

«Санкт-Петербургский Государственный Университет»

Кафедра Радиохимии

На правах рукописи

Мохаммад Хоссейнпур Ханмири

**Исследование метамиктных минералов как природных
аналогов матриц для иммобилизации актиноидов**

Специальность 02.00.14 «Радиохимия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2018

Работа выполнена на кафедре Радиохимии, в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет».

Научный руководитель: **Ермоленко Юрий Евгеньевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Алексеев Игорь Евгеньевич**
доктор химических наук, начальник
метрологической службы - главный
метролог, Акционерное общество
«Радиевый институт имени
В.Г.Хлопина».

Епимахов Виталий Николаевич
доктор химических наук, заведующий
лабораторией НИТИ им. А. П.
Александрова (Сосновый Бор).

Ведущая организация: Федеральное государственное
бюджетное учреждение
«Петербургский институт ядерной
физики им. Б. П. Константинова»
Национального исследовательского
центра «Курчатовский институт».

Защита диссертации состоится __ . __ .2018 г. в __ час. __ мин. на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание учёной степени доктора и кандидата наук при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет» по адресу: 199004, Россия, Санкт-Петербург, Средний пр., д. 41/43.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А. М. Горького СПбГУ, Университетская наб., 7/9.

Автореферат диссертации разослан __ . __ .2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Шугуров С.М.

Общая характеристика работы

Актуальность работы:

Хорошо известно, что уран- и торий-содержащие минералы существуют миллионы и даже миллиарды лет. Поэтому вполне разумной и логичной является идея создавать матрицы для иммобилизации радионуклидов или, по крайней мере, для иммобилизации актиноидов по типу тех или иных минералов, выступающих в качестве аналогов отвержденных форм ВАО. Но радиоактивные минералы не только служат иллюстрацией возможности длительного (в геологическом масштабе времени) существования радиоактивных твердых тел, но и демонстрируют нам то физико-химическое состояние, которое со временем должны приобрести минералоподобные матрицы ВАО. Речь идет о метамиктном состоянии вещества, возникающего под влиянием альфа-распада радиоактивных ядер. Понятно, что всестороннее изучение метамиктных разновидностей уран и торий содержащих минералов является важной частью исследований в области заключительной стадии ядерного топливного цикла, поскольку несет прогностическую информацию о состоянии отвержденных форм ВАО и о поведении радионуклидов в условиях геологического захоронения. Такого рода информация может служить основой для принятия окончательного решения о конкретных формах матричных материалов, пригодных для надежной изоляции актиноидов от биосферы.

Цель работы:

Изучение химических эффектов альфа-распада и последствий природных гидрохимических процессов в метамиктном титано-тантало-ниобате (Ti-Ta-Nb-оксиде) из минеральной группы эксенита как возможного компонента полифазной матрицы для иммобилизации актиноидов.

Научные задачи:

Формулировка «исследование метамиктных минералов» имеет весьма обобщенный характер и не отражает конкретные научные задачи, необходимые для реализации основной цели работы. К таковым в представляемой диссертации относятся:

1. Разработка методологии идентификации метамиктных минералов.
2. Разработка методологии реконструкции элементного состава минерала на ранних этапах его геологической истории.

3. Разработка методологии расчета констант скорости инконгруентного растворения изотопов ^{234}U и ^{238}U из минералов без использования ториевого радиотрассера.
4. Определение иммобилизационных характеристик поликраза как природного аналога Ti-Ta-ниобиевой матрицы для иммобилизации актиноидов.

Научная новизна:

1. Разработана методология идентификации метамиктных Ti-Ta-ниобатов минеральных групп AB_2O_6 и $A_2B_2O_7$, включающая две стадии: а) количественную оценку различий химических составов изучаемого образца и известных образцов сравнения; б) рентген-дифракционный анализ динамики термической рекристаллизации метамиктной структуры при кратковременном изохронном отжиге минералов.
2. Рассмотрен вопрос о химических условиях, необходимых для термической рекристаллизации первоначальной кристаллической структуры Ti-Ta-ниобата в соответствующей минеральной ассоциации.
3. Впервые представлены экспериментальные доказательства существования поликраза в образцах гранитных пегматитов полуострова Нуолайнниemi.
4. Внесено уточнение в методологию расчета формул изучаемых Ti-Ta-ниобатов: указано, что железо в фазе гематита, обнаруживаемой в данных минеральных ассоциациях, должно включаться в состав группы А соответствующего Ti-Ta-ниобата.
5. Впервые поставлена проблема определения исходного (первоначального) элементного состава Ti-Ta-ниобата, измененного последующими процессами выветривания. Разработана методология реконструкции соответствующей первоначальной формулы минерала.
6. Выполнено исследование химического и фазового состояния изотопов ^{234}U и ^{238}U в минеральной ассоциации на основе поликраза, позволившее сделать вывод о ряде преимуществ данного минерала в качестве матрицы для иммобилизации актиноидов по сравнению с минералами супергруппы пирохлора (бетафитом и пирохлором).
7. При расчетах кинетических параметров инконгруентного растворения изотопов урана выполнено определение содержания изотопа ^{230}Th в Ti-Ta-ниобатах без использования ториевых радиотрассеров. Разработана соответствующая методология радиохимического анализа.

Практическая значимость работы:

1. Предложенная методология идентификации метамиктных минералов позволяет экспериментатору определить не только минеральную группу, к которой принадлежит изучаемый Ti-Ta-ниобат, но и идентифицировать конкретные разновидности Ti-Ta-ниобатов внутри соответствующей группы. Возможность надежной идентификации метамиктных минералов расширяет наши знания о минеральном составе гранитных пегматитов Балтийского щита и возможности их использования для исследовательских целей и для нужд народного хозяйства.
2. Предложенная методология реконструкции минеральной формулы на ранних этапах существования минерала, основанная на расчете константы скорости выщелачивания урана в рамках кинетики первого порядка, позволяет предвидеть возможные потери актиноидов за время хранения радиоактивных отходов в геологическом репозитории.
3. Разработанный метод определения величины активности изотопа ^{230}Th без применения радиотрассера ^{234}Th упрощает радиохимическую процедуру и повышает точность анализа.
4. Результаты исследования состояния изотопов урана в поликразе дают основание рассматривать Ti-Ta-ниобаты вида AB_2O_6 как более надежные матрицы для иммобилизации актиноидов, чем пирохлор и бетафит.

