

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу *Восель Юлии Сергеевны*

«Геохимия урана в современных карбонатных отложениях малых озёр

(формы нахождения и изотопные отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)»,

представленной на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Предоставленная на отзыв диссертационная работа представляет собой рукопись, состоящую из 112 страниц текста, списка литературы на 11 страницах и 5 таблиц в виде приложения. Текст диссертации состоит из введения, 5 глав и заключения.

Автор поставил перед собой цель изучить вероятные формы нахождения урана в современных карбонатных осадках с использованием современных аналитических и аппаратурных методов исследования и получить доказательство возможности образования на ранних стадиях диагенеза озёрных осадков собственных минералов урана (IV).

Для достижения данной цели были сформулированы и основные задачи исследования, которые сводились к следующему:

1) Провести пробоотбор компонентов выбранных озерных систем и измерить их основные параметры, как в момент пробоотбора, так и лабораториях.

2) Осуществить модификацию существующих методик селективного извлечения урана из осадков и выявить возможное присутствие слаборастворимых фаз урана.

3) Выполнить фракционирование образцов и измерение активностей изотопов ^{234}U и ^{238}U и их отношения ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), в полученных растворах и не растворившихся остатках.

4) На основании анализа изотопных отношений и содержаний урана во фракциях осадков и особенностях их распределения в разрезе сделать выводы о возможных формах нахождения урана в осадках изучаемых озёр.

5) Провести измерения содержания Mn, входящего в карбонатную составляющую образцов, по разрезу осадков озёр методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), общего содержания Mn в хемогенных фазах и вычислить распределение по разрезу марганца, входящего в оксидные фазы осадка. Mn рассматривается диссертантом как маркёр окислительно-восстановительных условий осадкообразования.

На мой взгляд, с поставленными перед собой задачами исследователь успешно справился.

1. Актуальность темы.

На долю карбонатных пород в стратифицированных осадочных толщах континентов приходится до 15,8 %, а в отложениях Океана 28,7%. Несмотря на то, что валовое содержание урана в них находится на ниже кларковом уровне, в

некоторых случаях в них фиксируются повышенные содержания радиоэлемента, достигающие десятка г/т. Как правило, это объясняют повышенной фосфатностью или битуминозностью карбонатных пород, однако строгих доказательств этого не приводится. По существу, дела, в радиогеохимической практике изучения осадочных пород, особенно карбонатных, каких-либо серьёзных работ по изучению форм нахождения урана не было. Это была прерогатива магматических пород, в которых этот вопрос изучался многими исследователями.

На сегодняшний день, когда уран в осадках, в том числе карбонатных, стал использоваться как маркер при палеоклиматических построениях, встал вопрос доказательности причины появления обогащённых по урану горизонтов. Был поставлен вопрос о возможном хемогенном образовании самостоятельных минеральных форм урана.

Всё это и определяет актуальность поставленной цели.

2. Достоверность полученных результатов.

Для достижения сформулированной цели через решение поставленных задач соискатель использовал современные методы аналитических и аппаратных исследований и оригинальные авторские подходы к поиску ответов на поставленные вопросы. К таковым, прежде всего, следует отнести использование модифицированного метода последовательного экстрагирования осадков с использованием различных растворителей (экстрагентов) с сочетанием использования изотопного соотношения ^{234}U к ^{238}U в полученных фракциях как репера аутигенной и литогенной (терригенной) составляющей осадкообразования.

Для диагностики минеральных компонентов, содержания химических элементов использовались методы дифрактометрии, электронной микроскопии, ЭПР спектрометрии, атомной абсорбции. Изучение форм нахождения урана осуществлялось методом осколочной(f) радиографии.

Всё это в совокупности обусловило получение весьма оригинальных и не вызывающих сомнения геохимических данных, которые были положены в обоснование защищаемых научных положений.

3. Новизна полученных результатов

Новизна полученных результатов заключается в том, что диссертантом впервые с использованием модифицированного метода последовательного экстрагирования различными реагентами получены данные по формам нахождения урана в донных отложениях озёр с карбонатным типом осадконакопления. При этом установлено, что кроме подвижных (выщелачиваемых) форм урана, присутствует нерастворимая фаза урана, которая рассматривается как доказательство присутствия собственных минеральных фаз U^{+4} .

