

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Поляковой Татьяны Романовны на тему: «Поведение урановых оксидных «горячих» частиц в реальных объектах и модельных средах» по специальности 1.4.13 – радиохимия

Актуальность тематики диссертационного исследования. Аварии и штатная работа предприятий ядерного топливного цикла, испытания и аварии носителей ядерного оружия, а также использование обедненного урана в качестве боеприпасов являются главными источниками поступления урановых «горячих» частиц в окружающую среду. **Актуальность** данной диссертационной работы обусловлена тем, что «горячие» частицы (микрочастицы с высоким содержанием радиоактивных элементов) представляют особую опасность для человека, поскольку их воздействие на организм имеет не только механическую и химическую природу, но и приводит к внутреннему облучению легких и других органов и тканей человека.

Степень разработанности темы исследования.

Для оценки поведения «горячих» оксидных урановых частиц в различных жидких средах (жидкость ЖКТ, легочная жидкость, природные воды) осуществлен синтез серии оксидов урана (UO_{2+x} , U_4O_9 , U_3O_8 , $\alpha\text{-UO}_3$), имитирующих урановые топливные «горячие» частицы, а также их характеристика методами рентгеновской и нейтронной дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), околоразрывной структуры (XANES) и протяженной тонкой структуры (EXAFS) спектров рентгеновского поглощения.

Для оценки распределения радионуклидов в пробах радиоактивно загрязненных объектов разработан методический подход, основанный на радиографическом определении доли активности, заключенной в «горячих» частицах (HP_{fr} – «hot» particles fraction).

Для определения закономерностей поведения «горячих» частиц в окружающей среде, образовавшихся при аварии на Чернобыльской АЭС, проведена диагностика отдельных «горячих» частиц, выделенных из различных образцов почв, неразрушающими методами, в том числе методами спектроскопии КР, околоразрывной структуры спектров рентгеновского поглощения XANES, спектроскопии с высоким разрешением по энергии HERFD XANES, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ).

Цель данной работы состояла в разработке комплексного подхода к установлению валентного состояния, изотопного состава и форм нахождения урана в урановых оксидных «горячих» частицах при различных условиях их образования и среды нахождения.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. синтез серии оксидов урана (UO_{2+x} , U_4O_9 , U_3O_8 , $\alpha\text{-UO}_3$), имитирующих урановые топливные «горячие» частицы. Характеризация полученных оксидов методами рентгеновской и нейтронной дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), околокраевой структуры (XANES) и протяженной тонкой структуры (EXAFS) спектров рентгеновского поглощения;
2. установление структурных трансформаций синтезированных частиц оксидов урана в растворах-имитаторах дождевой воды и жидкостей организма человека;
3. разработка методического подхода к оценке распределения форм радионуклидов в пробах радиоактивно загрязненных объектов: радиографическое определение доли активности, заключенной в «горячих» частицах (HP_{fr} – «hot» particles fraction);
4. выделение и диагностика отдельных «горячих» частиц неразрушающими методами, в том числе методами спектроскопии КР, околокраевой структуры спектров рентгеновского поглощения XANES, спектроскопии с высоким разрешением по энергии HERFD XANES, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) для определения закономерностей поведения «горячих» частиц в окружающей среде в зависимости от условий их образования.

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

1. Впервые разработан методический подход к радиографическому определению доли активности (HP_{fr}), заключенной в «горячих» частицах, в природной техногенно загрязненной пробе. Этот параметр позволит оценить вклад особой кинетически стабильной формы нахождения радионуклидов – «горячих» частиц, в суммарную активность пробы.
2. Впервые определены структурные трансформации частиц оксидов урана с различной степенью окисления в имитаторах жидкостей организма человека с использованием неразрушающих методов, основанных, в том числе, на синхротронном излучении.
3. Впервые с использованием метода HERFD XANES было установлено соотношение степеней окисления урана в «горячей» частице чернобыльского происхождения. Впервые для чернобыльских «горячих» частиц был использован комплекс методов (МСВИ, XANES, КР-спектроскопия, гамма-спектрометрия) для определения изотопных отношений урана и степени окисления урана.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в разработке методического подхода к радиографическому определению доли активности пробы (HP_{fr}), заключенной в «горячих» частицах, который может быть применен к любому техногенно загрязненному объекту. Этот метод, совместно с гамма-спектрометрическим определением

соотношения активностей ^{241}Am и ^{137}Cs , позволит оценивать такие параметры как запасы «горячих» частиц в почвах без предварительной пробоподготовки и длительного анализа. Проведение таких исследований позволяет правильно организовать рекультивацию загрязнённых территорий. Исследования трансформации урановых оксидных микрочастиц в имитаторах жидкостей организма человека могут быть использованы для оценки дозовой нагрузки на лёгкие и остальные внутренние органы человека. Детальное изучение поведения «горячих» частиц с различным валентным состоянием урана позволяет получить информацию об их влиянии на здоровье при вдыхании или проглатывании, а также о поведении различных радионуклидов, содержащихся в «горячих» частицах, в условиях окружающей среды и, следовательно, оценить долгосрочный риск для персонала, работающего в зонах радиоактивного загрязнения. Комплекс неразрушающих методов характеристики отдельных микрочастиц, применяемый в работе, может быть использован как для целей радиоэкологии, так и для ядерной криминалистики и дозиметрии.

