

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора ГЕОХИ РАН,

д.х.н. Р. Х. Хамизов



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

Диссертационная работа «Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников» выполнена в радиохимической лаборатории Отделения радионуклидных источников и препаратов Акционерного общества «Государственного научного центра - Научно-исследовательского института атомных реакторов».

В период подготовки диссертации Буткалюк Ирина Львовна являлась старшим научным сотрудником Отделения радионуклидных источников и препаратов Акционерного общества «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов» (АО «ГНЦ НИИАР»).

В 2008 г. И.Л. Буткалюк окончила Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова по специальности «Химия». С 15 ноября 2010 года по 14 ноября 2013 И.Л. Буткалюк обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного высшего профессионального образования «Ульяновский государственный университет» по специальности «Физика конденсированного состояния». Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов по дисциплинам «Радиохимия» и «Иностранный язык» № 13110-23-6525/17 выдано ГЕОХИ РАН 18.11.2019 г. Удостоверение о сдаче кандидатского экзамена по дисциплине «История и философия науки» №222/01-04-03 выдано УлГУ 23.09.2019.

И.Л. Буткалюк работает в АО «ГНЦ НИИАР»: с 2008 по июнь 2012 года в должности младшего научного сотрудника, с июня 2012 по февраль 2019 в должности научного сотрудника, с февраля 2019 г по настоящее время в должности старшего научного сотрудника радиохимической лаборатории Отделения радионуклидных источников и препаратов.

Научный руководитель – кандидат химических наук Ротманов Константин Владиславович, начальник радиохимической лаборатории Отделения радионуклидных источников и препаратов Акционерного общества «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов».

(выписка из протокола семинара при дирекции ГЕОХИ РАН с участием лаборатории радиохимии от 13 мая 2022 года)

Присутствовали 29 человек: акад. РАН, д.х.н. Мясоедов Б.Ф. (Президиум РАН), чл.-кор. РАН, д.х.н. Колотов В.П., д.х.н. Хамизов Р.Х., д.ф.-м.н. Дементьев В.А., д.ф.-м.н. Прудсковский А.Г., д.х.н. Долгоносов А.М., к.х.н. Захарченко Е.А., к.х.н. Широкова В.И., к.х.н. Михайлова А.В., к.х.н. Куликова С.А., к.х.н. Шкинев В.М., к.х.н. Винокуров С.Е., к.х.н. Догадкин Д.Н., к.х.н. Казаков А.Г., к.х.н. Куликова С.А., к.х.н. Ротманов К.В. (НИИАР), к.х.н. Дину М.И., м.н.с. Родионова А.А., н.с. Пряжников Д.В., м.н.с. Максимова В.В., м.н.с. Бабеня Ю.С., н.с. Данилова Т.В., к.х.н. Аксенов Н.В. (ОИЯИ), н.с. Жилкина А.В., н.с. Белова К.Ю., с.н.с. Буткалюк И.Л. (НИИАР), м.н.с. Хлуднева А.О., м.н.с. Набиуллина С.Н., н.с. Дженлода Р.Х.

Председатель: чл.-кор. РАН, д.х.н. Колотов В.П.

Слушали: доклад Буткалюк И.Л. по диссертационной работе на тему: **«Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников»** представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Краткое содержание доклада:

Основные цели исследования заключались в разработке способа извлечения ^{226}Ra из отработавших источников, изготовление и облучение радиевых мишеней в высокопоточном реакторе СМ-3 и выделение партий ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$.

Основные задачи работы:

- Разработка методики извлечения ^{226}Ra из выдержанных радиевых источников разной конструкции и химического состава.
- Разработка методики очистки ^{226}Ra от сопутствующих примесей.
- Изготовление и облучение опытных радиевых мишеней в высокопоточном реакторе СМ, выбор материала оболочки.
- Разработка методики радиохимической переработки облученных мишеней (переведение в раствор облученного материала, выделение фракций радия, актиния и тория).
- Определение выходов ^{227}Ac , $^{228,229}\text{Th}$ и степени выгорания ^{226}Ra при облучении.

В докладе приведено решение поставленных задач. Для источников, содержащих RaSO_4 , разработан способ перевода RaSO_4 в карбонат, заключающийся в его растворении в растворе ЭДТА, содержащем Na_2CO_3 , с последующим вытеснением Ra из комплекса с ЭДТА Pb^{2+} в виде $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. С использованием имитатора радия проведено исследование доли RaSO_4 перешедшего в RaCO_3 в зависимости от

используемого металла вытеснителя (были использованы Pb, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn). Установлено, что использование нитрата свинца дает наилучшие результаты. Установлены оптимальные концентрации в растворе ЭДТА, CO_3^{2-} , Pb^{2+} .

Разработана методика очистки радия от сопутствующих примесей. Приведены результаты по определению коэффициента распределения радия на сорбенте BioRad AG 50x8 в статических условиях от pH раствора, концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ и буферного раствора. Установлены оптимальные условия сорбции и десорбции. Приведены результаты апробации методики на миллиграммовых количествах радия. Приведена методика выделения радия из выдержанных радиевых источников.

В качестве стартового материала для облучения предложено использовать радий, разбавленный неизотопным носителем оксидом свинца II. Приведены результаты исследования методом электронной микроскопии и методом рентгенофазового анализа образцов-имитаторов радиевой мишени. Доказана равномерность распределения радия по объему мишени. Установлено, что радий в мишени находится в виде нового соединения RaPbO_3 . Для нового соединения радия были рассчитаны параметры кристаллической решетки, структура и кристаллографическая плотность.

Были приведены результаты по изготовлению и облучению радиевых мишеней. Приведена конструкция разработанной оболочки для облучения из нержавеющей стали, позволяющая заменить опасную операцию пересыпания радиоактивных порошков, которая приводит к образованию аэрозолей на фильтрацию. Разработана методика выделения фракций радия, актиния и тория из раствора облученного материала. Для отделения радия был предложен циклический режим соосаждения нитратов радия и свинца из 16 М HNO_3 , который позволил снизить количество примесей тория, железа, кобальта, хрома и др. в осадке нитратов. Приведены результаты по очистке партий тория и актиния, их характеристики, полученные методами альфа, гамма спектрометрии и атомно-эмиссионного анализа.

Экспериментально было доказано, что при облучении ^{226}Ra происходит накопление ^{228}Ra . Образование ^{228}Ra доказано методами гамма-спектрометрического анализа очищенной фракции радия после облучения, а также масс-спектральным анализом. Проведена оценка сечения реакции $^{227}\text{Ra}(n,\gamma)$.