Методология и методы исследования:

Объектом исследования в данной диссертационной работе служили образцы метамиктных Ti-Ta-ниобатов в составе полиминеральных композиций из гранитных пегматитов Балтийского щита (возраст пегматитов 1800 ± 30 миллионов лет). Устаревшее название изучаемых минеральных образований – «виикиты». (Лабораторный код образцов: Wk-1, Wk-2, Wk-3, Wk-7.) Определение элементного состава образцов на качественном уровне методом рентгено-флуоресцентного анализа выполнялось на спектрометре Oxford Instruments X-supreme 8000. Рентгено-дифракционные исследования порошковых проб исходных образцов были проведены на дифрактометре Дифей-401. Динамику изменения фазового состава образцов в ходе изохронного термического отжига изучали с использованием автоматического порошкового дифрактометра D2Phaser (Bruker). Количественный фазовый анализ был выполнен с использованием

программного комплекса TOPAS методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда).

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) и рентгеноспектральный микроанализ (EMPA) выполнялась с использованием электронного микроскопа VEGA 2 LMN с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа Oxford Instruments Inca X-act, а также электронного микроскопа HITACHI TM 3000 с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа OXFORD Swift ED 3000. Фотофиксация фаз выполнялась в режиме дифракции отраженных электронов (EBSD), позволяющем выявить фазы, различающиеся по «среднему» атомному номеру («композиционный контраст»).

Для изучения редокс-состояния урана был применен метод химического сдвига энергии рентгеновской эмиссионной $L\alpha_1$ -линий урана. Химические сдвиги измеряли на двухметровом однокристалльном спектрометре конструкции О. И. Сумбаева с фокусировкой по Кошуа. Профили линий аппроксимировались гауссианой, химический сдвиг определялся по положению пика аналитической кривой относительно пика $L\alpha_1$ -линии в UO_2 .

Для выполнения радиохимического анализа использовались стандартные методики, основанные на использовании анионообменной хроматографии для выделения фракций урана и тория, а также валентных форм U(IV) и U(VI). Альфа-источники изготавливались методом молекулярного электроосаждения. Катодом служили полированные диски из никеля. Источники измеряли на спектрометрах с кремниевыми поверхностно-барьерными детекторами площадью 3–5 см².

На защиту выносятся:

1. Разработанная двух-стадийная методология идентификации метамиктных Ti-Ta-ниобатов, включающая SEM-BSE и EMP анализ по площади фазы минерала и последующий рентген-дифракционный анализ образцов в ходе изохронного отжига в интервале температур от комнатной до 1000 °С.
2. Разработанная методология реконструкции минеральной формулы Ti-Ta-ниобата на ранних стадиях его геологической истории в рамках кинетики первого порядка выщелачивания урана под действием природных флюидов.
3. Метод определения альфа-активности изотопа ²³⁰Th в урансодержащих минералах без применения ториевого радиотрассера.

4. Экспериментальные результаты исследования химического и фазового состояния изотопов урана, свидетельствующие о более высокой химической стойкости поликраза по сравнению с бетафитом и пирохлором в качестве матрицы для иммобилизации актиноидов.

Апробация работы:

Часть экспериментальных данных, полученных в ходе подготовки диссертации, вошла в состав выпускной квалификационной работы автора «Пост-эффекты ядерной отдачи в полиминеральной композиции». По результатам защиты решением Государственной аттестационной комиссии в июне 2014 г. автору была присвоена квалификация магистр химии. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: VIII Всероссийская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015» (г. Железногорск, 2015 г.); Ninth International Conference on Nuclear and Radiochemistry- NRC9, (Helsinki, Finland. 2016.); III Международная научно-техническая конференция. АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАДИОХИМИИ И РАДИОЭКОЛОГИИ. (г. Екатеринбург, 2017.); 2nd International Conference on Nuclear Chemistry. (Las Vegas, Nevada, USA. 2017.).

Публикации:

По теме диссертации опубликованы четыре работы в журналах, включенных в базы данных Scopus или Web of Science, и 6 тезисов докладов на указанных конференциях.

Структура и объем диссертации:

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы по теме диссертации (глава 1), описания методических аспектов исследования (глава 2), изложения экспериментальных результатов и их обсуждения (глава 3), заключения и списка цитируемой литературы из 103 наименований. Приложение 1: Список иллюстративного материала. Приложение 2: Список публикаций по теме диссертации. Материал работы изложен на 115 страницах печатного текста, включает 11 таблиц и 15 рисунков.

Благодарность:

Выражаю бесконечную благодарность Роману Васильевичу Богданову, доценту кафедры радиохимии, за руководство научной работой с начала магистратуры до конца аспирантуры.

Основное содержание работы

Во **Введении** кратко излагаются актуальность темы исследования, определены цели и задачи работы, отмечены научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, показаны апробация работы, публикации автора и благодарность.

Главе 1 посвящена обзор литературы по теме диссертации. В ней рассмотрены метамиктные минералы как природные аналоги «of aged actinides waste forms» и как источник прогностической информации при иммобилизации актиноидов. Дается краткое описание истории метамиктных минералов и некоторых химических аспектов процессов метамиктизации. Указана актуальность проблем идентификации Ti-Ta-ниобатов вида AB_2O_6 и $A_2B_2O_7$ и реконструкции первоначального элементного состава Ti-Ta-ниобатов.

Глава 2 содержит описание объектов и методов исследования. В частности, нами был развит метод определения альфа-активности нуклида ^{230}Th , знание которой необходимо для расчета величины константы скорости инконгруэнтного растворения урана (по модели кинетики первого порядка). Согласно предложенному нами методу определение альфа-активности нуклида ^{230}Th выполняется без применения ториевого радиотрассера. Его роль выполняет нуклид ^{234}Th , содержащийся в изучаемых образцах. (Соответствующая методика изложена в журнале *Applied Radiation and Isotopes*. 2018. Vol. 133. P. 57–60.) Формула для определения альфа-активности изотопа ^{230}Th , согласно предлагаемому методу имеет вид:

$$A(^{230}\text{Th}),\text{Бк} = \frac{A(^{230}\text{Th}),\text{имп/с}}{P_\alpha \times \theta_\alpha} = \frac{A(^{230}\text{Th}),\text{имп/с} \times \theta_\beta \times A(^{238}\text{U}),\text{Бк}}{A(^{234}\text{Th}),\text{имп/с} \times \theta_\alpha},$$

где $A(^{230}\text{Th}),\text{Бк}$ - полная альфа-активность ^{230}Th в изучаемом образце, $A(^{230}\text{Th}),\text{имп/с}$ - регистрируемая альфа-активность ^{230}Th , θ_α - коэффициент счетности альфа-излучения, θ_β - коэффициент счетности бета-излучения, $A(^{238}\text{U}),\text{Бк}$ - полная альфа-активность ^{238}U в изучаемом образце, $A(^{234}\text{Th}),\text{имп/с}$ - регистрируемая бета-активность ^{234}Th , P_α - химический выход ториевой фракции.

