноидов» и «Изучение изменения свойств твердых растворов U и Th» (страница 3 автореферата), «распадом твердых растворов U и Th в цирконе» и «образованием новых фаз твердых растворов U и Th» (стр. 4 автореферата). Правильнее использовать термин «изоморфные примеси U и Th», поскольку под твердыми растворами в кристаллохимии и термодинамике

понимаются фазы, состоящие из крайних членов или миналов. В частности, циркон  $(Zr,U,Th)SiO_4$  – твердый раствор силикатов  $(Zr, U, Th)^{4+}$ : циркона, коффинита и торита.

Спорно утверждение (Глава 1, стр. 12 диссертации) о том, что «устойчивость стекляннoй матрицы к альфа-самооблучению в течение длительного времени вызывает серьезные сомнения». Стекло уже изначально аморфно, поэтому распад актинидов не может заметно повлиять на его свойства, в отличие от кристаллических фаз. В частности, в ходе альфа-облучения объем стекломатрицы изменяется слабо (Muller I., Weber W.J. Plutonium in crystalline ceramics and glasses // MRS Bulletin. 2001. Vol.26. P. 698–705 и многие другие работы), как и скорость выщелачивания актинидов (Weber W.J., Icenhower J.P., Hess N.J. Self-radiation effects in plutonium-bearing glasses // Plutonium Futures. NY.: AIP Conf. Proc., 2003. Vol. 673. P. 57–58; Peugeot S., Jégou C., Broudic V. et al. Effect of alpha decay on nuclear borosilicate glass properties // MRS Symp. Proc. Vol. 824. 2004. P. 315–320 и другие публикации). Главный враг стекломатрицы – это высокая температура, из-за которой резко увеличивается скорость начального ее растворения в воде, а также происходит кристаллизация. Энергия активации для стекол составляет 60–70 кДж / моль, у керамик она в 3–5 раз ниже, что делает их менее чувствительными к температуре. В интервале 50–200 °С начальная скорость растворения стекломатриц в воде возрастает с 0.1 до 100 г / м<sup>2</sup> в сутки, а у керамики Синрок всего на порядок – с 0.02 до 0.2 г / м<sup>2</sup> в сутки. Для стекол с долгоживущими актинидами (<sup>239</sup>Pu, <sup>237</sup>Np) и низким тепловыделением главное негативное значение имеет образование коллоидов с высокой миграционной способностью в геосфере.

Стр. 8 реферата (стр. 27 диссертации, Глава № 3): Вторая из двух фаз, вероятно, является бритолином. В то же время, образованная в ходе отжига ловчоррита при 1100°С и отмеченная как фаза со структурой фторбритолита состава: Ca – 13,0-13,3; La – 13,4-15,9; Ce – 27,7-31,8; Nd – 9,6-10,9; Th – 7,8-8,2; Pr – 2,3-3,8; Si – 2,2-2.9 из-за малого содержания кремния не может быть бритолином (стр. 12 реферата, Глава 3).

К работе также имеются вопросы: чем обусловлен выбор минералов и почему неоднократно подчеркивается, как важный параметр, крупный их размер. Почему нет расчетов доз облучения в единицах альфа-распадов и смещениях на атом, как

принято в работах по изучению радиационной стойкости кристаллических матриц? Почему не изучены продукты гидротермального изменения метамиктных образцов фергусонита и циркона, хотя это служит важным критерием оценки пригодности фаз для долговременной изоляции радионуклидов. Последние два вопроса следует считать как пожелание при продолжении этих исследований в будущем.

Возврат в исходную точку метамиктных минералов при нагреве невозможен, поскольку даже в закрытой системе они будут иметь отличный от начального состав из-за распада радиоактивных элементов. Это различие тем сильнее, чем больше возраст минерала и содержание в нем U, Th. В реальности состав минерала в ходе его существования под действием подземных вод часто меняется еще значительно. Поэтому при нагреве будут появляться фазы иного состава и структуры, чем исходный минерал. И даже если состав минерала в ходе его геологической жизни изменился слабо, различие условий образования и параметров прокаливания (температура, давление, в том числе  $P_{O_2}$  и летучих элементов) также вызовет расхождение между минералом и продуктами его нагрева. Это соискатель отлично показала в работе.

И еще одно соображение: радиоактивные минералы, помимо использования для анализа длительного поведения матриц актинидов в геологических процессах, служат для оценки характеристик их радиационной устойчивости – критических доз и температуры аморфизации. Для этого изучаются одни и те же минералы, но с разным возрастом и / или содержанием радиоактивных элементов (определение дозы) и осуществляется ступенчатое нагревание аморфных минералов для фиксации первых признаков кристаллизации (критическая температура). Эти данные важны для оценки временной зависимости дозы аморфизации, поскольку наряду с разрушением структуры происходит залечивание дефектов. Если скорость обратного процесса высокая, то минерал останется кристаллическим при любых дозах облучения, пример – уранинит и монацит, низкая – быстро аморфизуется. Известна связь устойчивости к облучению фаз одного структурного типа от их состава. Поэтому данные изучения радиоактивных минералов применимы к анализу поведения искусственных матриц той же структуры и близкого состава, примеры – цирконолит, монацит, браннерит.

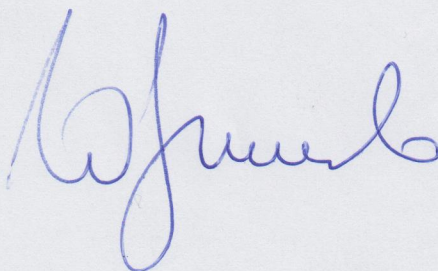
Из-за этого следует с осторожностью переносить результаты изучения минералов на искусственные кристаллические фазы актинидов, пусть и с той же структурой.

И заключительное замечание к оформлению работы: учитывая аллохтонное происхождение соискателя, удивительно, что как диссертация, так и автореферат практически не содержат ошибок и написаны хорошим научным языком. Однако на всю работу сил не хватило и к списку литературы имеются замечания. В нем слились №4 и №5, поэтому общее число источников составляет 104. В русскоязычных ссылках вместо с. (страница) указывается p., то есть page, как в английской литературе.

Завершая отзыв, напомним, что к началу 2014 года в КНР имелось 20 реакторов общей мощностью 15977 МВт-э, что сильно уступает США (100 блоков, 99081 МВт-э) или Франции (58, 63130 МВт-э). Доля ядерной энергетики в общей выработке равна всего лишь 2%. Однако по числу строящихся блоков (29 из 72 реакторов в мире) Китай опережает все страны, а их суммарная мощность 28774 МВт-э, что гораздо больше, чем, например, в такой зависимой от ядерной энергетики страны, как Южная Корея. Поскольку в КНР предполагается замкнутый топливный цикл с переработкой топлива для использования делящихся изотопов, то проблема создания прочных матриц для иммобилизации долгоживущих актинидов является одной из актуальных задач. В ее решении, я не сомневаюсь, будет активно участвовать ЦАО Цюсян, молодой кандидат наук, вооруженная знаниями, приобретенными в Санкт-Петербургском Университете.

В Китае цифра 8 (точнее ее иероглиф) считается счастливой. В данной работе, возможно, случайно, оказалось ровно 88 страниц и я уверен в том, что сегодняшнее заседание Диссертационного Совета также окажется счастливым для Цюсян ЦАО.

Зав. лаб. Радиогеологии и радиогеоэкологии ИГЕМ РАН, член-корреспондент РАН



С.В. Юдинцев

28 октября 2014 года