Для доказательства хемогенной, а не терригенной природы новообразованных минералов в осадке автор использует отношение ^{234}U к ^{238}U , что также следует рассматривать как научную новизну.

Полученные результаты по особенностям распределения нерастворимой твёрдой фазы, содержащей минералы U^{+4} , по разрезу донных осадков также является научной новизной, как и то, что репером восстановительных обстановок, в которых происходит хемогенное образование минералов урана является

присутствие оксидов Mn, устанавливаемых с использованием метода ЭПР во фракциях, полученных способом последовательной химической экстракции.

4. Анализ защищаемых положений

Автором на защиту выносятся три основных тезиса.

В *первом* и из них утверждается, что в донных осадках озёр доминируют подвижные формы урана. Изотопные $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ характеристики этих форм близки к таковым для озёрной воды, что свидетельствует об их аутигенном происхождении.

Доказательная база для этого положения имеется в достаточном количестве и её анализ позволяет согласиться с этим утверждением.

Во *втором* защищаемом положении диссертант на основании исследования изотопных отношений $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ не растворившегося твёрдого осадка, оставшегося после четырёх стадий селективного растворения карбонатных донных отложений, утверждает, что в нём присутствуют хемогенные новообразованные твёрдые фазы U^{+4} и их присутствие доказывается трудной растворимостью оставшейся минеральной фазы в кипящих минеральных кислотах, а также данными осколочной радиографии.

На мой взгляд это одно из самых главных научных достижений диссертационной работы и его доказательство одно из самых сложных. Принципиально не возражая против этой весьма продуктивной идеи, новой как для геохимии, так и для минералогии урана, хочется отметить ряд дискуссионных моментов. Действительно, изотопы урана свидетельствуют, что их отношение в этих образованиях больше 1, т.е. в них нет равновесия, а следовательно, эти минеральные образования аутигенные, новообразованные. Но, к сожалению, диссертант не приводит доказательств того, что в них не присутствуют терригенные урансодержащие микроминералы (цирканы, монациты, пирохлоры и т.д.) микронных размеров, которые характеризуются крайне низкой растворимостью в кислотах и других растворителях. А о возможном их присутствии исследователь говорит при описании микрорадиографий (стр.77). Более того, мы не знаем, как изменится изотопное отношение в этих минералах при кипячении в кислоте. Вероятно, автору следовало бы провести доказательный эксперимент на цирконе и монаците по изучению этого эффекта, либо привести убедительную фактуру по этому вопросу из литературных источников. Справедливости ради, надо отметить, что близкий к этому оригинальный эксперимент по доказательству существования хемогенных форм урана, она провела (стр.73) с поэтапной обработкой азотной кислотой песка, отобранного у линии прибора озера. Но там трудно растворимых акцессориев очень мало.

Доказывая хемогенную природу минерального остатка, автор исследования почему-то постоянно говорит об оксидах U^{+4} , иногда пишет и обсуждает возможность присутствия фаз коффинита (силиката), ниньгоита (фосфата), при этом совершенно забывая, что минеральных видов фосфатов U^{+4} несколько, а также ничего не говорит о возможном присутствии титанатов U^{+4} (например, браннерита), которые чрезвычайно трудно растворимы в минеральных кислотах.

Диссертанту следовало бы отметить, что в природе практически не бывает чисто оксидных форм U^{+4} , т.к. за счёт радиолитического

автоокисления в нём появляется U^{+6} и это хорошо известно в практике диагностики оксидов урана.

А, вообще, для более однозначного доказательного вывода о минеральном составе U^{+4} хемогенной природы, следовало бы использовать более тонкие электронно-микроскопические исследования в сочетании с методами автордиографии (метод ЭМАР), разработанную в ВИМСЕ В.Т. Дубинчуком. Но это не более чем пожелание на будущее.

Третье защищаемое положение посвящено доказательству того, что распределение новообразованных слабо растворимых форм урана в вертикальном профиле озёрных отложений неравномерно. Они локализованы в восстановительной части разреза, что, по мнению диссертанта, ещё раз подтверждает присутствие урана в виде минеральных фаз U^{+4} . В нём также утверждается, что в профилях донных осадков не выявлено связи между изменением валовых концентраций урана и сменой окислительно-восстановительной обстановки.

