



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ)

мкр. Орлова роща, д. 1, г. Гатчина, Ленинградская область, 188300
Телефон: (81371) 4-60-25, факс: (81371) 3-60-25. E-mail: dir@pnpi.nrcki.ru
ОКПО 02698654, ОГРН 1034701242443, ИНН 4705001850, КПП 470501001

УТВЕРЖДАЮ

№ 9

«23» мая 2018 г.

Заместитель директора по научной работе
НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ



д.б.н. С.В. Саранцева

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» на диссертационную работу **Хоссейнпура Ханмири Мохаммада «Исследование метамиктных минералов как природных аналогов матриц для иммобилизации актиноидов»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – «Радиохимия».

Актуальность темы

Стратегическое направление инновационного развития ядерной энергетики XXI века предусматривает в качестве одной из приоритетных задач создание методологии и технологии надежного захоронения высокоактивных отходов (ВАО) в глубоких геологических формациях. В основе разрабатываемых решений лежит концепция многобарьерной системы изоляции ВАО от биосферы. При этом материал матриц, то есть конечная форма отвержденных отходов, рассматривается как наиболее важный компонент многобарьерной защиты. С наибольшей остротой вопрос о природе матричных материалов проявляется при иммобилизации трансурановых элементов, поскольку альфа-распад актиноидов вызывает аморфизацию кристаллической структуры матриц и резкое снижение их химической стойкости. Поэтому прогноз поведения радионуклидов в течение нескольких тысячелетий хранения в подземном

репозитории является центральной задачей при конструировании матриц для иммобилизации актинидов. Имеется лишь косвенный путь для получения прогностической информации, а именно изучение уран- и торий-содержащих минералов, рассматриваемых в качестве природных аналогов (как пишет автор диссертации) «of aged actinides waste forms». Именно этой проблеме посвящена диссертационная работа, и, соответственно, её актуальность не вызывает сомнения.

Структура и краткое содержание работы

Диссертация состоит из введения и трех глав, первая из которых посвящена обзору литературы по теме диссертации, вторая содержит подробное описание методической части работы, в третьей, включающей три раздела, приведены экспериментальные результаты и их обсуждение. Список цитированной литературы включает 103 наименования. Иллюстративный материал содержит 15 рисунков и 11 таблиц.

Результаты работы, их новизна и обоснованность выводов

Во Введении обоснована актуальность работы, убедительно сформулированы цели и научные задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, обоснована общая логика исследования и указаны соответствующие экспериментальные методы. Положения, выносимые на защиту, полностью согласуются с данными, касающимися новизны работы.

Круг вопросов, отраженных в «Обзоре литературы», достаточно широк и адекватен тематике диссертации. Кратко касаясь истории открытия и исследования метамиктных минералов, автор основное внимание сосредотачивает на описании свойств метамиктных Ti-Ta-ниобатов двух минеральных групп – пирохлора и эвксенита. Сопоставление некоторых термодинамических характеристик рекристаллизации соответствующих минералов позволило автору диссертации поставить под сомнение распространенную концепцию о композитах со структурой (минералах супергруппы) пирохлора как наиболее перспективном типе матриц для иммобилизации актинидов. Ряд фактов, по мнению автора, указывает, что эвксенит-подобные матрицы могут структурно и химически оказаться более стойкими по сравнению с пирохлор-подобными формами отвержденных отходов. Именно проверка этой гипотезы и, в конечном итоге, доказательство её справедливости, явились основной задачей диссертационной работы.

Автор высказывает также важную мысль о том, что формулировка «степень закрепления нуклидов в отвержденных отходах» (ГОСТ Р 5092696) относится к удержанию в матрице лишь материнских нуклидов, скорость выщелачивания которых определяется в ходе стандартных тестов. И только исследование природных аналогов матриц ВАО способно дать информацию о судьбе радиогенных продуктах

альфа-распада, стабилизирующихся в треках атомов отдачи и подверженных более интенсивному выщелачиванию природными флюидами. Этот интересный вопрос нашел отражение в экспериментальной части диссертации.