Структура и объем работы. Диссертационная работа Т.Р. Поляковой изложена на 129 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Список цитируемой литературы содержит 225 наименований. Работа содержит 16 таблиц и 74 рисунка.

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.

Обзор литературы (**глава I**) состоит из четырех подразделов. В первом описаны известные сведения об уран-оксидных «горячих» частицах, в том числе чернобыльских топливных частицах. Второй подраздел посвящен структурным характеристикам, методам синтеза и характеристики оксидов урана, а также описанию исследований трансформации твердой фазы оксидов урана в различных средах. Третий подраздел содержит информацию о методах поиска «горячих» частиц и анализа форм урана в них. В четвертом подразделе представлено заключение из обзора литературы о том, что открытыми для исследования остаются вопросы взаимосвязи степени выгорания топлива – материала чернобыльских «горячих» частиц с состоянием окисления урана в них и глубиной их разрушения, закономерности фазовых трансформаций оксидов урана в имитаторах жидкостей организма и природных водах, а также возможности количественной неразрушающей прямой оценки количества «горячих» частиц в образцах почв.

В экспериментальной части (**глава 2**) представлено описание синтеза оксидов урана (UO_{2+x} , U_4O_9 , U_3O_8 , $\alpha\text{-UO}_3$), имитирующих урановые топливные «горячие» частицы, а также методы исследования физико-химических свойств как исходных синтезированных частиц, так и частиц, участвующих в экспериментах по растворению в различных жидкостях (жидкость ЖКТ, легочная жидкость, дождевая вода).

В работе использовался широкий комплекс современных приборов для физико-химических исследований: термоаналитический комплекс NETZSCH STA 449 F3 Jupiter; рентгеновский дифрактометр Panalytical Aeris с излучением $\text{CuK}\alpha$ и PIXel3D детектором и программное обеспечение для обработки дифрактограмм HighScore Plus 3.0.5; Фурье-дифрактометр высокого разрешения на исследовательском нейтронном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна, Россия); персональный радиационный дозиметр RadEye SPRD (Thermo Scientific); растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром INCA Energy-350 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) и программой обработки спектров Oxford Instruments INCA; масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant MS Elite (Analytik Jena); жидкостной сцинтилляционный спектрометр Tri-Carb® 2810 TR (Perkin Elmer); радиографическая система Cyclone Storage Phosphor (PerkinElmer) с гибкой запасающей пластиной многократного использования Imaging Plate и программа для обработки радиографических изображений OptiQuant; твердотельный альфа-трековый детектор PADC Solid state nuclear detector MTrack GMScientific Ltd.; оптический микроскоп Olympus BX-51 (Япония); растровый электронный микроскоп ESEM (Philips XL30, remX GmbH, Bruchsal, Германия) с ЭДС детектором (SDD-Detector, remX GmbH, Bruchsal, Германия); микроманипулятор Kleindiek Nanotechnik MM3A (Reutlingen, Германия); двулучевой растровый электронный микроскоп FEI Scios (Thermo Fisher Scientific); спектрометр комбинационного рассеяния Renishaw inVia Reflex Microscope system with Peltier-cooled CCD; времяпролетный масс-спектрометр вторичных ионов TOF-SIMS.5, IONTOF с лазером для резонансного возбуждения атомов определенных элементов (IRS, Ганновер, Германия); масс-спектрометр вторичных ионов CAMECA ims 4f (ЦКП «Синхротрон», Москва, Россия); станция Структурного материаловедения (СТМ), Курчатовский источник синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия); станция нейтронной порошковой дифракции ДИСК, Исследовательский нейтронный реактор ИР-8 (НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия); синхротронная станция Rossendorf beamline (ROBL/BM20), Европейский центр синхротронного излучения (European synchrotron radiation facility ESRF, Гренобль, Франция)

Особый интерес представляет радиографический эксперимент, связанный с

процессом исследования реальных проб, отобранных в полевых условиях в зонах загрязнения после аварии на Чернобыльской АЭС, выделения из них «горячих» частиц и их характеристики.

