

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации Ван Цайлунь
«Распространение ионов щелочных и щелочноземельных элементов через
природный и облученный слоистые минералы»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 2.4.9 – Ядерные энергетические установки, топливный цикл, радиационная
безопасность

Активное развитие атомной энергетики неизбежно приводит к образования радиоактивных отходов разной степени активности, которые согласно принятым мировым нормам и рекомендациям МАГАТЭ должны быть изолированы от биосфера и зоны влияния человека в геологически формациях с использование многобарьерной системы, включающей в себя геологический и инженерный барьеры. В состав инженерных барьеров в том числе входят глинистые материалы, главная задача которых обеспечить ограничение распространения радионуклидов во вмещающие породы. Среди таких материалов могут быть использованы бентонитовые глины. Учитывая российский опыт по выводу из эксплуатации ядерно- и радиационно-опасных объектов также могут быть рассмотрены с точки зрения обеспечения безопасности объектов ядерного наследия каолиновые глины с добавками бентонита и вермикулит-подобного глинистого сырья.

Необходимость обоснования долговременной безопасности объектов изоляции РАО предъявляет высокие требования к составу и сохранению свойств инженерных барьеров на перспективу в десятки, сотни и даже миллионы лет в зависимости от характеристик отходов. В связи с этим рассмотрение взаимодействие глинистых минералов с различными катионами и влияние излучения на обеспечение функций безопасности представляется актуальной задачей.

В работе представлены результаты по взаимодействию поверхности глинистых минералов и ряда катионов, вопросы диффузии и набухания, полученные методами квантово-химического моделирования, что безусловно отражает новизну работы в связи с тем, что подобных исследований почти не проводится в России и могут быть использованы при условии их развития использованы для обоснования долговременной безопасности объектов изоляции РАО.

К сожалению, диссертант почти не ознакомился с обширной литературой на русском языке по вопросам глинистых материалов, особенностей их состава, строения и свойств, иначе бы не было допущено такое обилие ошибок в терминологии. Вот некоторые из них:

- глинистые минералы, а не минералы глин;
- в контексте создания барьера мы имеем дело с глинистыми материалами, которые перед этим специально сушатся, дробятся, уплотняются, увлажняются и многое другое, поэтому «глиной» называть не корректно;
- межслоевое пространство, а не межпакетное (пакет, согласно принятым классификациям, состоит из слоя и межслоя, таким образом, в контексте работы, имеется в виду именно межслоевое пространство);

- слоистые минералы не могут иметь схожую с глинами структуру, так как это категории разных рангов;
- тетраэдрические и октаэдрические сетки, не листы;
- адсорбция происходит на базальной поверхности (не важно внешней или внутренней/межслоевой), а не на поверхности пакета;
- безводный минерал иллит – не корректное использование термина при условии особенностей его строения, вероятно, имелось в виде – не водонасыщенный или что-то подобное;
- период полураспада радионуклидов влияет не на глинистый минерал как таковой, а на обеспечение долговременной безопасности инженерного барьера на основе глинистого материала и т.д.

В ходе ознакомления с авторефератом диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. Диссертантом указывается, что короткоживущие радионуклиды являются наиболее опасными компонентами РАО ядерной энергетики. Однако, это не совсем так, в особенности для высокоактивных отходов, которые планируются к захоронению в глубоко залегающих геологических формациях, таких как кристаллические породы участка недр «Енисейский», где разрабатывается концепция российского могильника. Здесь необходимы уточнения по типу объектов и РАО.
2. Автором для экспериментальных работ использована смесь каолин-бентонит-вермикулит, которая применялась для создания внутреннего барьера при выводе из эксплуатации ряда объектов. Однако, в этом случае следовало бы добавить ссылки на работы. Это замечание касается и всего авторефера в целом, так как в нем нет ссылок на другие работы, что осложняет понимание материала работы.
3. Автором указана цель – определение межпакетного распределения частиц. Не очень понятно, что имеется в виду и не прослеживается по тексту авторефера. Видимо, здесь допущены какие-то ошибки в написании.
4. При обсуждении поведения межпакетных катионы Na^+ документируется, что они «концентрируются на расстояниях 3,71 Å, 7,14 Å, 9,99 Å, 11,71 Å, 13,42 Å от центра октаэдрического слоя пакета» и здесь возникает сразу 2 вопроса – октаэдрического или тетраэдрического? и как происходит взаимодействие соседних слоев между собой, если расстояние между ними достигает 11 и 13 и более Å, то есть на расстоянии больше величина слоя? Подобные вопросы возникают и при анализе количества воды, адсорбированной на поверхности. Вероятно, здесь имеются в виду взаимодействия на поверхности, а не собственно в межслое, что безусловно является важным и актуальным направлением работ, но недостаточно четко охарактеризованы в авторефере.
5. Диссертантом указывается, что при облучении развиваются точечные дефекты, но при этом никак не демонстрируются модельными расчетами или экспериментами и не уточняется что имеется в виду.