Автор дает детальное описание проблемы идентификации Ti-Ta-ниобатов из гранитных пегматитов Балтийского щита. Образцы этих минералов, точнее – минеральных ассоциаций, явились объектами диссертационного исследования. Автор анализирует литературные данные о Ti-Ta-ниобатах северного Приладожья и обнаруживает многочисленные противоречия в трактовке их природы. Причину наблюдаемых контрадикций автор диссертации объясняет сложностью однозначной идентификации метамиктных минералов, связанной с отсутствием двух ключевых параметров: кристаллической структуры и первоначального элементного состава. Таким образом, возникает попутная задача – разработать надежную методологию идентификации метамиктных Ti-Ta-ниобатов, описание которой дано в первом разделе Главы 3 «Экспериментальные результаты и их обсуждение».

Знание первоначального состава минерала, а, следовательно, и вещественных потерь минерала за время его геологической истории, полезно при выборе состава и строения минералоподобных матриц, предназначенных для иммобилизации актинидов. Однако методология реконструкции исходного состава метамиктных минералов, как следует из раздела 1.3 диссертации, в литературе не описана. Эту задачу выполнил автор диссертации.

Автор диссертации не просто ссылается на литературные источники или при необходимости их цитирует, но в ряде случаев делает весьма критический их анализ. Касаясь литературных источников, используемых им при разработке методологии реконструкции исходного элементного состава бетафита, автор диссертации весьма жестко указывает на ошибки в одной из цитируемых им статей. Такая работа с литературой свидетельствует о хорошей научной эрудиции М. Хоссейнпура Ханмири.

В главе 2, посвященной методическим аспектам исследования, представлен арсенал экспериментальных методов, используемых в диссертационной работе. В частности, в работе нашли применение четыре различных рентгеноспектральных метода. Весьма основательно выполнены электронно-микроскопические исследования: в ходе последовательного решения поставленных в диссертации задач использовались три различных прибора для SEM-анализа фазового состава образцов с фотофиксацией фаз в режиме дифракции отраженных электронов. Радиохимический анализ, включая альфа-спектрометрию, выполнялся в основном с использованием стандартных и апробированных ранее методик. Однако для определения величины альфа-активности изотопа ^{230}Th автор разработал новый метод, не требующий применения радиотрассера, но при этом повышающий точность анализа и упрощающий выполнение радиоаналитических процедур. Таким образом, знакомство с материалами главы 2 показывает, что методическая база диссертационной работы является вполне надежной и адекватной поставленным научным задачам.

Первый раздел главы 3 посвящен изучению минерального состава исследуемых образцов – так называемых «виикитов» в составе гранитных пегматитов Северного Приладожья. Для решения этой задачи автор диссертации разработал оригинальную методологию идентификации метамиктных Ti-Ta-ниобатов. Хоссейнпур Ханмири – не первый исследователь, кому пришлось решать эту задачу. Но предложенный им подход представляется достаточно обоснованным и информативным. Разработанная методология включает две стадии: на первой (SEM- и EMP-анализ) выдвигается гипотеза, на второй (термическая рекристаллизация метамиктной структуры) выдвинутая гипотеза подтверждается и уточняется. А если она не подтверждается, то указываются факторы, мешающие термическому восстановлению исходной (то есть первоначальной) кристаллической структуры.

Ti-Ta-ниобат, идентифицированный в одном из четырех образцов как бетафит, явился объектом дальнейших исследований. Эти исследования описаны в разделе 3.2. Постановка задачи здесь, а именно – реконструкция первоначальной минеральной формулы бетафита, весьма интересна и, безусловно, актуальна. Определение исходного химического состава минерала дает непосредственную информацию о его вещественных потерях за геологическую историю, а, следовательно, о химической стойкости соответствующих актинид-содержащих матриц. Диссертант развивает методологию реконструкции исходного элементного состава бетафита, основанную на кинетике инконгруэнтного растворения урана, и показывает, что в метамиктном состоянии бетафит потерял более 50 % первоначального содержания урана.