После доклада Буткалюк И.Л. были заданы следующие вопросы:

чл.-кор. РАН, д.х.н. Колотов В.П.

У вас были получены некие фундаментальные вещи, касающиеся уточнения решетки хромата радия, относительно сечения захвата нейтронов ^{227}Ra . Откуда берется ^{228}Ra при облучении ^{226}Ra ? И как образующийся ^{228}Ra влияет на выход целевых продуктов актиния и тория?

К.х.н. Аксенов Н.А.

Вы в самом начале сравнили разные методы получения ^{225}Ac . Какой можно сделать вывод по выходам актиния? На сколько эти методы конкурентоспособны по сравнению с облучением ^{226}Ra протонами или фотоядерным методом? При

необходимости масштабирования технологии насколько большой запас источников
²²⁶Ra у вас имеется? Происходит ли изготовление источников на данный момент

При обсуждении работы выступили:

к.х.н. Винокуров С.Е.

Отметил, что работа многовекторная, большая, содержит много материала с высокой научной значимостью, при этом положения, выносимые на защиту, сформулированы не достаточно ясно. Из-за пересыщенности презентации не видно номеров некоторых слайдов. Доклад необходимо сократить, удалить неинформативные рисунки из презентации, переформулировать выводы.

к.х.н. Ротманов К.В. (научный руководитель) – отметил, что Буткалюк И.Л. достойна звания кандидата химических наук. Тема работы несомненно актуальна, так как короткоживущие альфа-эмиттеры являются перспективными для терапии раковых заболеваний и работа по их получению безусловно важна. Буткалюк И.Л. занимается темой альфа-эмиттеров давно и поэтому представленный материал является результатом наработок за десятилетний период.

к.х.н. Казаков А.Г. (ГЕОХИ РАН) (рецензент, рецензия прилагается) – отметил, что представленный материал диссертации большой, разноплановый, представляет большой научный интерес. После исправления замечаний, высказанных в процессе апробации работы в ГЕОХИ РАН, работа стала значительно лучше. Высказал замечание, что диссертация идет на защиту степени кандидата наук и стоит в выводах акцентировать внимание именно на научную новизну. Данные же относительно количества переработанных мишеней и источников лучше перенести в апробацию работы.

Высказал мнение, что диссертационная работа отвечает всем требованиям ВАК к кандидатским диссертациям, представляет собой завершённое исследование и может быть представлена в совет для защиты по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

к.х.н. Ермолаев С.В. (ИЯИ РАН) (рецензент, рецензия зачитана секретарем семинара Е.А.Захарченко, рецензия прилагается) – отметил, что в целом, актуальность темы не вызывает сомнений, т.к. работа направлена на решение насущной задачи получения короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения. Кроме того, работа вносит вклад в решение проблемы переработки и утилизации радиевых источников. Данные относительно кристаллографического анализа новых соединений радия обладают несомненной научной новизной.

Рецензент сообщает, что диссертационная работа Буткалюк И.Л. является завершённой научно-квалификационной работой, содержание которой, в том числе, актуальность и практическая значимость, отвечает паспорту специальности 1.4.13 – Радиохимия и требованиям ВАК, соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и рекомендовал работу к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

чл.-кор. РАН, д.х.н. Колотов В.П. – Высказал мнение, что доклад нуждается в сокращении и корректировке. Положения, выносимые на защиту нужно

пересмотреть. Тем не менее диссертационная работа отвечает всем требованиям, представляет собой завершённое исследование и может быть представлена для защиты по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

акад. РАН, д.х.н. Мясоедов Б.Ф. (Президиум РАН) – отметил актуальность и практическую значимость диссертационной работы, так как из медицинских радиофармпрепаратов ^{225}Ac играет огромную роль, но в настоящее время международный рынок актиния не насыщен и Россия занимает здесь ведущую роль. Высказал мнение, что доклад перегружен, масса мелочей и за этим не видно основную идею работы. Рекомендовал улучшить представление полученных результатов. Предложил переформулировать доклад по следующему плану. Начать доклад с описания важности альфа-эмиттеров для медицины (^{225}Ac , ^{223}Ra и ^{227}Th), затем перейти к способам получения этих изотопов, рассказать о преимуществах облучения радия в высокопоточном реакторе по сравнению с другими методами. Потом перейти к ^{226}Ra , что источником радия является урановая руда, но содержание радия там мало. Вспомнить о том, что через 5 лет после открытия радия супруги Кюри переработали несколько тонн урановой смолки для выделения радия и в этой связи понятно, что для облучения нужно использовать уже имеющиеся источники радия. Затем перейти к цели работы – а это получение актиния и тория в промышленных масштабах. Затем рассказать о методах выделения радия из источников, об изготовлении радиевых мишеней, об облучении и выделении партий актиния и тория. Выводы переформулировать. В заключении отметил, что замечания к докладу являются устранимыми и рекомендовал работу к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

По итогам обсуждения принято следующее **заключение**: диссертационная работа Буткалюк И.Л. «Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников» может быть представлена к защите в диссертационном совете 24.1.195.01 в ГЕОХИ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Постановили:

1. Диссертационная работа Буткалюк И.Л. «Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9-11, 13-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями и дополнениями. Работа вносит вклад в решение задачи получения изотопов ^{227}Ac , $^{228,229}\text{Th}$, являющихся материнскими для целого спектра короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения, а также

переработки и утилизации отработавших радиевых источников и имеет важное значение для радиохимии.

Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.13 – Радиохимия, а именно следующим областям исследований, предусмотренным паспортом этой специальности: 1. Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Окислительно-восстановительные реакции радиоактивных элементов; 5. Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы в радиохимии; 7. Определение радиоактивных элементов и изотопов. Методы радиохимического анализа. Авторадиография. Аналитический контроль радиохимических производств. Радиохимические аспекты радиационной безопасности.

Актуальность темы. Активное развитие ядерной медицины создает предпосылки для поиска новых способов получения радионуклидов. Все больший интерес возникает к использованию альфа-излучающих радионуклидов в терапии злокачественных новообразований. Альфа-частицы обладают высокой линейной передачей энергии и в тоже время малым пробегом в организме. При использовании средств векторной доставки (моноклональные антитела, пептиды и др.) такая терапия может быть использована для избирательного уничтожения раковых клеток, не затрагивая здоровые органы и ткани. В 2014 году на рынок уже поступил препарат ^{223}Ra , который с успехом применяется при лечении костных метастазов при раке предстательной железы. ^{223}Ra хлорид стал первым в классе остеотропных радиофармацевтических препаратов на основе альфа-излучателей. Препараты на основе других альфа-эмиттеров, таких как ^{225}Ac , ^{227}Th , ^{213}Bi , ^{212}Pb , ^{211}At и др., в настоящее время проходят доклинические и клинические исследования.

