

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Родионовой Анастасии Андреевны на тему: «Относительная эффективность сорбции Cs, Sr, Ra, Am, Pu, Np и U на минералах при глубинном захоронении радиоактивных отходов» по специальности 1.4.13 – радиохимия

Актуальность тематики диссертационного исследования. Одной из приоритетных проблем атомной энергетики является задача, связанная с безопасным обращением с радиоактивными отходами (РАО). При этом особое внимание уделяется иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО), представляющих основную опасность для окружающей среды. В настоящее время признано, что наиболее эффективным методом изоляции ВАО является их захоронение в глубокие геологические формации. В различных странах, включая Россию, ведется активный поиск наиболее перспективных площадок для захоронения ВАО. Глины, кристаллические породы и солевые формации рассматриваются как основные геологические формации для долговременного захоронения ВАО.

В России на территории Красноярского края на участке «Енисейский» Нижнеканского массива реализуется проект по созданию пункта окончательной изоляции РАО 1 и 2 класса. Технология захоронения ВАО подразумевает их размещение в условиях герметичной изоляции путем создания многобарьерной системы защиты, включающей в себя как инженерные, так и природные барьеры безопасности. Природным барьером, препятствующим попаданию радионуклидов в открытую окружающую среду, являются вмещающие кристаллические породы. Данные породы представляют собой сложную полиминеральную систему с разнообразным минеральным составом. Кроме того, особое значение представляют зоны трещиноватости, которые могут вносить заметный вклад в миграционное поведение радионуклидов. Оценка миграционного поведения радионуклидов

в кристаллических породах из района будущего захоронения является важной задачей как с научной, так и практической точек зрения. Исследованию общих закономерностей сорбции целевых радионуклидов на вмещающих породах будущего захоронения ВАО как важнейшему составляющему набору исходных данных для геомиграционного моделирования посвящена данная работа. Таким образом, **актуальность** представленной работы не вызывает сомнений.

Степень разработанности темы исследования.

Для количественного анализа микрораспределения радионуклидов на минеральных фазах пород и установления вклада каждой минеральной фазы полиминеральной системы в удерживание радионуклидов автором диссертации разработан методический подход определения относительной эффективности сорбции (ОЭС) радионуклидов на отдельных минеральных фазах.

Для количественной оценки сорбции радионуклидов на вмещающих породах будущего пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов автором диссертации использован новый параметр ОЭС, учитывающий одновременное влияние нескольких минеральных фаз на процесс сорбции, и дополняющий подход к количественной оценке сорбции на основе данных о коэффициенте распределения K_d .

На основе анализа микрораспределения радионуклидов Cs, Sr и Am на трещиноватых образцах вмещающих пород при различных температурах определена доминирующая роль вторичных минеральных фаз вмещающих пород участка «Енисейский» в удерживании вышеперечисленных радионуклидов.

Цель данной работы состояла в определении количественного вклада отдельных минералов вмещающих пород участка «Енисейский» в сорбцию Cs, Sr, Ra, Am, Pu, Np и U.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. разработан методический подход количественного анализа

микрораспределения Cs, Sr, Ra, Am, Pu, Np и U на минеральных фазах пород с использованием цифровой радиографии и программ обработки изображений;

2. установлены параметры относительной эффективности сорбции (ОЭС) исследуемых радионуклидов на минеральных фазах цельных образцов пород участка «Енисейский» на основе разработанного методического подхода;
3. проведена сравнительная оценка коэффициентов распределения Cs, Sr, Am, Pu, Np и U на порошках отдельных минералов и параметров ОЭС радионуклидов для цельных образцов пород;
4. установлены параметры ОЭС Cs, Sr, Am на минералах трещиноватых пород участка «Енисейский» на основе разработанного методического подхода, в том числе при различных температурах.

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

1. впервые разработан методический подход количественного анализа микрораспределения радионуклидов на различных минеральных фазах кристаллических пород с использованием цифровых радиограмм и изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ с РСМА);
2. впервые введен параметр относительной эффективности сорбции (ОЭС) радионуклидов на минеральных фазах кристаллических пород, с помощью которого проведена количественная оценка микрораспределения Cs, Sr, Ra, Am, Pu, Np и U на минеральных фазах пород участка «Енисейский»;
3. впервые установлен количественный вклад вторичных минеральных фаз зон трещиноватости в сорбцию Cs, Sr, Am, в том числе в условиях влияния различных температур, и получены значения ОЭС на основе разработанного методического подхода для количественного анализа микрораспределения радионуклидов на минеральных фазах пород.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в получении количественных параметров сорбции и микрораспределения радионуклидов на минеральных фазах цельных пород участка «Енисейский» с целью проведения дальнейшего прогнозного моделирования поведения