Глава 3 «Обсуждение результатов» включает разделы, посвященные (1) синтезу оксидов урана (UO_{2+x} , U_4O_9 , U_3O_8 , $\alpha\text{-UO}_3$), имитирующих урановые топливные «горячие» частицы, и обсуждению их структурных особенностей; (2) анализу структурных трансформаций, а также кинетике растворения оксидов урана в имитаторах жидкостей организма человека и дождевой воде; (3) анализу результатов радиографического эксперимента и обсуждению возможности применения параметра HP_{fr} для анализа радиоактивно загрязненных почв; (4) характеристики отдельных «горячих» частиц чернобыльского происхождения и обсуждению зависимости глубины их разрушения как от степени выгорания топлива, так и от степени окисления урана.

В качестве имитаторов урановых топливных «горячих» частиц автором диссертации выбраны оксиды урана в разных степенях окисления: UO_{2+x} ($x = 0 - 0.2$), U_4O_9 , U_3O_8 , $\alpha\text{-UO}_3$. Оксиды были синтезированы в лабораторных условиях и исследованы методами рентгеновской и нейтронной дифракции, спектроскопии КР, околограевой тонкой структуры XANES и протяженной тонкой структуры EXAFS спектров рентгеновского поглощения, электронной микроскопии.

Автором установлено, что средний размер частиц $\text{UO}_{2.05}$, $\text{UO}_{2.10}$, $\text{UO}_{2.15}$ и $\text{UO}_{2.20}$ по данным РЭМ составил около 300 нм, варьируя от 150 до 450 нм. В тоже время морфология стехиометричного UO_2 и U_4O_9 сильно отличается от UO_{2+x} – частицы крупнее на несколько порядков, их диаметр составляет – в среднем 3.5 мкм (от 1 до 7 мкм). Различие в размерах частиц автор связывает с разными условиями синтеза. Следует отметить, что данные, приведенные на рисунке 2, размещенного в Приложении, заметно отличаются от данных, приведенных на рис. 46. Из рис. 46 видно, что размеры некоторых частиц стехиометричного UO_2 и U_4O_9 заметно превышают 100 мкм.

Исследование растворение оксидов урана ($\text{UO}_{2.05}$, U_4O_9 , U_3O_8 , UO_3) в имитаторах жидкостей организма и дождевой воды показало, что для каждого оксида морфология и размер частиц меняется по-разному. Морфологические изменения наблюдаются для всех оксидов, однако наиболее заметные автор наблюдал в случае U_4O_9 . Размеры частиц уменьшаются в случае $\text{UO}_{2.05}$ и U_4O_9 , и практически не меняются для U_3O_8 и UO_3 . Автором показано, что уменьшение размера частиц $\text{UO}_{2.05}$ и U_4O_9 при выдержке в различных жидкостях связано с растворением поверхностного слоя частиц, содержащего соединения урана, окисленного до шестивалентного состояния. Растворение частиц UO_3 сопровождается его перекристаллизацией в жидкостях ЖКТ и легочной жидкости.

Для перехода от имитаторов «горячих» частиц в виде микрочастиц оксидов урана к анализу реальных «горячих» частиц, отобранных в окружающей среде, Т.Р. Поляковой была применена цифровая радиография с использованием гибких запаасающих пластин Imaging Plate (IP), позволяющая распознать локальное скопление радионуклидов в различных образцах природных объектов (почва, мох и т.д.) и получать количественные или сравнительные полуколичественные данные о распределении активности в пробах.

Особый интерес представляют эксперименты по анализу отдельных «горячих» частиц достаточно большого размера, выделенных из почвенных проб для проведения локального микроанализа. Выделению отдельных «горячих» частиц предшествовал радиографический анализ образцов почв, взятых из различных районов, загрязненных в результате аварии на Чернобыльской АЭС.

По размерам все изученные Чернобыльские частицы были разделены на две группы: размером более 20-25 мкм и размером менее 20 мкм. Было найдено, что частицы различаются по форме и характеру поверхности. Автором диссертации были выделены и охарактеризованы частицы, имеющие (1) гладкую поверхность и форму с отчетливыми гранями и ребрами исходных топливных зерен, (2) негладкую на субмикронном уровне поверхность, (3) форму с более или менее четкой слоистости, (4) форму, имеющую слабо очерченные ребра и грани с большим количеством внутризеренных пор выхода газов-продуктов деления по всей поверхности частицы, а также состоящие из микрометровых зерен с видимыми гранями и углами и с субмикронными порами на поверхности.