Облучение ^{226}Ra в высокопоточном реакторе позволяет наработать изотопы ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th , которые являются материнскими для целого спектра короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения. Облучение миллиграммовых количеств радия позволит получить ^{227}Ac , $^{228,229}\text{Th}$ в количествах, достаточных для регулярных поставок ^{225}Ac , ^{213}Bi , ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{212}Bi , ^{212}Pb . Облучением радия активно занимались в середине 20 века с целью получения весовых количеств ^{227}Ac , в основном облучение проводили в среднем и низком потоке. В 1970-тых годах был проведен эксперимент по облучению ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ-2. Но было проведено только одно облучение и кроме того, за это время произошло 2 реконструкции активной зоны реактора и полученные данные требуют актуализации.

Стартовый ^{226}Ra является труднодоступным сырьем, но к настоящему времени в мире накопилось много медицинских радиевых источников, которые активно использовались в середине 20 века и подлежат захоронению. К настоящему моменту срок их эксплуатации истек, и они подлежат захоронению. В основном отработавшие источники радия переупаковывают без вскрытия в свинцовые контейнеры и отправляют на длительное хранение. Но радий с периодом полураспада в 1600 лет

является ценным сырьем и его можно использовать повторно, например, с целью получения короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения.

Следовательно, разработка способа получения ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ путем облучения в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших источников, является актуальной задачей.

Научная новизна.

- Определены выходы ^{227}Ac , ^{228}Th , ^{229}Th , ^{228}Ra , а также доля выгоревшего радия при облучении ^{226}Ra в высокопоточном реакторе в течение одной кампании. Установлен факт образования значимых количеств ^{228}Ra при облучении ^{226}Ra . С использованием программы Chain Solver определено сечение захвата нейтронов ^{227}Ra .
- Разработан способ перевода RaSO_4 в карбонат, заключающийся в его растворении в растворе ЭДТА, содержащем Na_2CO_3 , с последующим вытеснением Ra из комплекса с ЭДТА Pb^{2+} в виде $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Установлены оптимальные концентрации Na_2CO_3 , RaSO_4 , ЭДТА и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в растворе, необходимые для достижения наивысшей степени перехода RaSO_4 в RaCO_3 .
- Разработана методика очистки радия от примесей на катионите BioRad AG50x8, определены оптимальные условия сорбции и десорбции. В статических условиях определены коэффициенты распределения бария и радия между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и растворами $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в зависимости от pH раствора, от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора, а также от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$.
- Получены данные о кристаллической структуре новых соединений радия. Впервые синтезировано соединение состава RaPbO_3 , имеющего структуру кубического перовскита, образующееся при совместном прокаливании смесей $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$ и $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Определены значения межплоскостных расстояний, параметр кристаллической решетки и кристаллографическая плотность. Идентифицированы продукты взаимодействия солей RaCO_3 и $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ с металлическим Fe, Cr, Ti и Ni при их совместном прокаливании на воздухе: смешанные оксиды состава RaFeO_{3-x} , RaNiO_x , RaCrO_4 , RaTiO_3 . Впервые были синтезированы и идентифицированы методом РФА новые соединения радия RaFeO_{3-x} и RaNiO_x .

Практическая значимость работы. С использованием разработанных методик было переработано 11 радиевых источников разной конструкции и разного химического состава с суммарным содержанием ^{226}Ra 750 мг. Было изготовлено, облучено и переработано 5 радиевых мишеней с массой радия от 2,5 до 43,5 мг. Выделены опытные партии тория и актиния.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на Всероссийских и Международных конференциях: VI Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2009". (Москва 2009г), 7-й Международной конференции по ядерной и радиационной физике "ICNRP-09". (Алматы 2009), XVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»

(Москва 2009), IV Всероссийская школа по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск 2010г), Российской научно-технической конференции с международным участием "Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии" (Екатеринбург 2011), XVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2011" (Москва 2011), Школе-семинар по ядерным технологиям для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов «Черемшанские чтения» (Дмитровград 2012г), International Conference on Nuclear and Radiochemistry (Italy. Como 2012), 7-ая Российская конференция по радиохимии "Радиохимия-2012" (Дмитровград 2012), VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург 2013), Первой российской конференции по медицинской химии (Москва 2013), The First Russian-nordic symposium on radiochemistry (Moscow 2013), Первой международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы разработки, производства и применения радиофармацевтических препаратов РАДИОФАРМА-2015" (Москва 2015), VII Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2015" (Железногорск 2015), 7 Российской молодежной школы по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск 2016), Всероссийской молодежной конференции, посвященной 60-летию «ГНЦ НИИАР» «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения» (Дмитровград 2016), 9th international conference on isotopes & expro (Doha Qatar 2017), X Всероссийской конференции с международным участием «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург 2018).

Личный вклад автора. Автор диссертации принимал непосредственное участие в планировании исследований, проведении экспериментальных работ, обработке и обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций. Результаты, представленные в работе, получены лично автором либо при его участии.

Вклад соавторов печатных работ. к.х.н. Ротманов К.В. (АО «ГНЦ НИИАР») – научное руководство, помощь в организации работ;

Буткалюк П.С. (АО «ГНЦ НИИАР») – помощь в организации работ, научные консультации;

Тарасов В.А. (АО «ГНЦ НИИАР») – ядерно-физические расчеты выходов продуктов активации радия при облучении;

к.х.н. Томилин С.В. (АО «ГНЦ НИИАР»), к.х.н. Власова И.Э. (МГУ им. М.В. Ломоносова), Казакова Е.В. (АО «ГНЦ НИИАР»), Куприянов А.С. (АО «ГНЦ НИИАР»), Куприянов В.Н. (АО «ГНЦ НИИАР»), Белобров И.С. (ФГУП УлГУ) – анализ образцов методами альфа, гамма, масс – спектрометрического анализа, рентгенофазового анализа, а также методом сканирующей электронной микроскопии;

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах из списка ВАК, 2 патента РФ, 22 тезиса докладов научных всероссийских и международных конференций, 7 статей в научных сборниках.

2. Внести изменения в доклад с учетом замечаний и комментариев, сделанных участниками семинара.