В **главе 3**, включающей три раздела, описаны полученные экспериментальные результаты и дается их подробное обсуждение:

1. Идентификация Ti-Ta-ниобатов Северного Приладожья

В работе подчеркивается, что гидрохимические процессы значительно изменяют исходный состав метамиктных минералов. Поэтому трудно отнести такие минералы к определенной минеральной группе или тем более - идентифицировать минерал внутри конкретной группы. Причины этого понятны: отсутствуют два ключевых параметра, которые необходимы для окончательной идентификации, а именно кристаллическая структура минерала и его первоначальный химический состав. Это особенно справедливо для титано-тантало-ниобатов (то есть сложных Ti-Ta-Nb-оксидов), которые образуют несколько минеральных групп и изоморфных рядов.

В диссертации разработана методология идентификации Ti-Ta-ниобатов в минеральных ассоциациях, носящих устаревшее название «виикиты». Методология включает два взаимодополняющих подхода. Первый подход основан на SEM-BSE и EMP анализах основных химических элементов в исследуемом ниобате и поэлементном сравнении полученного таким образом состава с литературными данными о реальном химическом составе соответствующих природных Ti-Ta-ниобатов. При этом рассчитывается сумма модулей разностей атомных процентов всех элементов в изучаемых минералах и в минералах сравнения, включенных в эту группу. Минимальная сумма модулей рассматривается как специфический параметр, характеризующий близость двух составов: изучаемого минерала и минерала сравнения и служит одним из критериев для предварительной идентификации Ti-Ta-ниобатов. Второй подход основан на наблюдении за динамикой формирования кристаллической фазы с помощью рентгеноструктурного анализа при изохронном отжиге исследуемых образцов в диапазоне температур от комнатной до 1000⁰С. При этом гипотеза о природе Ti-Ta-ниобата, выдвинутая на первом этапе анализа, может приниматься либо отвергаться.

С использованием данной методологии были идентифицированы Ti-Ta-ниобаты в трех образцах «виикитов». Из результатов первого этапа исследования вытекало, что единственным титано-тантало-ниобатом в Wk-3 является бетафит. Рентгено-дифракционный анализ подтвердил эти результаты. На рентгенограммах отожженного образца отчетливо наблюдаются линии гидроксикальциобетафита при значениях

межплоскостных расстояний 2.97Å и 2.57Å. Небольшое количество бетафита наблюдается в образце Wk-7, но основным Ti-Ta-ниобатом здесь (по данным микронзондового анализа) является иттриевый поликраз. Рентгенограммы порошковых проб подтвердили эту гипотезу: по мере повышения температуры отжига наблюдается рост дифракционного максимума в области значения $d = 3.00 \text{ \AA}$, начало формирования которого можно отнести к 400°C. В совокупности с другими дифракционными максимумами меньшей интенсивности соответствующая фаза и была определена как поликраз. Нельзя также исключить небольших примесей бетафита и, возможно, фергусонита.

В отличие от образцов Wk-3 и Wk-7 результаты SEM-EDS и EMP-анализа образца Wk-2 не были подтверждены XRD-экспериментами. Вместо пирохлора, который ожидался на основании результатов первого этапа исследований, изохронный отжиг образцов приводил к образованию микролита. По мнению автора диссертации, образование микролита вместо пирохлора связано с двумя обстоятельствами: 1) шестивалентным состоянием урана, которое приводит к синтезу лиандратита и 2) дефицитом ниобия, вызванный его вхождением в лиандратит.

Образование лиандратита в Wk-2, связанное с высоким содержанием шестивалентного урана, возникшего в процессе метамиктизации минерала, не вызывает вопроса. Образование микролита вместо пирохлора не совсем понятно, поскольку по данным EMPA содержание Nb в Wk-2 в три раза выше содержания Ta. В качестве одного из объяснений можно считать, что раннее образование фазы лиандратита создает относительный пространственный дефицит ниобия, инициируя тем самым образование микролита. Образование лиандратита невозможно при низкотемпературном восстановлении урана до четырехвалентного состояния. Восстановительными агентами могут быть электроны, термически освобождаемые из электронных ловушек различной глубины. Одним из распространенных электронных центров захвата являются $(E_1)'$ – центры, возникающие при радиолизе кварца. Можно предположить, что в Wk-7, где содержание кварца весьма высокое, нагревание образца до температуры 350-400 °C сопровождается появлением большого количества свободных электронов, что приводит, в свою очередь, к восстановлению урана и образованию поликраза, а не лиандратита. В минеральной ассоциации образца Wk-2 содержание силикатной фазы не

более 3,5 %. Благодаря этому количество освобождающихся электронов, по-видимому, недостаточно для восстановления урана, что и имеет своим следствием образование лиандратита. Однако заметим, что данный механизм восстановления урана может реализоваться при двух условиях: во-первых, при эффективной миграции свободных электронов через межфазную границу кварц-метамиктный минерал; во-вторых, при осуществлении движения электронов по метамиктной структуре, где зонная модель не реализуется. Этот вопрос требует, несомненно, дополнительных исследований.

Таким образом, можно сделать вывод, что для воспроизведения исходной кристаллической структуры в процессе термического отжига метамиктного минерала необходимы определенные химические условия. В Wk-2 условий, нужных для образования пирохлора, по-видимому, не оказалось.

Относительно образца Wk-1 следует сказать следующее. Согласно результатам рентген-флуоресцентного и ЕМР анализов в данном образце отсутствуют Ti, Nb и Ta. Поэтому, если слово «виикит» понимается в традиционном смысле как синоним «титано-tantalo-niobate» (или, вернее, как Ti-Ta-Nb-оксид в составе минеральной ассоциации), то образец Wk-1 не может быть классифицирован как «виикит». Основным минералом в этом образце (около 98%) является алланит-(Ce), то есть ортит. Метамиктизация этого образца была вызвана ядерным распадом радиоактивных нуклидов ряда Th-232.