радионуклидов в условиях будущего захоронения ВАО. На основе полученных данных и проведения моделирования была определена глубина проникновения растворов, содержащих радионуклиды Cs, Sr, Am, в толщу трещиноватого образца породы участка «Енисейский». Параметр относительной эффективности сорбции может быть применен для определения поверхностных коэффициентов распределения радионуклидов на отдельных минералах цельного образца породы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа А.А. Родионовой изложена на 119 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы. Список цитируемой литературы содержит 215 наименований. Работа содержит 44 рисунка и 14 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель, поставленные задачи и основные защищаемые положения, отмечены ее научная новизна, практическая и теоретическая значимость, представлены апробация работы, ее структура и объем.

В обзоре литературы (**глава I**) приведены краткие сведения о современном состоянии в области обращения с РАО, в том числе концепции окончательной изоляции ВАО в геологических формациях. Одновременно приводятся данные по реализации проекта по размещению хранилища РАО 1 и 2 классов на участке «Енисейский». Данная глава включает обзор сведений о взаимодействии радионуклидов с вмещающими горными породами, в том числе рассмотрены химические процессы, оказывающие влияние на миграцию радионуклидов в среде подземных вод, механизмы и модели, характеризующие удерживание радионуклидов на минеральных фазах вмещающих пород, сорбционные свойства вмещающих кристаллических пород, а также закономерности сорбции отдельных радионуклидов на различных минеральных фазах, входящих в состав вмещающих горных пород. На основе анализа литературных данных по сорбционным свойствам

различных минералов по отношению к радионуклидам А.А. Родионова сделала вывод о том, что подход с использованием параметра K_d для количественной оценки и сравнения сорбционной эффективности минералов имеет ряд недостатков и существует необходимость в получении нового количественного параметра, характеризующего сорбционные свойства минеральных фаз в условиях их конкуренции. Кроме того, рассматривая сорбционные характеристики пород сложного минерального состава по отношению к радионуклидам, нельзя оставлять без внимания наличие трещиноватых зон в массиве, которые являются основными путями миграции радионуклидов. В связи с этим, одним из направлений работы стало изучение вклада минеральных фаз зон трещиноватости в сорбцию радионуклидов с установлением количественных параметров.

В экспериментальной части (**глава 2**) охарактеризованы образцы пород/минеральных фаз, взятых из кернов с разной глубины из 3-х скважин, описаны методики подготовки цельных и порошкообразных образцов для проведения сорбционных экспериментов из различных модельных растворов подземных вод в статических условиях.

В работе использовался комплекс современных инструментальных методов исследования: жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия, альфа-спектрометрия, цифровая радиография с использованием запасающих пластин Imagine Plate, растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ с РСМА), рентгенофлуоресцентная спектрометрия с микронным разрешением (микро XRF), метод физической адсорбции-десорбции азота (БЭТ). Сравнительный анализ радиограмм и РЭМ-изображений проводился с использованием программы ImageJ (Wayne Rasband, USA), для автоматизации процесса применялась программа, разработанная на основе языка программирования Python с применением пакетов scikit-image и scikit-learn. Для определения процентного содержания минералов на поверхности цельного образца породы была применена программа обработки изображений ENVI (L3Harris Geospatial, Boulder, USA).

Глава 3 «*Результаты и их обсуждения*» включает разделы, посвященные

(1) разработке методического подхода количественного анализа микрораспределения радионуклидов на минеральных фазах цельных пород участка «Енисейский»; (2) определению значений относительной эффективности сорбции (ОЭС) радионуклидов на основе разработанного методического подхода; (3) установлению сорбционных свойств минералов участка «Енисейский» на основании валовых сорбционных экспериментов с последующим сравнением поведения радионуклидов в полиминеральной и мономинеральной системах; (4) изучению микрораспределения радионуклидов на минералах пород участка «Енисейский» с учетом трещиноватых зон, в том числе при варьировании температуры; (5) установлению сорбционного поведения цезия на минералах зон трещиноватости в одно- и двухкомпонентных системах.

Для количественной оценки сорбционной способности минералов, входящих в состав цельных образцов пород и представленных полиминеральной системой, по отношению к радионуклидам Cs, Sr, Ra, Am, Np, Pu и U был разработан методический подход, в результате которого был получен новый параметр относительной эффективности сорбции (ОЭС) радионуклидов для отдельных минеральных фаз. Разработанная схема определения ОЭС включает в себя следующие этапы работы: приготовление плоско-полированных препаратов; проведение сорбционного эксперимента; получение изображений радиограмм препаратов для установления пространственного распределения сорбированных радионуклидов; определение минеральных фаз с применением РЭМ с РСМА; проведение сравнительного анализа радиограмм и РЭМ изображений; расчет параметра ОЭС.