3. Рекомендовать диссертационную работу Буткалюк И.Л. «Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия к защите в диссертационном совете 24.1.195.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов:

Жуйкова Бориса Леонидовича, д.х.н. главного научного сотрудника Института ядерных исследований Российской академии наук

Нерозина Николая Александровича, к.т.н. научного руководителя научно-производственного комплекса изотопов и радиофармпрепаратов Акционерного общества «Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского».

5. Рекомендовать в качестве ведущей организации:

Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва.

Председатель семинара,
чл.-корр. РАН, д. хим.наук

Колотов В.П.

Секретарь семинара, к.хим.наук

Захарченко Е.А.



УТВЕРЖДАЮ:

Зам. директора - научный
руководитель АО «ГНЦ НИИАР»


Ижutow А.Л.

“ 08 ” 04 20 22.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Акционерное общество «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов»

АО «ГНЦ НИИАР»

Диссертация «Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников» выполнена в радиохимической лаборатории Отделения радионуклидных источников и препаратов Акционерного общества «Государственного научного центра - Научно-исследовательского института атомных реакторов».

В период подготовки диссертации Буткалюк Ирина Львовна являлась старшим научным сотрудником Отделения радионуклидных источников и препаратов Акционерного общества «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов» (АО «ГНЦ НИИАР»).

В 2008 г. И.Л. Буткалюк окончила Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова по специальности «Химия».

С 15 ноября 2010 года по 14 ноября 2013 И.Л. Буткалюк обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного высшего профессионального образования «Ульяновский государственный университет» по специальности «Физика конденсированного состояния». Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов по дисциплинам «Радиохимия» и «Иностранный язык» № 13110-23-6525/17 выдано ГЕОХИ РАН 18.11.2019 г. Удостоверение о сдаче кандидатского экзамена по дисциплине «История и философия науки» №222/01-04-03 выдано УлГУ 23.09.2019.

И.Л. Буткалюк работала в АО «ГНЦ НИИАР»: с 2008 по июнь 2012 года в должности младшего научного сотрудника, с июня 2012 по февраль 2019 в должности научного сотрудника, с февраля 2019 г по настоящее время в должности старшего научного сотрудника радиохимической лаборатории Отделения радионуклидных источников и препаратов.

Научный руководитель:

кандидат химических наук Ротманов Константин Владиславович, начальник радиохимической лаборатории Отделения радионуклидных источников и препаратов Акционерного общества «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов».

(выписка из протокола расширенного научно-технического совета Отделения радионуклидных источников и препаратов АО «ГНЦ НИИАР» от 06.04.2022)

Присутствовало 18 человек:

Начальник ОРИП Андреев О.И., зам. начальника ОРИП по науке Тарасов В.А., помощник начальника отделения к.х.н. Калевич Е.С., нач. лаб. к.х.н. Ротманов К.В., нач. лаб. к.ф.-м.н. Романов Е.Г., с.н.с. Куприянов А.В., с.н.с. Буткалюк П.С., н.с. Черноокая Е.В., нач. отдела к.т.н. Минвалиев Р.Н., нач. группы Абдуллов Р.Г., н.с. Смирнов М.Н., зам. начальника отделения к.х.н. Момотов В.Н., с.н.с. Корнилов А.С., д.т.н. Калыгин В.В., д.х.н. Ерин Е.А., д.т.н. Неустроев В.С., к.х.н. Томилин С.В.

Слушали: доклад Буткалюк И.Л. по диссертационной работе на тему: «Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Краткое содержание доклада:

В диссертации поставлены следующие цели: разработка способа извлечения ^{226}Ra из отработавших источников, изготовление и облучение радиевых мишеней в высокопоточном реакторе СМ-3 и выделение опытных партий ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$.

Конкретные задачи исследования были следующими:

- Разработка методики извлечения ^{226}Ra из выдержанных радиевых источников разной конструкции и химического состава.
- Разработка методики очистки ^{226}Ra от сопутствующих примесей.
- Изготовление и облучение опытных радиевых мишеней в высокопоточном реакторе СМ.
- Разработка методики радиохимической переработки облученных мишеней (переведение в раствор облученного материала, выделение фракций радия, актиния и тория).
- Определение выходов ^{227}Ac , $^{228,229}\text{Th}$ и степени выгорания ^{226}Ra при облучении.

Предложен и апробирован комплексный подход вторичного использования Ra из отработавших выдержанных источников, включающий извлечение Ra из источников,

его очистку, изготовление мишеней, их облучение в реакторе, последующее растворение и получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$.

-Для источников, не содержащих RaSO_4 , проводят сначала растворение в смеси азотной и хлороводородной кислот, затем соосаждение нитратов радия и свинца из 16 М HNO_3 и последующую катионообменную очистку радия на сорбенте BioRad AG50x8 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$. Приведены результаты переработки 11 радиевых источников суммарной массой радия 750 мг.

-Для источников, содержащих RaSO_4 , разработан способ перевода RaSO_4 в карбонат, заключающийся в его растворении в растворе ЭДТА, содержащем Na_2CO_3 , с последующим вытеснением Ra из комплекса с ЭДТА Pb^{2+} в виде $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Установлены оптимальные условия работы методики. Способ апробирован с использованием 7,45 мг $^{226}\text{RaSO}_4$, выход радия в целевую фракцию превысил 90%.

Разработан способ очистки радия на сорбенте BioRad AG50x8 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$. Определены Kd бария и радия в зависимости от pH раствора, от концентрации буферного раствора, от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в статических условиях. Выбраны оптимальные условия для сорбции и элюирования радия. Приведены результаты апробирования методики на 6 опытных образцах, содержащих миллиграммовые количества ^{226}Ra .

Разработана методика изготовления радиевой мишени, предложена конструкция оболочки из нержавеющей стали. Методика включает соосаждение нитратов радия и свинца из 16 М HNO_3 , затем фильтрование полученного осадка через фильтр-патрон, просушивание и прокаливание при 600°C. Методом электронной микроскопии доказана равномерность распределения Ra в мишени. Установлено, что Ra в мишени находится в виде нового соединения RaPbO_3 , которое образуется при совместном прокаливании смесей $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$ и $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, и имеет кристаллическую структуру кубического перовскита. Определены значения межплоскостных расстояний, параметр кристаллической решетки и кристаллографическая плотность нового соединения радия.

Изготовлены и облучены в течение одной кампании в высокопоточном реакторе СМ пять радиевых мишеней с массой радия от 2,5 до 43,4 мг. Получены опытные партии тория с химическим выходом более 95%, определена его удельная активность, содержание гамма, альфа и неактивных примесей. Получены опытные партии ^{227}Ac с химическим выходом 70-90%, определено содержание альфа, гамма- а также неактивных примесей в партиях ^{227}Ac . Определены экспериментальные выходы ^{227}Ac , $^{228,229}\text{Th}$, а также степень выгорания радия при облучении ^{226}Ra .