2. Реконструкция первоначального элементного состава бетафита

Реконструкция первоначальной минеральной формулы Ti-Ta-ниобата способно добавить полезную информацию о потерях катионов группы А под воздействием процессов гидрохимического выветривания минерала за его геологическую историю. Методология воссоздания первоначального элементного состава метамиктного минерала разрабатывается в диссертации на примере бетафита, содержащегося в образце Wk-3. Для реконструкции первоначальной формулы минерала важно знать соотношение скоростей выщелачивания урана и других катионов группы А под действием природных растворов.

При рассмотрении имеющихся литературных данных указывалось, что марганец выщелачивался из образца бетафита примерно со скоростью урана,

а кальций – в 1.3 раза медленнее. Необходимо оценить соответствующее соотношение для образца, изучаемого в данной работе. Для этого был выполнен EMP анализ в различных зонах зерна бетафита. Точки анализа показаны на рис. 1, а соответствующие содержания элементов представлены в табл. 1.

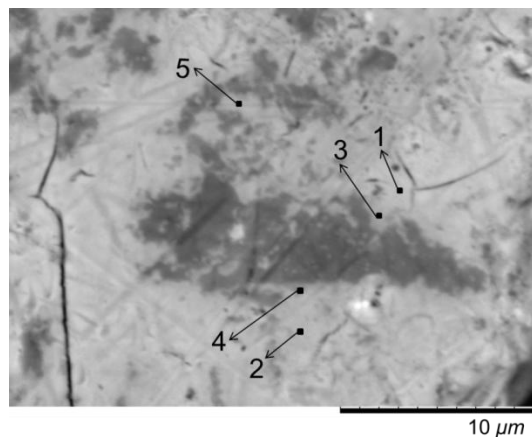


Рис. 1. SEM-BSE изображение зерна изучаемого образца. Точки указывают места EMP анализа фаз бетафита.

Таблица 1. Элементный состав (масс. %) изучаемого образца

Элемент	Si	Ca	Ti	Fe	Nb	Ta	U	Y
Спектр 1	6.616	6.243	7.253	4.023	11.807	12.913	22.546	-
Спектр 2	6.353	6.130	7.598	3.797	13.243	11.899	21.315	-
Спектр 3	5.697	5.683	9.987	5.015	12.719	11.200	19.995	-
Спектр 4	4.748	5.597	12.603	5.830	13.569	10.404	17.052	-
Спектр 5	4.640	6.120	9.570	3.030	15.750	15.180	10.750	6.040

Химические формулы соответствующих фаз бетафита можно представить в следующем виде:

Спектр 1: $(\text{Ca}_{0.48}\text{U}_{0.29})_{(0.77)} (\text{Nb}_{0.39}\text{Ta}_{0.21}\text{Fe}_{0.22}\text{Si}_{0.72}\text{Ti}_{0.46})_{(2.00)} (\text{O}_{3.50}\text{OH}_{3.50})_{(7.00)}$

Спектр 2: $(\text{Ca}_{0.46}\text{U}_{0.27})_{(0.73)} (\text{Nb}_{0.43}\text{Ta}_{0.20}\text{Fe}_{0.21}\text{Si}_{0.68}\text{Ti}_{0.48})_{(2.00)} (\text{O}_{3.42}\text{OH}_{3.58})_{(7.00)}$

Спектр 3: $(\text{Ca}_{0.41}\text{U}_{0.24})_{(0.65)} (\text{Nb}_{0.39}\text{Ta}_{0.18}\text{Fe}_{0.26}\text{Si}_{0.58}\text{Ti}_{0.59})_{(2.00)} (\text{O}_{3.09}\text{OH}_{3.91})_{(7.00)}$

Спектр 4: $(\text{Ca}_{0.38}\text{U}_{0.19})_{(0.57)} (\text{Nb}_{0.39}\text{Ta}_{0.16}\text{Fe}_{0.28}\text{Si}_{0.46}\text{Ti}_{0.71})_{(2.00)} (\text{O}_{2.79}\text{OH}_{4.21})_{(7.00)}$

Спектр 5: $(\text{Ca}_{0.45}\text{U}_{0.13}\text{Y}_{0.20})_{(0.78)} (\text{Nb}_{0.50}\text{Ta}_{0.25}\text{Fe}_{0.16}\text{Si}_{0.49}\text{Ti}_{0.59})_{(2.00)} (\text{O}_{3.57}\text{OH}_{3.43})$.

Если мы рассмотрим систему точек 1 – 4 (рис.1), в которой группа А бетафита представлена только кальцием и ураном, мы можем наблюдать постепенное уменьшение содержания U и Ca при переходе от спектра 1 к спектру 4.

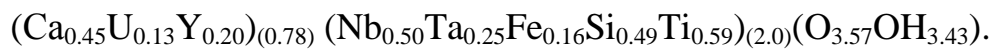
Для воссоздания минеральной формулы бетафита на ранних стадиях его геологической истории необходимо знать соотношение скоростей выщелачивания всех катионов группы *A*, а в данном конкретном случае – атомов кальция и урана. Таблица 2 иллюстрирует определение этого значения из сравнения составов группы *A* в точках 1, 2 и 4.

Таблица 2. Отношение между скоростями выщелачивания урана и кальция в точках, обозначенных на рис. 1.

Точки анализа	Скорость выщелачивания U/Скорость выщелачивания Ca
Точка 4 относительно точки 1	Ca: 0.48/0.38=1.26; U: 0.29/0.19 =1.52; 1.52/1.26=1.21
Точка 4 относительно точки 2	Ca: 0.46/0.38=1.21; U: 0.27/0.19 = 1.42; 1.42/1.21=1.17
Среднее значение отношения U / Ca = 1.19 ± 0.02	

Как видно из данных табл. 2, среднее значение отношения скорости выщелачивания урана к таковой для кальция составляет 1.19 ± 0.02 . Это отношение весьма близко к величине 1.3.