Второй из идентифицированных в диссертационной работе Ti-Ta-ниобатов – поликраз – дал автору возможность сравнить иммобилизационные характеристики минералов супергруппы пирохлора с минералами группы эвксенита. Используя рентгеноспектральный и радиохимический методы анализа, автор показывает, что, несмотря на метамиктное состояние минерала, значительная доля урана в поликразе сохраняет исходное четырехвалентное состояние в отличие от урана в бетафите и пирохлоре. Важны также наблюдения автора о поведении материнского и дочернего изотопов урана, которые являются моделями инкорпорированных в матрицу актинидов и продуктов их альфа-распада. В диссертации убедительно показано, что в бетафите (а по литературным данным – и в пирохлоре) изотоп ^{238}U столь же слабо связан с метамиктной структурой, как и радиогенный уран-234. В метамиктном поликразе картина иная: устойчивость материнского урана существенно выше, чем дочернего. А в доменах, содержащих U(IV), отношение активностей $AR(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ близко к вековому равновесию. Интересны также данные о межфазовом распределении радиогенного урана в исследуемой минеральной композиции. Автор показывает, что в силикатсодержащей системе существенная доля атомов отдачи сохраняется в матрице, будучи захваченной фазой кварца.

Научная и практическая значимость результатов

Полученные данные позволили Хоссейнпуру Ханмири прийти к практически значимому выводу о более высоких иммобилизационных качествах матриц на основе Ti-Ta-ниобата группы AB_2O_6 по сравнению с минералами группы $A_2B_2O_7$.

Вопросы и замечания по диссертации

Мы не можем отметить в диссертации какие-то очевидные ошибки или существенные недостатки. Скорее возникают мысли о необходимости развития работы и дополнительных исследований:

1) На второй стадии идентификации Ti-Ta-ниобатов автор выбрал кратковременный изохронный термический отжиг образцов. Однако нельзя исключить, что более информативным мог бы оказаться как раз неизохронный отжиг, например: при 100°C – 40 мин, при 200°C – 30 мин, при 300°C – 20 мин, при 400°C и выше – 10 мин. Можно ожидать, что такой подход дал бы возможность наблюдать формирование характеристического максимума (или его отсутствие) при более низких температурах, то есть при $100 - 300^\circ\text{C}$.

2) При идентификации образца Wk2 наблюдалось расхождение результатов, полученных на первой и второй стадиях анализа. Данное автором объяснение этого представляется достаточно обоснованным, но, конечно, требует, как и указано в диссертации, проведения некоторых контрольных экспериментов.

3) Выполняя исследования поликраза, автор диссертации делает вывод о ряде преимуществ соответствующей матрицы по сравнению с матрицей на основе бетафита или пирохлора. Но для более надежных выводов надо было бы выполнить ту процедуру, которую автор проделал для бетафита, а именно реконструировать первоначальный элементный состав поликраза. Тогда будет понятно, сколько было урана при образовании минерала и сколько он потерял за геологическую историю. Тем более что скорость метамиктизации зависит от содержания альфа-активных нуклидов.

Высказанные замечания не снижают общей положительной оценки работы, её научной и практической значимости. С большой долей уверенности можно предполагать, что эта работа представит интерес не только для радиохимиков, но и для минералогов.

Заключение

Диссертация обладает внутренним единством и является законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение задачи обоснования целесообразности исследования эвксенит-подобных минералов как природных аналогов матриц для иммобилизации актинидов.

Автореферат по структуре и логике изложения полученных результатов соответствует содержанию диссертации. Имеющиеся публикации, а именно 3 статьи в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК РФ, и доклады на четырех всероссийских и международных конференциях, указывают на достаточную апробацию основных положений диссертации.

По актуальности, степени обоснованности выводов, новизне и практической значимости диссертационная работа полностью отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 28.08.2017), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. По своей тематике работа соответствует паспорту специальности 02.00.14 – «Радиохимия», а её автор, Хоссейнпур Ханмири Мохаммад, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Отзыв обсужден и утвержден на научном семинаре Отделения перспективных разработок в присутствии членов Ученого совета отделения 22 мая 2018 года.

Отзыв подготовил

Руководитель Отделения перспективных разработок Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ) по специальности 01.04.02 – «Теоретическая физика»

А.В. Титов

Titov_av@pnpi.nrcki.ru

Контакты ведущей организации:

ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».
188300, Ленинградская область, г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1.
Тел.: +7 (81371) 460-25, E-mail: dir@pnpi.nrcki.ru.