Особое внимание в данной схеме уделялось проведению сравнения радиограмм и РЭМ-изображений с отмеченными минеральными фазами. При этом использованы 2 метода сравнительного анализа. Обработка радиограмм с последующим проведением их сравнения с РЭМ-изображениями и расчетом

параметра ОЭС проводилась с применением программы обработки изображений ImageJ (метод 1) и программных пакетов scikit-image и scikit-learn на основе языка программирования Python (метод 2, полуавтоматический режим). Основным недостатком метода 1 заключался в значительной доле ручной обработки результатов. Недостаток метода 2 состоял в том, что для проведения автоматической обработки РЭМ-изображений и радиограмм необходимо было получить данные изображения с одинаковыми размерами для последующего их точного наложения друг на друга. В отличие от метода 1, основанного на применении программы ImageJ, полуавтоматическим методом 2 удалось разграничить некоторые минеральные фазы, для которых интенсивность фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) попадает в одинаковый диапазон. Сравнивая результаты, полученные двумя методами, для кварца, биотита и монацита А.А. Родионова отметила сходимость ОЭС. Таким образом, на основании разработанного методического подхода впервые установлен параметр ОЭС, позволяющий охарактеризовать вклад отдельных минеральных фаз цельных образцов в сорбцию различных радионуклидов.

Оценка сорбционных свойств цельных образцов вмещающих пород из скважины Р12 ПГЗРО «Енисейский» по отношению к радионуклидам ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{241}Am , $^{237,239}\text{Np}$, $^{239,240}\text{Pu}$ и $^{232,238}\text{U}$ путем расчета ОЭС позволила провести сравнение минералов в условиях их конкуренции (полиминеральная система). В результате установлено, что сорбция ^{137}Cs преимущественно протекает на биотите и мусковите, ^{226}Ra – на мусковите, апатите и цеолите, ^{241}Am – на апатите, $^{239,240}\text{Pu}$ – на апатите и магнетите, $^{237,239}\text{Np}$ – на монаците, гидроксиапатите и кальците, $^{232,238}\text{U}$ – на мусковите и биотите. При этом отмечено, что кварц обладает самой низкой сорбционной эффективностью по отношению ко всем изученным радионуклидам.

Сравнительный анализ сорбционных свойств минеральных фаз в полиминеральной и мономинеральной системах показал согласованность изменения величин ОЭС и K_d радионуклидов, полученных соответственно для цельных и порошкообразных образцов. Однако в количественном отношении

наблюдается заметная разница в значениях ОЭС и K_d , полученных в мономинеральной и полиминеральной системах, между минералами, обладающими низкой и высокой сорбционной эффективностью: для значений K_d на несколько порядков, для ОЭС – максимум в 4 раза.

Одним из важных вопросов, решенных в диссертации, являлось изучение микрораспределения радионуклидов с учётом трещиноватых зон. Для анализа сорбционных свойств вмещающих пород участка «Енисейский» с учетом наличия минералов-заполнителей трещин был выбран цельный образец из скважины P11. На основании данных РЭМ с РСМА было установлено, что в состав трещиноватого образца P11 входят следующие минералы: хлорит, эпидот, калиевый полевой шпат, альбит, цеолит, кварц, рутил, кальцит. Изучение сорбционных свойств порошкообразного трещиноватого образца по отношению к ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{241}Am показало, что коэффициенты распределения (K_a), рассчитанные на площадь поверхности данного образца, увеличивается в ряду $^{90}\text{Sr} < ^{137}\text{Cs} < ^{241}\text{Am}$, при этом америций является наиболее удерживаемым радионуклидом на данном образце. Одновременно исследование микрораспределения радионуклидов по цельному образцу показало, что ^{137}Cs и ^{90}Sr преимущественно сорбировались на вторичном минерале – хлорите, который является заполнителем трещин, а также в зонах с мелкодисперсными минеральными фазами такими как цеолит, силикаты РЗЭ и хлорит. Минеральные фазы: кварц, полевые шпаты, кальцит характеризуются низкой эффективностью сорбции по отношению к ^{137}Cs и ^{90}Sr . Америций распределился по всем фазам трещиноватого образца.