Продемонстрируем реконструкцию формулы бетафита на примере спектра 5 в табл. 1. В настоящее время его формула, соответствующая данным ЕМР анализа, имеет вид:

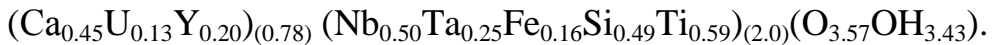


В отличие от спектров 1-4 данный спектр включает в состав группы *A* иттрий. Не трудно показать, что коэффициент при иттрии не меняется при стандартной процедуре расчета новых значений коэффициентов при Ca and U. Сумма зарядов атомов (точнее – сумма валентностей) в группе *B* равна 8.55. Чтобы приблизиться к формуле бетафита $\text{A}_x\text{B}_2\text{O}_7$, заряд катионов должен быть 5.45. Этот заряд соответствует отношению $t/T_{1/2}$ около 2.12, и коэффициенты при атомах группы *A* приобретают следующие значения: для урана 0.56, для кальция 1.30. Следовательно, суммарный заряд катионов составлял величину, близкую к 5.45, а число атомов в группе *A* равнялось 2.06. Замещая часть атомов кальция ураном, приходим к формуле, которую имел бетафит $2.12 \times T_{1/2}$ лет назад:



При получении формулы (1) не было допущено какого-либо произвола. Алгоритм основан на кинетике первого порядка для процесса выщелачивания урана. Однако не следует забывать, что растворение породы (минерала) в природной среде – процесс достаточно сложный, многостадийный, многовариантный. Возникает вопрос: большую ли ошибку мы допускаем, однозначно приписывая процессу растворения урана кинетику первого порядка? Уран может находиться в метамиктном минерале в форме уранильных или ураноильных ионов либо в составе того или иного оксида урана. В зависимости от этого может меняться и механизм, и скорость перехода урана в жидкую фазу. Посмотрим, как изменится полученная выше формула (1), если мы скорость растворения урана приравняем к скорости растворения кальция. Последовательно продемонстрируем все стадии расчета.

Исходная минеральная формула та же:



Возьмем условное время начала отсчета $t_0 = 2.4 \times T_{1/2}$. Тогда $2^{2.4} = 5.278$.

1) Рассчитываем величины коэффициентов при атомах кальция и урана.

$$\text{U} : (0.13 \times 5.278) / (1.2 \times 1.25) = 0.4574.$$

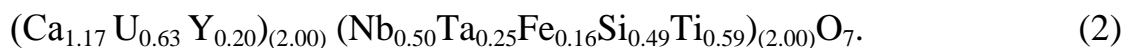
$$\text{Ca} : (0.45 \times 5/278) / (1.2 \times 1.25) = 1.5834.$$

Получаем формулу группы А: $(\text{Ca}_{1.58}\text{U}_{0.457}\text{Y}_{0.20})_{(2.24)}$.

Сумма зарядов равна 5.59. Превышение заряда по сравнению с величиной 5.45 составляет 0.14.

2) Для компенсации избыточного положительного заряда вводим вакансии кальция в количестве 0.07. Получаем промежуточную формулу группы А: $(\text{Ca}_{1.58}[\text{Ca}_v0.07]\text{U}_{0.457}\text{Y}_{0.20})_{(2.17)}$.

3) Замещаем часть атомов кальция (0.34) атомами урана в количестве 0.17. Получаем окончательную формулу бетафита, соответствующую спектру № 5 в табл. 1:



Сопоставляя между собой формулы (1) и (2), можно констатировать, что различия между ними весьма небольшие: коэффициент 1.17 вместо 1.18 при

атомах кальция в формуле (1) является результатом математического сложения коэффициента 1.24 и вакансий кальция в количестве 0.07. В то же время, коэффициент при атомах урана на величину 0.01 меньше, чем в формуле (2). При этом указанные различия являются часто следствием округления полученных результатов до второго знака после запятой. Если иметь в виду действительные изменения, то они касаются шкалы времени, которая несколько растягивается в последнем случае. Формула (2) описывает процесс, отдаленный от нас интервалом времени в 1.14 раза большим, чем описываемый формулой (1). Используя величину периода полувыведения урана $T_{1/2} \approx 325$ тыс. лет (согласно результатам изотопного анализа исследуемого бетафита), легко оценить, что формирование минерала, описываемого формулой (1), относится к моменту времени t_0 около 690 тыс. лет назад, в то время как формула (2) описывает процесс, происходивший на 80 тыс. лет ранее. Такой временной сдвиг обусловлен заложенной в расчеты более низкой скоростью выщелачивания урана.

Имея две минеральные формулы бетафита – современную и ту, которую имел минерал 700-800 тысяч лет назад, можно оценить потери урана за это время. Спектры 3 и 4 в табл. 1 служат хорошей иллюстрацией этого. По сравнению со спектром 1 потеря урана в спектре 3 составляет 17%, а в спектре 4 - более 30%. В то же время общий коэффициент для атомов группы А, равный 0,77 (вместо 2), указывает на то, что реальные потери урана превышают 50 %.

3. Изучение поликраза как природного аналога матрицы для иммобилизации актиноидов

В главе 1 диссертации представлены сведения о различии в эффектах метамиктизации Ti-Ta-ниобатов групп $A_2B_2O_7$ и AB_2O_6 . Описанные результаты служат серьезным аргументом для выполнения исследований эвксенит-подобных минералов как компонента полифазных матриц для иммобилизации актиноидов. В частности, представляет интерес химическая стойкость соответствующих материалов в отношении радиогенных нуклидов. Выводы о химической устойчивости минерала в природных условиях под действием различных факторов физического, химического и биохимического

выветривания можно сделать на основе измеренной величины $AR(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$, то есть отношения активностей изотопов, как в суммарной фракции урана, так и в составе валентных форм U(IV) и U(VI) . Дополнительный контроль обеспечивается определением активности радиогенного изотопа ^{230}Th .

Соответствующие исследования нами были выполнены на примере образца Wk-7, основным Ti-Ta-ниобатом которого является поликраз. Используемая минеральная ассоциация не может считаться геохимическим аналогом матриц типа SYNROC, а играет роль модели для изучения физико-химического состояния атомов отдачи в полифазной системе. Поведение матричных актиноидов моделируется изотопом ^{238}U , поведение их продуктов распада отражает радиогенный изотоп ^{234}U . Хорошо известно, что долгоживущие изотопы урана и тория являются чувствительными индикаторами природных воздействий на минералы и сохраняют память об этих воздействиях в течение многих сотен тысяч лет.