Анализ «горячих» топливных частиц методом МСВИ позволил определить в них соотношения изотопов урана $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, на основании которых Т.Р. Поляковой были сделаны выводы о степени выгорания топлива. Эти выводы были подтверждены результатами радиометрического анализа, в результате которого были определены соотношения активностей $A(^{241}\text{Am})/A(^{137}\text{Cs})$ в составе частиц. В исследованном наборе частиц присутствовали образцы, соответствующие топливу с низкой степенью выгорания, так и образцы, соответствующие топливу с высокой степенью выгорания. Использование различных спектральных методов (XANES, HERFD XANES, КР) позволило провести сравнение «горячих» топливных частиц Чернобыльского происхождения с референсными оксидами урана и сделать выводы об их строении и степени окисления урана. Автором диссертации был сделан вывод о том, что частицы, в которых уран находится в четырехвалентном состоянии, как с высокой степенью выгорания топлива – материала частиц, так и с низкой степенью выгорания, не имеют следов разрушений и расслаивания за 30 лет пребывания в окружающей среде. Группа частиц с ураном в шестивалентном состоянии резко отличается по морфологическим особенностям. Процесс разрушения

частиц искажил первоначальную форму частиц; в отдельных участках отмечена слоистость, характерная для оксидов и оксигидроксидов U(VI). По результатам МСВИ, их степень выгорания была высокой для чернобыльского топлива. Согласно классификации топливных частиц, частицы с U(IV) можно отнести к подгруппе частиц UO_2 , а частицы с U(VI) – к подгруппе UO_{2+x} . В отличие от частиц подгруппы UO_2 частицы подгруппы UO_{2+x} менее стабильны и время их полураспада оценивается в диапазоне от 1 до 14 лет.

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 5 печатных публикациях, в том числе в 4 статьях в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. Материалы диссертации неоднократно докладывались на Международных и Российских конференциях.

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

1. В разделе 2.3 при описании эксперимента по изучению растворения частиц оксидов урана в различных жидкостях (жидкость ЖКТ, легочная жидкость) отмечено, что *«После завершения эксперимента образцы центрифугировали, механически удаляли жидкость и высушивали оксидные частицы на воздухе при комнатной температуре.»* Возникают вопросы: во-первых, проводили промывку образцов или нет? и, во-вторых, если не проводили, то как учитывали присутствие пленок солей из жидкостей на поверхности частиц при различных спектральных анализах?
2. В разделе 3.1.1 отмечено, что *«Средний размер частиц исходного оксида $UO_{2.05}$ по данным РЭМ (рис. 46, П2 Г) составил около 300 нм, варьируя от 150 до 450 нм. ... Морфология стехиометричного UO_2 и U_4O_9 сильно отличается от UO_{2+x} – частицы крупнее на несколько порядков, их диаметр составляет – в среднем 3.5 мкм (от 1 до*

- 7 мкм).» Вывод не совпадает с иллюстративным материалом. Во-первых, 300 нм (0.3 мкм) отличается всего на порядок от 3.5 мкм, а не на порядки. Во-вторых, из рис. 46 следует, что для UO_2 и U_4O_9 имеются частицы явно крупнее и размер некоторых из них составляет десятки и даже сотни мкм.
3. Автор часто использует общие формулировки для описания свойств оксидов урана, хотя необходимо приводить конкретные соединения. Так, например, на стр. 76 автор указывает, что *«При выдерживании в жидкостях происходит окисление поверхности микрочастиц оксидов урана.»* Остается неясным, это касается всех оксидов, включая UO_3 и U_3O_8 или только U_4O_9 , U_3O_7 и UO_{2+x} ? Аналогичная фраза встречается на стр. 84.
 4. В разделе 3.2.2 указывается, что *«Положение линий (рис. 53 Г) в спектрах КР образца UO_3 после эксперимента по растворимости также существенно меняется. После воздействия легочной жидкости вместо пика 852 см^{-1} появляются пики при 818 см^{-1} и 990 см^{-1} , что может свидетельствовать о наличии органических примесей.»* Неясно, почему в аналогичных экспериментах с другими оксидными частицами никаких органических примесей автор не обнаружил?
 5. В разделе 3.2.2 автор отмечает, что *«Для U_3O_8 было замечено наличие примесей в виде более восстановленной формы оксида на поверхности гранул (максимум в районе 520 см^{-1}).»* В тоже время неясно, почему аналогичных примесей не обнаружено на поверхности частиц UO_3 ?
 6. 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 области исследований: соединения радиоактивных элементов, синтез, строение, свойства, определение радиоактивных элементов и изотопов, методы радиохимического анализа, автордиография, формы существования и миграции радионуклидов в природных средах, естественные и техногенные радионуклиды в биосфере, определение радионуклидов в объектах окружающей среды.

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 наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель **Полякова Татьяна Романовна** 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)

«30» января 2025 г.