Это положение также достаточно полно подтверждается тонкими химическими исследованиями и принципиальных возражений не вызывает, но, на мой взгляд, в изложении этого материала нет достаточно чёткой структуры доказательства. Представляется, что вряд ли было целесообразно рассматривать материал по каждому изученному озеру, а провести их группировку на несколько типов по закономерностям распределения новообразованных фаз, а в первом приближении их 3: 1) преимущественно в нижней части изученных колонок (оз. Аляты и др.); 2) в нижней и верхней частях колонок (оз. Цаган-Тырм); 3) присутствие по всему разрезу (оз. Мелкое), а уже затем объяснять природу этих закономерностей, в том числе с использованием данных по формам нахождения Mn. На мой взгляд, в работе не получилось чёткой доказательности, что только присутствие хемогенной составляющей U^{+4} является доказательством восстановительных обстановок осадконакопления. Давать отрицательную оценку в индикаторной роли этих обстановок валовому содержанию урана представляется преждевременным. В работе слишком мало графиков, иллюстрирующих особенности его распределения по разрезу, особенно таким, на которых показано распределение форм нахождения Mn. Тем более, что не всегда понятно почему в одних случаях валовое содержание уменьшается сверху в низ (оз. Аляты, Холбо-Нур и др.), а в других наоборот- возрастает (оз. Намши-Нур, Ордынское и др.).

По диссертационной работе в целом имеются некоторые замечания и пожелания:

1) для данной работы нет никакой необходимости давать обзор геохимии урана в эндогенном процессе;

2) в работе есть досадные грамматические и стилистические ошибки. Прежде всего это написание «не» с прилагательными, например, «не равномерно», в смысле неоднородное, неравномерное распределение (стр.7 диссертации, последний абзац; формулировка третьего защищаемого положения);

3) в списке литературы отсутствует ряд источников, на которые диссертант ссылается. Так, например, заинтересовала меня работа Федотова, Спивакова (2008), на которую в диссертации есть около десятка ссылок, а её в списке

литературы нет. Может как-то нарушено расположение ссылок, как это сделано для Купцова?

4) Вызывает сожаления и то, что в диссертации не нашлось где-либо места для ссылок на исследования В.М.Гавшина и Пяллинга по изучению форм нахождения урана в осадках, выполненных в Институте, в котором работает соискатель. А они были бы весьма уместны.

5) Совершенно непонятно, зачем нужно сравнивать воду, например, оз. Алят с океанический, когда существуют замечательные данные по воде озера Байкал?

6) Утверждение об увеличении содержания урана (стр.82) не согласуется с графиком на рис. 5.3. Мне думается, что здесь перепутаны условные обозначения для урана и тория. Надо автору это уточнить.

Но, несмотря на всё вышесказанное, подводя окончательный итог по представленной на оппонирование работе, следует отметить, что **диссертация Восель Юлии Сергеевны**

«Геохимия урана в современных карбонатных отложениях малых озёр (формы нахождения и изотопные отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)»,

отвечает требованиям п.8 Положения ВАК РФ, предъявляемым к такого рода квалификационным работам как по части актуальности, обоснованности фактическим материалом, так и научной новизне, и практической значимости.

Представленные в работе весьма тонкие материалы исследования получены кропотливым трудом лично автора.

Юлия Сергеевна Восель заслуживает присуждения учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Содержание автореферата диссертации и опубликованные работы полностью соответствуют и раскрывают существо достигнутых научных результатов. Работа широко обсуждалась на различных семинарах и конференциях. Диссертация в полном заслушивалась на научном семинаре кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета, при личном присутствии оппонента, на котором работа получила поддержку.

Доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета

Рихванов Леонид Петрович

634510 Томск, пос.Тимирязево, ул.Школьная, 37

сот.телефон 8 903 9146111. E-mail-rikhvanov@tpu.ru

Подпись профессора Рихванова Леонида Петровича
заверяю

Учёный секретарь Совета ТПУ



О.А. Ананьева

27 января 2016 г.