После доклада Буткалюк И.Л. были заданы вопросы:

Андреев О.И.

1. На слайде 9 приведены результаты исследования влияния концентраций Ba^{2+} , Pb^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} на степень извлечения бария из сульфата. Откуда появился сульфат натрия? Какой был порядок добавления реагентов?

2. Какой сорбент был использован в работе: BioRad AG 50x8 или Dowex 50x8?
3. Почему в тексте автореферата где-то сечение реакции обозначено в барн, а где-то в см²?
4. На рисунке 8 по оси ординат что значит A_{∞} ?

Корнилов А.С.

На слайде 18 на рисунке, где изображены результаты сканирующей электронной микроскопии образца смеси $Va(NO_3)_2/Pb(NO_3)_2$, прокаленной при 150°C, видны крупные и мелкие кристаллы одной формы. Как можно утверждать, что частицы образца-имитатора стартовой композиции имеют одинаковый размер?

При обсуждении работы выступили:

Корнилов А.С. (АО «ГНЦ НИИАР») (рецензент, рецензия прилагается) - отметил важность и актуальность диссертационной работы. Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, представляют практический и, в определенной мере, теоретический интерес. В качестве замечания необходимо отметить необходимость редакторской правки текста автореферата, устранения стилистических и грамматических ошибок и опечаток. Рекомендовал работу к защите на диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

к.х.н. Момотов В.Н. (АО «ГНЦ НИИАР») (рецензент, рецензия прилагается) – сообщил, что работа сделана на высоком уровне, результаты работы назвал значительными. Рекомендовал работу к защите на диссертационном совете ГЕОХИ РАН после устранения замечаний, стилистических ошибок в тексте автореферата.

к.х.н. Калевич Е.С. - высказала мнение, что сама диссертационная работа выполнена хорошо, однако текст доклада нужно доработать. Кроме того, необходимо исправить стилистические и орфографические ошибки в тексте автореферата.

Тарасов В.А. высказал замечание, что необходимо переработать доклад, убрать неинформативные рисунки из презентации, четче сформулировать цель работы и акцентировать внимание на положениях, выносимых на защиту.

Андреев О.И. рекомендовал повторить синтез плумбата радия из смеси нитратов радия и свинца для подтверждения данных о нахождении радия в виде $RaPbO_3$ в стартовой композиции. Кроме того, пересмотреть текст и презентацию доклада и яснее сформулировать цель работы и выводы.

Заключение: С учетом актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, работа Буткалюк Ирины Львовны на тему: «Получение ²²⁷Ac и ^{228,229}Th из облученного в высокопоточном реакторе ²²⁶Ra, выделенного из отработавших источников» может быть представлена к защите в диссертационном совете Д 24.1.195.01 в ГЕОХИ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности – 1.4.13 Радиохимия.

Постановили:

1. Диссертационная работа Буткалюк И.Л. «Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших источников» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – радиохимия выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям. В данной работе содержится решение научной задачи, имеющей важное значение для радиохимии и радиомедицины: выделение радия из источников с целью реакторного облучения ^{226}Ra для наработки материнских изотопов для короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения. Полученные в ходе работы результаты будут использованы в технологии создания производства короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения.

Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.13 – «Радиохимия», конкретно следующим областям исследований, предусмотренных паспортом этой специальности: 1. Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Окислительно-восстановительные реакции радиоактивных элементов; 5. Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы в радиохимии; 7. Определение радиоактивных элементов и изотопов. Методы радиохимического анализа. Авторадиография. Аналитический контроль радиохимических производств. Радиохимические аспекты радиационной безопасности.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что мишенная альфа-терапия имеет значительные преимущества в лечении ряда онкологических заболеваний, поскольку из-за высокой передачи энергии на единицу длины пробега частицы в ткани альфа-частицы более эффективны в разрушении опухолевых клеток, чем бета-частицы. В 2014 году на рынок поступил препарат ^{223}Ra , который с успехом применяется при лечении костных метастаз при раке предстательной железы. Другие альфа-излучающие радионуклиды, которые могут быть потенциально применимы в ядерной медицине, такие как ^{213}Bi , ^{225}Ac , ^{212}Bi , ^{212}Pb , ^{227}Th , находятся на стадии лабораторных и клинических исследований. Единственным коммерчески оправданным способом получения указанных выше радионуклидов – является периодическое отделение от материнских изотопов ^{228}Th , ^{229}Th и ^{227}Ac с использованием радионуклидных генераторов. На сегодняшний день коммерческое предложение данных изотопов и изотопных генераторов на их основе весьма ограничено, что, в свою очередь, сдерживает развитие всего направления.

Реакторное облучение ^{226}Ra позволяет получить материнские изотопы ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th в количестве, достаточном, для осуществления регулярных поставок медицинских альфа-эмиттеров (^{227}Th , ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{225}Ac , ^{212}Bi , ^{212}Pb , ^{225}Ac , ^{213}Bi).

Научная новизна заключается в следующем:

- Определены выходы ^{227}Ac , ^{228}Th , ^{229}Th , а также степень выгорания ^{226}Ra при облучении ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ-3 в течение одной кампании. Выход ^{227}Ac составляет - 0,02-0,03 г, ^{228}Th - 0,036-0,05 г, ^{229}Th - 0,004-0,007 г, ^{228}Ra – 0,00028-0,00034 г на 1 г ^{226}Ra соответственно. Доля выгоревшего радия - 10-16%. Установлен факт образования значимых количеств ^{228}Ra при облучении ^{226}Ra . С

использованием программы Chain Solver определено сечение захвата нейтронов ^{227}Ra , которое составило $\sigma_{\text{эфф}}(^{227}\text{Ra}) \approx 1,5 \cdot 10^3$ Барн.

- Разработан способ перевода RaSO_4 в карбонат, заключающийся в его растворении в растворе ЭДТА, содержащем Na_2CO_3 , с последующим вытеснением Ra из комплекса с ЭДТА Pb^{2+} в виде $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Установлены оптимальные условия работы методики: $0,1 < [\text{Na}_2\text{CO}_3] < 0,6\text{M}$, $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] > [\text{ЭДТА}] > [\text{RaSO}_4] > 0,2$ ммоль/л.
- Разработана методика очистки радия от примесей на катионите BioRad AG50x8. В статических условиях определены коэффициенты распределения бария и радия между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и растворами $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в зависимости от pH раствора, от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора, а также от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в статических условиях.
- Впервые синтезировано соединение состава RaPbO_3 , имеющего структуру кубического перовскита, образующееся при совместном прокаливании смесей $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$ и $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Определены значения межплоскостных расстояний, параметр кристаллической решетки ($a=4,306$ Å) и кристаллографическая плотность ($\rho=10,004$ г/см³).