Для установления вклада отдельных минеральных фаз зон трещиноватости в удерживание радионуклидов автором было изучено поведение ^{137}Cs на порошках минеральных фаз кварца, биотита и цеолита NaA, которые имитировали минеральные фазы, заполняющие трещины, в образце P11. Изучение сорбции ^{137}Cs на вышеописанных минеральных фазах проводилось в системах двух типов: однокомпонентных, где минералы представлены по отдельности, и двухкомпонентных, где минералы были

сгруппированы в системы: кварц-биотит и кварц-цеолит NaA. Показано, что сорбция ^{137}Cs в двухкомпонентной системе кварц-биотит протекает эффективнее, чем суммарная сорбция ^{137}Cs на тех же минеральных фазах, взятых по отдельности. Для системы цеолит-кварц разница между суммарной сорбцией ^{137}Cs на отдельных минералах и сорбцией в двухкомпонентной системе не наблюдается.

Особый интерес представляют данные по изучению микрораспределения ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{241}Am на минеральных фазах образца P10 участка «Енисейский» в зависимости от температуры среды. В состав образца P10 входят следующие минеральные фазы: хлорит, эпидот, калиевые полевые шпаты, альбит, цеолит, кварц и магнетит. Анализ ОЭС цельного образца P10 по отношению к ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{241}Am показал, что при 25°C наименее удерживаемым элементом является ^{90}Sr , в то время как ^{137}Cs и ^{241}Am удерживаются значительно лучше. Однако при увеличении температуры до $50-70^\circ\text{C}$ ^{90}Sr удерживается лучше ^{137}Cs и ^{241}Am . В тоже время анализ данных цифровой радиографии показал неравномерное распределение ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{241}Am на минеральных фазах поверхности образца P10 при всех исследуемых температурах. Вне зависимости от температуры среды ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{241}Am преимущественно удерживаются на Ca(Sr)-цеолите, который относится к вторичным минералам, формирующим минеральный состав трещин.

В заключение следует отметить, что в результате исследования сорбционных свойств монолитных образцов пород из трёх различных скважин участка «Енисейский» (P12, P11, P10), в том числе образцов с наличием трещиноватых зон, был установлен количественный вклад основных минеральных фаз пород в удерживание радионуклидов с различным химическим поведением.

Одним из основных результатов исследования, проведенного А.А. Родионовой, является установления преимущественных удерживающих фаз на поверхности минеральных фаз пород участка «Енисейский» путем анализа значений ОЭС, полученных по разработанной автором методике. Для

радионуклидов Cs, Sr, Ra, Am, Pu, Np и U выделены следующие преимущественные удерживающие фазы: мусковит, биотит и хлорит для Cs; мусковит, хлорит и Ca(Sr)-цеолит для Sr/Ra; биотит для U; апатит и Ca(Sr)-цеолит для Am; магнетит и апатит для Pu; монацит и магнетит для Np.

В **заключении** приведены выводы по результатам диссертационной работы.

Достоверность полученных автором результатов подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, воспроизводимостью результатов, полученных в лабораторных условиях, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Публикации. Основные материалы работы отражены в 15 публикациях, в том числе 4 статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 2 статьи в рецензируемых научных изданиях и 9 тезисов докладов.

Несмотря на несомненные достоинства работы, помимо вышеуказанных комментариев существует ряд **замечаний и вопросов**:

1. В работе часто встречается выражение «*минеральные выполнения трещин*», при этом в некоторых случаях автор также использует словосочетание «*минералы-заполнители трещин*». Есть ли какая-то разница в двух понятиях? Возможно, правильнее и понятнее использовать выражения «*минеральные заполнения*» или «*минеральные наполнения*».
2. На рисунке 3.14 в случае сорбции стронция на порошках минералов автор отмечает, что при увеличении соотношения жидкой и твердой фазы сорбция на кварце возрастает, тогда как для мусковита, биотита и апатита она снижается. Чем объясняется такое расхождение?
3. При расчёте параметра относительной эффективности сорбции для смеси минералов производится ли учёт площадей, занимаемых минералами

данной смеси?

4. На примере таблицы 3.4 в случае сорбции америция отмечено, что минеральная фаза мусковита обладает большей сорбционной эффективностью, чем смесь минералов мусковита и кварца. Чем можно объяснить такую разницу?
5. В тексте диссертации присутствуют опечатки и пунктуационные ошибки.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. Диссертационная работа по своему содержанию соответствует паспорту специальности 1.4.13 – радиохимия по области исследований: состояние и распределение радионуклидов в различных фазах, методы радиохимического анализа, автордиография, проблемы обращения с радиоактивными отходами, формы существования и миграции радионуклидов в природных средах.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.13 - радиохимия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель **Родионова Анастасия Андреевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 - Радиохимия.

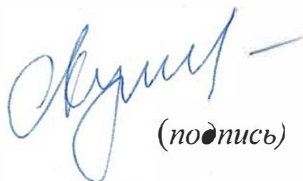
Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

заместитель директора по научной работе

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии
наук

КУЛЮХИН Сергей Алексеевич



(подпись)

«05» марта 2024 г.