Полное растворение навески Wk-7 в царской водке показало величину $AR(\Sigma)=0.925\pm 0.016$, свидетельствующую о значительном дефиците радиогенного изотопа в минерале в целом. Парциальный вклад валентных форм четырех- и шестивалентного урана в наблюдаемую величину нарушенного радиоактивного равновесия можно оценить из данных табл. 3, в которой приведены результаты пяти параллельных опытов определения $AR(\text{IV})$ и $AR(\text{VI})$, а также относительного содержания четырех- и шестивалентного урана.

Таблица 3. Изотопный состав и содержание U(IV) и U(VI) в Wk-7

№ опыта	Отношение активностей $AR(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$		Содержание, %	
	U(IV)	U(VI)	U(IV)	U(VI)
1	0.940 ± 0.010	0.900 ± 0.019	-	-
2	0.956 ± 0.020	0.905 ± 0.016	-	-
3	0.945 ± 0.017	0.902 ± 0.010	-	-
4	0.940 ± 0.017	0.908 ± 0.019	41.0 ± 0.5	59.0 ± 0.5
5	0.946 ± 0.018	0.904 ± 0.020	40.0 ± 0.5	60.0 ± 0.5
Среднее	0.943 ± 0.017	0.903 ± 0.017	40.5 ± 0.5	59.5 ± 0.5

Примечание: указанные погрешности соответствуют одному среднеквадратическому отклонению.

Как можно видеть из данных табл. 3, дефицит радиогенного урана обнаруживается не только во фракции U(VI), но и во фракции U(IV). Однако метод химического сдвига эмиссионной рентгеновской $L\alpha_1$ -линии урана показал, что величина 0.943 является результатом присутствия в системе пентавалентного урана. В действительности фракция U(IV) имеет величину $AR(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 0.981 \pm 0.010$ и составляет в тяжелой фракции Wk-7, где основным Ti-Ta-ниобатом является поликраз, 68 %. Близкое к равновесной величине отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ свидетельствует, что четырехвалентный уран проявляет устойчивость по отношению к воздействию природных вод даже в метамиктной структуре поликраза и в процессах фракционирования изотопов участия практически не принимает. Процесс выщелачивания радиогенного урана происходит только после перехода урана в пяти- или шестивалентное состояние. Таким образом, можно ожидать, что трех- и четырехвалентные актиноиды, как включенные в керамические матрицы, так и актиноиды радиогенного происхождения, будут устойчивы к воздействию природных флюидов.

Важная информация получена также относительно поведения материнского изотопа ^{238}U . При рассмотрении литературных данных было показано, что в пироклоре и бетафите параметр $AR(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 1$. Поскольку другие отношения, а именно $AR(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}) \approx AR(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}) > 1$, то, следовательно, в Ti-Ta-ниобатах группы $A_2B_2O_7$ в процессе метамиктизации нивелируются различия между материнскими и дочерними радионуклидами, и изотоп ^{238}U выщелачивается столь же легко, как и дочерний изотоп ^{234}U . Таблица 4 показывает, что в поликразе ситуация принципиально иная. Метамиктная структура сохраняет память о происхождении нуклидов, в результате чего $AR(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}) > AR(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$, то есть материнские нуклиды более устойчивы в поликразе, чем радиогенные.

Таблица 4. Отношения активностей $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{230}\text{Th}/^{234,238}\text{U}$ в различных фракциях образца Wk-7

Анализируемая проба	$AR(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	$AR(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$	$AR(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$
Суммарный виикит	0.925 ± 0.016	1.21 ± 0.02	1.12 ± 0.02
Тяжелая фракция	0.964 ± 0.012	1.14 ± 0.02	1.10 ± 0.02
Легкая фракция	0.770 ± 0.014	1.41 ± 0.02	1.09 ± 0.02

Об относительной устойчивости поликразовой матрицы может свидетельствовать и тот факт, что период полувывщелачивания урана-238 из поликраза превышает таковой для таких природных аналогов матриц ВАО, как бетафит, циркон и сфен. Для определения этой величины необходимо предварительно рассчитать константы скорости выщелачивания урана, используя следующие формулы:

$$c_8 = \lambda_0 \left\{ 1 - \frac{1}{230_{Th}/234_U} \right\} \quad (3)$$

$$c_4 = \lambda_4 \left(\frac{1}{234_U/238_U} - 1 \right) + \lambda_0 \left(1 - \frac{1}{230_{Th}/234_U} \right) \quad (4)$$

Здесь λ_8 , λ_4 и λ_0 – константы скорости радиоактивного распада нуклидов ^{238}U , ^{234}U and ^{230}Th , а c_8 и c_4 – константы скорости выщелачивания изотопов ^{238}U и ^{234}U , соответственно. Однако разные зоны минерала подвергаются воздействию окружающей среды в различной степени. Вследствие этого разница между периодами полувывщелачивания, рассчитанными для разных зон минерала, может достигать 200 % и более. Учитывая это обстоятельство, мы произвели соответствующие расчеты отдельно для тяжелой и легкой фракций, и для минерала в целом. Результаты определения констант скорости выщелачивания и периодов полувывщелачивания урана приведены в табл. 5.

Таблица 5. Кинетические параметры выщелачивания урана

Анализируемая проба	c_8 , лет ⁻¹	c_4 , лет ⁻¹	$^8T_{1/2}$, лет	$^4T_{1/2}$, лет
Суммарный виикит	$1.59 \cdot 10^{-6}$	$1.82 \cdot 10^{-6}$	$4.34 \cdot 10^5$	$3.81 \cdot 10^5$
Тяжелая фракция	$1.13 \cdot 10^{-6}$	$1.23 \cdot 10^{-6}$	$6.14 \cdot 10^5$	$5.61 \cdot 10^5$
Легкая фракция	$2.67 \cdot 10^{-6}$	$3.52 \cdot 10^{-6}$	$2.59 \cdot 10^5$	$1.97 \cdot 10^5$

Данные табл. 5 наглядно показывают, что наиболее доступной и поэтому наиболее измененной зоной оказывается Ti-Ta-ниобат, покрывающий поверхность кварца в составе легкой фракции. Период полувывщелачивания урана-234 составляет в этой фракции наименьшую величину – $1.97 \cdot 10^5$ лет, что почти в 2.8 раза меньше, чем в тяжелой фракции, состоящей в основном из четырехвалентного урана. Сопоставление двух величин – периода

полураспада нуклида ^{238}U и периода полувывщелачивания атомов ^{234}U позволяет сделать однозначный вывод о том, что $\text{AR}(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 0.77$ в легкой фракции является всецело результатом выщелачивания атомов ^{234}U , поскольку величина c_4 превышает λ_8 более чем в 20 тыс. раз. Об этом же свидетельствует и соотношение периодов полувывщелачивания урана-234 и урана-238: ${}^4T_{1/2} / {}^8T_{1/2} = 0.76$, что практически совпадает с величиной $\text{AR}(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 0.77$ для легкой фракции. Это означает, что нарушение векового равновесия в Ti-Ta-ниобате происходило строго в соответствии с константами скорости выщелачивания изотопов ^{234}U и ^{238}U .