Результаты, полученные в ходе исследования будут использованы в технологии создания производства альфа-эмиттеров медицинского назначения путем облучения ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ в АО «ГНЦ НИИАР». В настоящее время уже проведено выделение из наработанного ^{227}Ac опытных партий ^{227}Th и ^{223}Ra медицинской чистоты, препараты переданы заказчикам.

Достоверность полученных результатов подтверждается результатами многочисленных экспериментов, а также сравнением экспериментальных данных с данными литературы.

Личный вклад: автор самостоятельно проводила экспериментальные исследования, обработку, интерпретацию и анализ полученных данных, обобщение данных и подготовку публикаций.

Вклад соавторов печатных работ:

к.х.н. Ротманов К.В. (АО «ГНЦ НИИАР») – научное руководство, помощь в организации работ;

Буткалюк П.С. (АО «ГНЦ НИИАР») – помощь в организации работ, научные консультации;

Тарасов В.А. (АО «ГНЦ НИИАР») – ядерно-физические расчеты выходов продуктов активации радия при облучении;

к.х.н. Томилин С.В. (АО «ГНЦ НИИАР»), к.х.н. Власова И.Э. (МГУ им. М.В. Ломоносова), Казакова Е.В. (АО «ГНЦ НИИАР»), Куприянов А.С. (АО «ГНЦ НИИАР»), Куприянов В.Н. (АО «ГНЦ НИИАР»), Белобров И.С. (ФГУП УлГУ) – анализ образцов методами альфа, гамма, масс – спектрометрического анализа, рентгенофазового анализа, а также методом сканирующей электронной микроскопии;

Апробация работы: Основные положения диссертации получили отражение в статьях, отчетах о НИР, тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VI Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2009". (Москва 2009г), 7-й Международной конференции по ядерной и радиационной физике "ICNRP-09". (Алматы 2009), XVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009» (Москва 2009), IV Всероссийская школа по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск 2010г), Российской научно-технической конференции с международным участием "Актуальные проблемы радиохимии и радиозэкологии" (Екатеринбург 2011), XVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2011" (Москва 2011), Школе-семинар по ядерным технологиям для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов «Черемшанские чтения» (Дмитровград 2012г), International Conference on Nuclear and Radiochemistry (Italy. Como 2012), 7-ая Российская конференция по радиохимии "Радиохимия-2012" (Дмитровград 2012), VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург 2013), Первой российской конференции по медицинской химии (Москва 2013), The First Russian-nordic symposium on radiochemistry (Moscow 2013), Первой международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы разработки, производства и применения радиофармацевтических препаратов РАДИОФАРМА-2015" (Москва 2015), VII Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2015" (Железногорск 2015), 7 Российской молодежной школы по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск 2016), Всероссийской молодежной конференции, посвященной 60-летию «ГНЦ НИИАР» «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения» (Дмитровград 2016), 9th international conference on isotopes & expo (Doha Qatar 2017), X Всероссийской конференции с международным участием «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург 2018).

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах из списка ВАК, 2 патента РФ, 22 тезиса докладов научных всероссийских и международных конференций, 7 статей в научных сборниках.

Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пп. 9-11, 13-14 Постановления Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в ред. От 11.09.2021 "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней).

2. Внести изменения в доклад с учетом замечаний, сделанных участниками семинара.

3. Рекомендовать диссертационную работу Буткалюк И.Л. «Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – радиохимия на диссертационном совете Д 24.1.195.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов Жуйкова Бориса Леонидовича, д.х.н. главного научного сотрудника Института ядерных исследований Российской академии наук и Нерозина Николая Александровича, к.т.н. научного руководителя научно-производственного комплекса изотопов и радиофармпрепаратов

Акционерного общества «Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского».

5. Рекомендовать в качестве ведущих организаций МГУ им. М.В. Ломоносова и Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Результаты голосования: «за» – 18 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 1 от 06.04.2022.

Председатель научного совета

ОРИП

Андреев О.И.

Ученый секретарь

Енизеркина А.Ю.

Рецензия

на диссертационную работу Буткалюк Ирины Львовны на тему «Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – радиохимия (02.00.14)

Диссертационная работа Буткалюк И.Л. посвящена изучению выделения и очистки ^{226}Ra из выдержанных радиевых источников, изготовлению и исследованию мишенного материала на его основе и разработке способа изготовления мишени для облучения радия в высокопоточном реакторе СМ и наработки изотопов ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th , являющихся материнскими радионуклидами короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения: $^{227}\text{Th}/^{223}\text{Ra}$, $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$ и $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$.

Ощутимая польза от применения альфа-излучающих радионуклидов в лечении онкологических заболеваний возможна только в случае их производства в масштабах, удовлетворяющих повседневную, широкую медицинскую практику. Потребность в медицинских альфа-излучающих радионуклидах превышает сегодняшний уровень производства в десятки раз, поэтому своевременность работы не вызывает сомнений. Не менее важна решаемая одновременно задача эффективного выделения ^{226}Ra из неиспользуемых источников, огромное количество которых, нередко хранящихся ненадлежащим образом, становится угрозой облучения людей и загрязнения территории. В связи с этим, работа является актуальной.

Диссертационная работа изложена на 174 страницах, включая 37 рисунков, 29 таблиц и 3 приложения. Список литературы содержит 120 наименований. Диссертация состоит из следующих глав: Введение, Литературный обзор, Экспериментальная часть, Обсуждение результатов, Выводы, Приложения и Список литературы.

В главе «Введение» кратко описаны предыдущие работы по облучению ^{226}Ra в высокопоточном реакторе, поставлены цель и задачи работы, сформулированы ее научная новизна и практическая значимость, дано представление о личном вкладе автора.

В главе «Литературный обзор» рассмотрено современное состояние таргетной альфа-терапии – быстро развивающегося направления ядерной медицины. Описаны возможности медицинского применения наиболее перспективных альфа-эмиттеров таких, как $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$, ^{223}Ra , $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$ и способы их получения. Следует отметить, что автор внесла изменения в эту главу в соответствии с замечаниями предыдущей рецензии. При рассмотрении получения ^{225}Ac облучением ^{226}Ra протонами (с. 20) автор указывает, что «Существенный недостаток этого способа – высокое энерговыделение мишени». В тоже время, согласно литературным данным не менее существенными проблемами, требующими решения, являются выделение ^{222}Rn и необходимость регенерации облученного ^{226}Ra .