К экспериментальной части работ оказалось наибольшее количество замечаний:

1. Нет обоснования величины, при которой проводилось облучение. Хотелось бы увидеть, как это соотносится с реальными объектами, какую дозу и в течение какого периода можно ожидать в объектах изоляции РАО с подобными глинистыми материалами в качестве компонентов инженерных барьеров.
2. При указании присутствия песчаной фракции следует указывать размерность.
3. «камни» - такого термина в минералогии не существует, следовало бы уточнить, что под этим понимается.
4. Методом рентгеновской дифракции определяется минеральный состав, а «песок» определен быть не может, так как это не является минералом. Если под этим термином понимался кварц, что следует из приведенных в диссертации дифрактограмм, то следовало бы его так и называть. При этом, кварц может присутствовать и в виде крупных зерен и в виде очень малых, на уровне в 10-100 мкм.
5. Описание расчета количественного содержания «песка», приведенное в работе не корректное. В тексте автореферата его нет, указывается только содержание в 4.2%. Безусловно, содержание кварца выше, судя по приведенным в работе дифрактограммам.
6. В таблице 4 приведены данные химического состава.

Указывается, что «Потери массы при прокаливании составляют 11,32 ...за счет испарения межпакетной (кристаллической)воды» К сожалению, это не только адсорбированная вода, поэтому выводы, что «...это количество испарившейся воды соответствует однослоиной гидратации минералов смеси глин» также не корректно.

7. В подразделе, посвященном определению коэффициента диффузии, что безусловно является достоинством работы, не указано (или недостаточно четко указано) при какой плотности готовились образцы глинистых материалов, а также не уточняется, о какой плотности идет речь (вероятно, о плотности скелета, но это не указано).
8. Не приведено описание расчета времени защитного действия (ВЗД) и для какого радионуклида рассчитывалось, а также не приведена погрешность расчета.
9. Исходя из того, что в работе были задействованы только 2 образца, по которым, вероятно, было сделано только по одному опыту (при одной плотности и для одного состава воды), нет возможности оценить погрешность и можно считать, что значения коэффициента диффузии $6,75 \cdot 10^{-12}$ и $8,05 \cdot 10^{-12}$ $\text{м}^2/\text{с}$ – являются по сути одинаковыми, также как и значения величины ЕКО 32.0 – 34.8 $\text{мг}^*\text{экв}/100\text{г}$. Таким образом, стоит считать, что различия в расчете ВЗД 138.2 – 115.9 лет находятся в рамках ошибки расчета. Это приводит к выводу, что в ходе проведенных опытов по облучению никаких значимых изменений не произошло, что подтверждается многочисленными подобными экспериментами российских и зарубежных авторов.

Безусловно интересными являются результаты по изучению влияния температуры на набухание (расширение, скорее всего, в данном случае). Эффект интересный, но недостаточно широко освещенный в литературе. К тому же, в случае гидратированных слоистых силикатов, какими и являются все глинистые минералы, здесь действуют два противоположных процесса – обезвоживание с увеличением температуры и теплофизическое расширение. Хочется посоветовать докторанту в будущем рассмотреть их совместное влияние на показатели набухания, как результирующую силу.

Также, интересным наблюдением можно считать обнаруженную закономерность, что смектит, содержащий Sr^{2+} , Ba^{2+} , имеет большее значение межслоевого расстояния на начальной стадии набухания, но при этом само набухание происходит медленнее. К сожалению, это сложнее подтвердить экспериментально, так как в природе чистые формы Sr^{2+} , Ba^{2+} смектитов не встречаются, а работа с монокационными формами вносит свои артефакты.

Результаты исследований автор опубликовала 22 научные работы, из них 7 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 5 статей в журналах, индексируемых в Scopus и WoS.

Указанные замечания подтверждают высокую актуальность поставленных в работе задач и практическое значение полученных результатов, а докторская работа Ван Цайлунь соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а её автор Ван Цайлунь заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.4.9 – Ядерные энергетические установки, топливный цикл, радиационная безопасность.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии РАН,
лаборатория кристаллохимии минералов
имени академика Н.В. Белова,

Фактический адрес:
119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35
e-mail: director@igem.ru

Крупская Виктория Валерьевна

Ведущий научный сотрудник,
Кандидат геолого-
минералогических наук

тел.: 7 (499) 230-82-96
e-mail: krupskaya@ruclay.com