Определенные сведения о судьбе радиогенных нуклидов в полиминеральной системе можно получить из результатов исследований эффектов Ширвингтона и Шенга-Куроды. При воздействии раствора 6 моль/л соляной кислоты на Wk-7 жидкая фаза характеризовалась величиной $\text{AR}(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 0.830 \pm 0.015$. Таким образом, 10 % урана-234, не доступного воздействию HCl, оказались удержаны твердой фазой. Возникает вопрос о составе этой фазы, «обстреливаемой» атомами отдачи. Поскольку поликраз, как и другие Ti-Ta-ниобаты, полностью в 6 моль/л HCl не растворимы, то остаток включает эти минералы, точнее ту их часть, которая в наименьшей степени подверглась гидрохимическому выветриванию, и минералы силикатов. Полученная при полном растворении этого остатка величина $\text{AR}(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 1.04$ является алгебраической суммой двух величин: дефицита изотопа ^{234}U в фазе Ti-Ta-ниобатов и избытка этого изотопа в силикатных фазах. Следовательно, для обнаружения эффекта Шенга-Куроды необходимо выполнить изотопный анализ урана, связанного с кварцем легкой фазы. Найденное в кварце отношение активностей изотопов $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ составило 1.36. Существенное превышение этой величины над единицей подтверждает наше предположение о возможности реализации эффекта Шенга-Куроды в минеральной ассоциации на основе поликраза. В качестве ловушки для атомов отдачи здесь выступает инертная фаза кварца. Поэтому добавление кварца (или иного тонко диспергированного инертного оксида) в матрицы для иммобилизации актиноидов способно сыграть роль ловушки или барьера для дочерних продуктов распада актиноидов и уменьшать вероятность их выхода из материала матриц под действием природных растворов. Согласно рекомендациям Р. Фляйшера, наилучшей инертной фазой для удержания радиогенных нуклидов в матрицах для иммобилизации

актиноидов может считаться полупроводник, например, кремний, в котором треки атомов отдачи не образуются или, точнее, быстро исчезают в результате отжига при комнатной температуре.

Само по себе знание времени жизни треков, образуемых атомами отдачи с энергией порядка 10^5 эВ, не несет прямой информации о кинетических параметрах инконгруэнтного растворения минералов. Однако ясно, что именно длительное время жизни треков является причиной метамиктизации минералов, которая, в свою очередь, в значительной мере определяет химическое состояние и гидрохимическое поведение элементов при взаимодействии с природными растворами. Способ оценки времени жизни треков τ был предложен Р. Фляйшером и соавт. Он основан на сопоставлении двух изотопных параметров: $AR(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ и $AR(^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th})$, которые характеризуют жидкую фазу при воздействии на минерал 0.1 моль/л раствора $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$. Формула для расчета τ имеет вид:

$$\tau = \tau_{234} \frac{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} - 1 \right)}{\left(\frac{^{228}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} - 1 \right)} \quad (5)$$

где τ_{234} – среднее время жизни ядра ^{234}U , равное 3.5×10^5 лет.

Соответствующие изотопные параметры для трех фракций изучаемой минеральной композиции и найденные времена жизни треков иллюстрирует табл. 6.

Таблица 6. К расчету времени жизни треков в Ti-Ta-ниобате

Образец	$AR(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	$AR(^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	Время жизни треков
Исходный	1.137 ± 0.017	3.27 ± 0.23	21300 лет (?)
Тяжелая фракция	1.221 ± 0.013	3.71 ± 0.25	28780 лет (?)
Легкая фракция	0.891 ± 0.016	2.31 ± 0.11	?

Как можно видеть из данных табл. 6, в тяжелой фракции время жизни треков составляет около 29 тыс. лет. Эта величина представляется существенно заниженной, поскольку урансодержащий минерал при комнатной температуре полностью метамиктен. Для суммарного образца изучаемой минеральной композиции, в логике данного исследования, время жизни треков должно быть больше. Однако результат имеет противоположный характер и составляет 21300 лет. Разгадка становится понятной при попытке расчета времени жизни треков в легкой фракции виикита. Из данных табл. 6 следует, что $AR(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) < 1$. Поскольку числитель в формуле (5) приобретает отрицательную величину, то выполнить соответствующие расчеты не представляется возможным. Причина этого «математического тупика» вполне понятна: весь образец и особенно его легкая фракция характеризуются значительным дефицитом радиогенного урана, вследствие чего и наблюдаются систематически заниженные значения параметра $AR(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$. Изложенный в данном разделе материал позволяет сделать вывод, что разработанный Фляйшером метод расчета времени жизни треков корректно применим только для минералов, в которых члены радиоактивных рядов урана-238 и тория-232 находятся в состоянии секулярного равновесия и не подвергались относительно недавнему (то есть последние 1 – 1.5 млн. лет) воздействию природных растворов.

Выводы

1. Развита методология идентификации метамиктных Ti-Ta-ниобатов в составе гранитных пегматитов Балтийского щита - так называемых «виикитов» полуострова Нуолайнниemi (Северное Приладожье).
2. Показано, что «виикиты» представляют собой не индивидуальные Ti-Ta-ниобаты, а минеральные ассоциации, включающие помимо ниобатов также силикаты (алюмосиликаты) и гематит.
3. Впервые представлены экспериментальные доказательства присутствия поликразы в составе «виикитов» полуострова Нуолайнниemi.