Глава «Экспериментальная часть» содержит пять основных разделов, в том числе «Реактивы и оборудование», «Выделение и очистка радия из выдержанных радиевых источников», «Разработка способа синтеза и исследование образцов имитаторов радиевой композиции», «Изготовление и радиохимическая переработка опытных мишеней» и «Исследование взаимодействия солей радия с компонентами нержавеющей стали». Подробно описаны методики экспериментов по выделению ^{226}Ra из сульфатных источников, очистке от примесей, переработке выдержанных радиевых источников, а также исследования равномерности распределения радия по объему стартовой композиции и взаимодействия солей радия с компонентами нержавеющей стали.

Значительно дополнен раздел, касающийся изготовления, облучения и переработки опытных мишеней, число которых возросло до пяти.

В главе «Обсуждение результатов» дан подробный анализ результатов, полученных в работе. С моей точки зрения, следующие результаты можно отнести к наиболее существенным и интересным.

1. Выделение ^{226}Ra из выдержанных сульфатных источников, включающее растворение сульфата радия в щелочном растворе комплексообразователя (ЭДТА или ДТПА) и последовательное добавление карбонат-ионов в избытке по отношению к сульфат-ионам и солей металлов, образующих с молекулами комплексообразователя более прочные комплексы, чем радий. Показано, что наиболее эффективным из исследованных металлов-вытеснителей является свинец. Разработанный способ обеспечивает регенерацию более 90% радия из его сульфата.

2. Переработка радиевых источников, включающая стадию отделения радия от бария и других примесей методом катионообменной хроматографии в буферных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$.

3. Синтез и рентгенофазовый анализ пломбата радия RaPbO_3 , а также анализ и уточнение параметров кристаллической решетки хромата радия RaCrO_4 .

4. Получение образцов стартовой композиции (мишенного материала), содержащей RaPbO_3 , и испытания опытных мишеней, включающие облучение, растворение мишенного материала, анализа радионуклидного состава и выделение актиниевой и ториевой фракций. Автором изучен важный вопрос регенерации радия, и показано, что выделенный из облученной мишени радий может быть направлен на изготовление новых мишеней. Получена оценка сечения захвата нейтронов изотопом радия ^{227}Ra , оказавшаяся выше предполагаемой, что представляет интерес для фундаментальной науки. Этот раздел диссертации претерпел наибольшие изменения, и как следствие, работа в целом стала более сбалансированной и законченной. В качестве пожелания: было бы уместно привести данные, если они получены, по химическому выходу актиниевой (^{227}Ac) фракции наравне с выходом ториевой фракции, а также радионуклидную и химическую чистоту обеих фракций.

Возникшие вопросы и замечания, касающиеся, главным образом, организации и подачи материала, не влияют на общую положительную оценку основных результатов, достигнутых автором. Диссертационная работа вносит значительный вклад в разработку способа получения радионуклидов ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th , являющихся материнскими для целого спектра короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения, посредством облучения ^{226}Ra потоком тепловых нейтронов высокой интенсивности. Большую практическую ценность имеют полученные автором результаты по переработке и утилизации неиспользуемых радиевых источников. Данные, полученные в результате синтеза и кристаллографического анализа соединений радия, обладают несомненной научной новизной. Теоретическая и экспериментальная подготовка автора находятся на высоком уровне.

Диссертация изложена понятным языком, автореферат отражает содержание диссертационной работы. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах из списка ВАК, 2 статьи в научных сборниках, 9 тезисов докладов научных конференций, получено 2 патента РФ.

Таким образом, диссертационная работа Буткалюк И.Л. «**Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников**» является научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9 Постановления правительства РФ "О порядке присуждения ученых степеней" от 24.09.2013 № 842 в ред. от 11.09.2021 (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), и может быть рекомендована к рассмотрению в совете 24.1.195.01 в ГЕОХИ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук *по специальности 1.4.13 – радиохимия (02.00.14)*.

Ведущий научный сотрудник

Лаборатории радиоизотопного комплекса ИЯИ РАН, к.т.н.

 /Ермолаев С.В./

27.04.2022 г.

Подпись Ермолаева С.В. заверяю

Заместитель директора ИЯИ РАН по научной работе, д.ф.-м.н.



 /Фещенко А.В./

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерных исследований Российской академии наук (ИЯИ РАН)

117312, Москва, проспект 60-летия Октября, 7а, e-mail: ermolaev@inr.ru, тел.: +7-495-850-4254

РЕЦЕНЗИЯ

на диссертационную работу И.Л. Буткалюк «Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облучённого в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 - радиохимия

Тема работы Буткалюк И.Л. является, несомненно, актуальной и касается разработки способов выделения радиоактивных изотопов для α -терапии из облученных радиевых мишеней, включая радиохимические и технологические аспекты. В диссертации представлены решения задач широкого спектра как радиохимических, так и смежных научных дисциплин. Оценка данных о кристаллографической структуре различных соединений радия в составе материала мишени и при ее облучении обеспечивает понимание аспектов последующих процессов ее радиохимической переработки.

Автором получен ряд новых данных при расчетном моделировании процессов облучения радиевых мишеней, включая значение сечения взаимодействия ^{227}Ra с нейтронами, что позволяет более точно определить выход продуктов ядерных реакций. Практически важным результатом работы является предложенная конструкция ампул для облучения материала мишени.

В представленной диссертационной работе И.Л. Буткалюк были учтены замечания, сделанные в процессе апробации работы в ГЕОХИ РАН. Так, автор изменила название работы и существенно дополнила введение и обзор литературы. В обзоре были дополнены главы о методах очистки радия и старых радиевых источниках. Экспериментальная часть расширена и теперь включает более детальное описание расчетов и проведенных экспериментов. Выводы доработаны и расширены.

В то же время, к текущей версии диссертации имеется ряд замечаний. Так, автор пишет, что в недавних работах 2016 и 2019 гг. в Окриджской Национальной лаборатории облучали ^{226}Ra в высокопоточном реакторе, при этом наблюдался последовательных захват радием двух нейтронов и образование ^{228}Ra , также было определено сечение реакции $^{227}\text{Ra}(n,\gamma)$, составившее 400-500 барн. В то же время Ирина Львовна в разделе научная новизна пишет, что в диссертационной работе установлен факт образования ^{228}Ra и сечение той же реакции составило 1500 барн. Необходимо уточнить, действительно ли в таком случае установленный факт образования ^{228}Ra имеет научную новизну, и с чем связано расхождение полученных данных в три раза.

