

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Мохаммада Хоссейнпури Ханмири
«Исследование метамиктных минералов как природных аналогов матриц
для иммобилизации актиноидов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.14 – «Радиохимия»

Диссертация Мохаммада Ханмири – цельная, строго выстроенная работа, посвященная изучению химических последствий альфа-распада и природных гидрохимических процессов в уран-содержащих титан-тантал-ниобиевых минеральных композициях, перспективных для иммобилизации высокоактивных актиноидов.

Написанная прекрасным языком диссертация включает:

- введение, в котором ясно сформулированы цель и методология исследования;
- анализ имеющихся литературных данных о процессах аморфизации природных минералов в результате облучения ядрами отдачи, известных методах структурной идентификации и реконструкции исходного элементного состава этих композиций (Глава 1);
- подробное описание (Глава 2) арсенала используемых для решения поставленных задач методических приемов;
- скрупулезное обсуждение полученных экспериментальных данных (Глава 3);
- сделанные в результате проведенного исследования корректные заключения о структурных и валентных формах существования материнских и дочерних радионуклидов, их физико-химическом поведении в метамиктных минералах.

Материал диссертации изложен на 115 страницах печатного текста, включает 11 таблиц, 15 рисунков, список цитируемой литературы из 103 наименований.

Актуальность и практическая ценность работы для современной радиохимии убедительно обоснованы во вступительной части диссертации, в которой отмечен фрагментарный характер имеющейся на сегодняшний день экспериментальной информации (в частности, отсутствие четких модельных представлений о поведении отвержденных форм радиоактивных отходов в течение многих тысяч лет) и показана перспективность исследования уран-содержащих метамиктных минералов для понимания процессов физико-

химического поведения радионуклидов в условиях длительного (в геологическом масштабе времени) существования радиоактивных твердых тел.

Глава 1 посвящена обзору литературы по теме диссертации. Показано, что метамиктные минералы могут служить источником прогнозной информации при иммобилизации актинидов. Приведено краткое описание истории метамиктных минералов и некоторых химических аспектов процессов метамиктизации. Отмечено, что при конструировании минерального состава матриц для иммобилизации актинидов необходимо решить три взаимосвязанные задачи:

- создать химические условия для изоморфного вхождения радионуклидов в соответствующие кристаллографические позиции минеральных фаз;
- обеспечить химическую устойчивость таких композитов;
- минимизировать влияние пост-эффектов альфа-распада и предусмотреть возможность удержания радиогенных нуклидов в материале матрицы.

Учитывая сказанное, проблемы структурной идентификации титан-танталовых ниобатов и реконструкции их первоначального элементного состава имеет первостепенное значение.

Общая методология проведения экспериментов изложена в **Главе 2**. Для достижения поставленных целей применен методический подход, включающий использование:

- а) рентгенофлуоресцентного анализа для определения элементного состава образцов;
- б) рентгеноструктурного анализа для первичной идентификации образцов и изучения динамики изменения фазового состава минеральных композиций в ходе изохронных термических отжигов;
- в) электронной спектроскопии и микрозондового анализа для реконструкции первоначального элементного состава титан-танталовых ниобатов и изучения химической стойкости этих композиций;
- г) метод химического сдвига энергии рентгеновской эмиссионной $L\alpha_1$ -линии урана для изучения его ред-окс состояния в образцах;
- д) прецизионную альфа-спектрометрию для определения полного содержания урана и тория в образцах, наблюдения за физико-химическим поведением материнского и радиогенного нуклидов.

Предложенная комбинация экспериментальных методов исследования позволила получить **достоверную информацию** о фазовом и элементном составе минеральных композиций, их химической стойкости, зарядовых и структурных формах существования изотопов материнского и радиогенного урана, их физико-химическом поведении в метамиктных минералах.

Основные экспериментальные результаты, приведенные в **Главе 3**, вне всякого сомнения, являются весомым **научным вкладом** в современные геохимию и радиохимию:

- разработана методология реконструкции первоначального элементного состава бетафита (входящего в Ti-Ta-Ni-композиции), позволяющая оценить величину вещественных потерь минерала за время его геологической истории;
- показано, что основным источником потерь катионов (для урана - до 50% от первоначального содержания) является воздействие природных флюидов на метамиктные Ti-Ta-ниобаты;
- для расчета констант скорости выщелачивания урана предложен отличающийся простотой и высокой точностью метод определения активности ^{230}Th без применения ториевого радиотрассера;
- определены зарядовые формы урана (U^{4+} и U^{6+}) в различных «составляющих» Ti-Ta-ниобатов – пирохлоре, бетафите, поликразе;
- установлено, что значительная часть радиогенного ^{234}U , выбитая в результате ядерной отдачи из зерен поликразы, сохранилась в минеральной композиции в результате захвата силикатной фазой.

В качестве **замечаний, пожеланий и дискуссионных вопросов** отмечу следующее.

1. Для идентификации метамиктных Ti-Ta-ниобатов исследовалась динамика термической рекристаллизации метамиктной структуры в результате кратковременных изохронных отжигов минералов. Почему были выбраны именно такие (длительностью 10 минут, с «шагом» в 200 градусов) условия отжига?
2. Для идентификации зарядовых форм урана использовался метод химического сдвига энергии рентгеновской эмиссионной линии урана. Как сказано на с. 37, «...флуоресценция образцов возбуждалась комбинацией тормозного и характеристического излучений, испускаемых серебряным анодом рентгеновской трубки...». Можно исключить при этом влияние интенсивного рентгеновского облучения на общую структуру минерала и валентные формы урана?


3. Для контроля химического выхода урана в качестве радиотрассера применялся ^{232}U (см. с. . 39). Альфа-спектрометрия позволяет с высокой точностью определить полноту извлечения и ^{238}U , и ^{234}U . Из каких соображений использовался этот трассер?

4. Возможно ли идеально точно повторить и элементный состав, и структуру исследованных композиций, рекомендуемых в качестве матриц для иммобилизации актинидов? Если нет, то, полагаю, необходимы сравнительные эксперименты с искусственно синтезированными «аналогичными объектами», в которых в качестве материнского нуклида целесообразно использовать ^{232}U . Малые периоды полураспада материнского и дочерних изотопов (68.9 лет у ^{232}U , 1.91 года у ^{228}Th , 3.63 дня у ^{224}Ra), наличие в генетической цепочке несколько последовательных альфа-распадов позволяют в течение сравнительно короткого времени (5-7 лет) подробно изучить физико-химические трансформации искусственных объектов под действием разнообразных факторов (включая, интенсивность облучения и общий флюенс),

Основные результаты диссертации представлены в научных журналах, рекомендованных ВАК, и на представительных российских и международных форумах. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Квалификационная работа Мохаммада Ханмири является законченным научным исследованием, по своей актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК («Положение о присуждении ученых степеней», утвержденное Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – «Радиохимия».

Начальник метрологической службы – главный метролог Акционерного общества «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», доктор химических наук


И.Е. Алексеев

Алексеев Игорь Евгеньевич
АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»
194021, Санкт-Петербург, 2-ой Муринский пр., 28
Тел.: +7-962-6845381
Email: iea-1960@yandex.ru

Подпись официального оппонента заверяю.
Ученый секретарь, доктор химических наук




И.В. Смирнов

«21» мая 2018 г.