4. Впервые рассмотрен вопрос о химических условиях, необходимых для восстановления первоначальной кристаллической структуры метамиктного Ti-Ta-ниобата при термичеаком отжиге «виикитов».
5. Указано, что железо, содержащееся в фазе гематита, должно вводиться в группу А Ti-Ta-ниобата и учитываться при расчете формулы минерала.
6. Разработана методология реконструкции элементного состава бетафита (на примере образца Wk-3) на ранних этапах геологической истории гранитных пегматитов полуострова Нуолайнниemi.
7. Показано, что основным источником потерь катионов группы А является воздействие природных флюидов на метамиктный Ti-Ta-ниобат в составе полиминеральных композиций, а не замещение двухвалентных катионов четырехвалентными.
8. В качестве критерия для оценки скорости гидрохимического изменения бетафита используется величина периода полувывщелачивания урана из бетафита, рассчитываемая в рамках кинетики первого порядка.
9. Разработан метод определения величины альфа-активности нуклида ^{230}Th , необходимой для расчета константы скорости выщелачивания урана, без применения ториевого радиотрассера.
10. Показано, что за свою геологическую историю бетафит в составе образца Wk-3 потерял более 50 % первоначального количества урана и не может рассматриваться как надежная форма отвержденных отходов актиноидов.
11. С целью исследования Ti-Ta-ниобатов вида AB_2O_6 как природных аналогов матриц для иммобилизации актиноидов изучено химическое и фазовое состояние изотопов урана в полиминеральной композиции на основе поликраза (образец Wk-7).
12. Показано, что в отличие от пирохлора и бетафита треть урана в поликразе сохранила валентную форму U^{4+} . При этом фракция четырехвалентного урана характеризуется отношением активностей изотопов $\text{AR}(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$, близкой к состоянию векового равновесия.
13. Показано, что в метамиктной структуре поликраза, в отличие от пирохлора и бетафита, материнский изотоп ^{238}U сохраняет более сильную связь с минералом, чем его дочерний продукт распада.
14. Об относительной устойчивости изотопа ^{238}U в поликразе свидетельствует и тот факт, что период полувывщелачивания атомов ^{238}U

из поликразы в два раза превышает таковой для бетафита, циркона или сфена.

15. Изучение эффектов Ширвингтона и Шенга-Куроды показало, что значительная часть радиогенного урана, выбитая в результате ядерной отдачи из зерен поликразы, захватывается силикатной фазой и сохраняется в минеральной композиции Wk-7. Этот результат коррелирует с данными Р. Фляйшера, который рекомендовал вводить в состав актиноидных матриц кремний для улавливания ядер отдачи радиогенных нуклидов.
16. Определение времени жизни треков атомов отдачи в поликразе показало, что разработанный Р. Фляйшером и соавт. метод расчета может быть корректно применен только для минералов, сохраняющих вековое равновесие между изотопами ^{238}U и ^{234}U .

Список публикаций по теме диссертации

Список публикаций по теме диссертации в рецензируемых журналах

1. Hosseinpour Khanmiri M., Bogdanov R.V. On the feasibility of determining the ^{230}Th activity in minerals without the addition of a Th radiotracer // Applied Radiation and Isotopes. 2018. Vol. 133. P. 57–60.
2. Hosseinpour Khanmiri M., Yanson S.Yu., Fomin E.V., Titov A.V., Grebeniuk A.V., Polekhovskiy Yu.S., Bogdanov R.V. Uranium as a possible criterion for the hydro-chemical alteration of betafite // Physics and Chemistry of Minerals. 2018. (in press).
3. Hosseinpour Khanmiri M., Bogdanov R.V. Nuclear chemical effects in the paragenetic mineral association based on polycrase // Radiochemistry. 2018. Vol. 60. P. 79–91.
4. Hosseinpour Khanmiri M., Goldwirt D., Platonova N., Janson S., Polekhovskiy Yu., Bogdanov R. On the identification of Ti-Ta-Nb-oxides in “wiikites” from Karelia // Mining of Mineral Deposits. 2018. Vol. 12. P. 28-38.

Список публикаций в сборниках тезисов конференций

1. Hosseinpour Khanmiri M., Goldwirt D.K., Bogdanov R.V. Isotopic parameters of uranium and thorium in the natural titanium-tantalum-niobate // VIII All-Russian Conference on Radiochemistry "Radiochemistry-2015". Zheleznogorsk, September 28- October 02. 2015. Abstracts. Zheleznogorsk. p. 339 (In Russian).
2. Hosseinpour Khanmiri M., Goldwirt D. K., Platonova N.V., Janson S. Yu., Polekhovski Y.S., Bogdanov R.V. On the identification of titano-tantalo-niobates in wiikites from Karelia // Ninth International Conference on Nuclear and Radiochemistry- NRC9, Helsinki, Finland. August 29 – September 2, 2016. NRC9 Abstracts. Pdf, p. 244.
3. Хоссейнпур Ханмири М., Богданов Р.В. О возможности определения содержания ^{230}Th в минералах без применения радиотрассера // Материалы III Международная научно-техническая конференция. АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАДИОХИМИИ И РАДИОЭКОЛОГИИ. 15 – 17 ноября 2017. г. Екатеринбург. Р. 70-71.
4. Хоссейнпур Ханмири М., Богданов Р.В. Уран как возможный критерий изменения химического состава метамиктного бетафита в процессах химического выветривания // Материалы III Международная научно-техническая конференция. АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАДИОХИМИИ И РАДИОЭКОЛОГИИ. 15 – 17 ноября 2017. г. Екатеринбург. Р. 95-96.
5. Hosseinpour Khanmiri M., Bogdanov R.V. The Effect of Thermochemical Equalization of the Isotopic Compositions of U(IV) and U(VI) During the Recrystallization of Metamict Structures // 2nd International Conference on Nuclear Chemistry in Las Vegas, Nevada, USA. November 15-16, 2017. Journal of Nuclear Energy Science & Power Generation Technology. Vol. 6. Issue. 4. Proceedings of 2nd International Conference on Nuclear Chemistry. Posters & Accepted Abstracts.
6. Hosseinpour Khanmiri M., Fomin E.V., Titov A.V., Bogdanov R.V. Uranium as a possible criterion for the hydro-chemical alteration of betafite // 2nd International Conference on Nuclear Chemistry in Las Vegas, Nevada, USA. November 15-16, 2017. Journal of Nuclear Energy Science & Power Generation Technology. Vol. 6. Issue. 4. Proceedings of 2nd International Conference on Nuclear Chemistry. Posters & Accepted Abstracts.