Не общепринятый термин «стартовая композиция» был лишь частично заменён в тексте на «мишень» или «материал мишени», что необходимо сделать во всём тексте работы. Некоторые другие термины по-прежнему остались без пояснения, например – «карбонизация, терапевтический индекс». Кроме того, к сожалению, в тексте по-прежнему содержится существенное количество опечаток.

Перечисленные замечания не являются критическими и не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.13–радиохимия, а именно следующим направлениям исследований: 1. Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Окислительно-

восстановительные реакции радиоактивных элементов; 5. Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы в радиохимии; 8. Химия ядерного топлива. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами. Радиохимические аспекты ядерной трансмутации; 10. Применение радионуклидов в химии и химической технологии. Метод радиоактивных индикаторов. Химические аспекты использования радионуклидов в биологии и медицине).

В заключение следует сказать, что работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 Постановления правительства РФ "О порядке присуждения ученых степеней" от 24.09.2013 N 842 в ред. от 11.09.2021 (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи – разработки способа получения труднодоступных изотопов ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ для применения в ядерной медицине, имеющей важное значение для развития радиохимии и может быть представлена на рассмотрение в диссертационный совет ГЕОХИ РАН по специальности 1.4.13 – радиохимия.

Рецензент, старший научный сотрудник
лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН, к.х.н.

Казачков Андрей Геннадьевич

119991 Москва, Косыгина, 19
Тел. +7(495)9397007
e-mail adeptak92@mail.ru

14 апреля 2022 года

Подпись руки *Казачкова Андрей Геннадьевича*
удостоверено *Зинзурова*
Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Буткалюк И. Л.
«Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra ,
выделенного из отработавших ресурс источников»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.13 – радиохимия.

Диссертационная работа Буткалюк И. Л. посвящена решению актуальной задачи: получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников. Цели диссертационной работы были следующие: разработка способа извлечения ^{226}Ra из отработавших источников, изготовление и облучение радиевых мишеней в высокопоточном реакторе СМ-3, а также выделение партий ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$.

В результате выполненных экспериментальных исследований автором диссертации предложена схема переработки выдержанных радиевых источников, разработана методика очистки радия, проведено изготовление, облучение и радиохимическая переработка опытных радиевых мишеней, содержащих миллиграммовые количества ^{226}Ra . Проведено выделение опытных партий ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$, определены их характеристики методами альфа- и гамма-спектрометрии, а также методом атомно-эмиссионного анализа. В рамках работы автором впервые синтезировано и охарактеризовано новое соединение радия RaPbO_3 , установлен факт его получения при совместном прокаливании смесей $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$ и $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$. Также получены интересные данные относительно выхода ^{228}Ra , который является результатом двойного нейтронного захвата ^{226}Ra при облучении.

Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, представляют практический и, в определенной мере, теоретический интерес. Выносимые автором на защиту положения обладают несомненной научной новизной. Основное содержание диссертационной работы достаточно полно отражено в опубликованных статьях и докладах на конференциях. Автореферат позволяет объективно оценить качество работы в целом.

Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.13 – Радиохимия и требованиям ВАК и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в «Положении о присуждении ученых степеней» (Постановление правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Буткалюк И.Л. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Корнилов Александр Степанович,

Старший научный сотрудник Отделения радиохимических технологий Акционерное общество «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов» (АО «ГНЦ НИИАР»).

Адрес организации: 433510, Ульяновская область, г. Димитровград, Западное шоссе, д.9.

Тел.: +7(84235) 9-83-83, e-mail: orip@niiar.ru

Я, Корнилов Александр Степанович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанных с работой диссертационного совета и их дальнейшей обработкой.



2022

Корнилов А.С.

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Буткалюк И. Л.
“Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra ,
выделенного из отработавших источников”,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.13 – радиохимия.

Диссертационная работа Буткалюк И. Л. посвящена получению ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших источников.

Актуальность работы обусловлена решению важной на сегодняшний день задачи поиска способов получения $^{228,229}\text{Th}$, ^{227}Ac являющихся материнскими долгоживущими нуклидами для короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения. Реакторное облучение радиевых мишеней позволяет наработать целый спектр изотопов, которые могут послужить материнскими для $^{213,212}\text{Bi}$, ^{225}Ac , ^{223}Ra , ^{212}Pb .

Основными задачами, стоящими перед автором, были: разработка методики выделения радия из отработавших источников разной конструкции и разного химического состава, способа его очистки, изготовление и облучение опытных мишеней, выделение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного материала, определение выходов продуктов активации радия при облучении, а также степени его выгорания.

В результате автором предложено проводить облучение радия в виде смеси $\text{RaPbO}_3/\text{PbO}$. Синтезировано и доказано методом рентгеновской дифракции соединение состава RaPbO_3 . Для нового соединения определены параметры кристаллической решетки. Разработан способ очистки радия на сорбенте BioRad AG50x8 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$. Определены Kd бария и радия в зависимости от pH раствора, от концентрации буферного раствора, от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в статических условиях. Проведено облучение пяти опытных радиевых мишеней, получены экспериментальные и расчетные оценки выходов полезных продуктов активации радия, эти данные безусловно имеют практическую ценность.

К тексту диссертации есть следующие замечания:

1) Исследование равномерности распределения радия по объему композиции проведено с использованием имитатора и сложно утверждать о правомерности выводов, сделанных с учетом допущения изоструктурности кристаллических решеток BaPbO_3 и RaPbO_3 .

2) При регенерации радия из сульфатных источников исследование зависимости степени извлечения радия из $RaSO_4$ от концентраций растворов Pb^{2+} , Ra^{2+} ЭДТА и CO_3^{2-} проводили с использованием имитатора радия – бария. Так как константы нестойкости комплексов с ЭДТА для радия и для бария хоть и имеют близкий порядок, но тем не менее отличаются, то было бы целесообразно провести аналогичные исследования с использованием именно радия, а не бария.

Тем не менее эти замечания не снижают научной и практической ценности полученных автором работы результатов, и Буткалюк И.Л. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Момотов Владимир Николаевич,
кандидат химических наук, заместитель начальника отделения радиохимических технологий по науке и технологиям Акционерное общество «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов».

Адрес организации: 433510, Ульяновская область, г. Димитровград, Западное шоссе, д.9.

Тел.: +7(84235)79211

e-mail: momotov@niiar.ru

Я, Момотов Владимир Николаевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанных с работой диссертационного совета и их дальнейшей обработкой.

«30» 03 2022

Момотов В.Н.

