

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Гуторовой Светланы Витальевны
на тему: «Выделение U(VI), Th(IV) и Pu(IV) из азотнокислых растворов
системами на основе N,O-донорных экстрагентов»
по специальности 1.4.13 Радиохимия**

Диссертационная работа Гуторовой Светланы Витальевны направлена на разработку экстракционных систем для переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) с целью извлечения и выделения урана(VI) и плутония(IV). Целью работы является установление экстракционных характеристик систем, содержащих полидентатные N,O-донорные экстрагенты на основе 1,10-фенантролина и пиридина при экстракции макроколичеств U(VI), Th(IV) и Pu(IV) из азотнокислых растворов. **Актуальность** исследования продиктована необходимостью усовершенствования существующих технологий (например, PUREX-процесса) и поиска новых высокоселективных экстрагентов для переработки ОЯТ.

Научная новизна работы заключается в следующих пунктах

1. В работе впервые показано образование ураном(VI) комплексов со структурой ионной пары $\{[UO_2L(NO_3)]^+[UO_2(NO_3)_3]^{-}\}$ (где **L** – экстрагент на основе 1,10-фенантролина) в органическом растворе и в твёрдой фазе.
2. Получены и охарактеризованы монокристаллы комплексов урана(VI) с серией экстрагентов на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и с тетра-(изопропил)-пиридин-2,6-дифосфонатом.
3. Впервые показана возможность совместного выделения и последующего разделения U(VI) и Pu(IV) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина.

Практическая значимость исследования заключается в возможности использования предлагаемых автором экстрагентов в промышленных процессах переработки ОЯТ. Результаты работы формируют основу для разработки новых, более эффективных технологий совместного извлечения и разделения урана и плутония, что отвечает стратегическим задачам развития замкнутого ядерного топливного цикла.

Диссертационная работа Гуторовой С.В. **соответствует паспорту специальности 1.4.13 «Радиохимия»:**

- Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства.
- Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии.
- Химия ядерного топлива. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами.

Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнений: в работе использован комплекс современных инструментальных методов (EXAFS, ИК, УФ-видимая, КР, РСА). Статистическая значимость подтверждается высокой сходимостью результатов параллельных исследований. Работа апробирована на многочисленных конференциях различного уровня, включая международные, и нашла отражение в пяти статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Web of science и Scopus.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы, включающей 121 наименование, и приложения. Работа изложена на 105 страницах, содержит 35 рисунков и 12 таблиц.

В диссертационной работе сформулировано 4 защищаемых положения, констатирующих основные результаты, полученные автором. Все защищаемые положения обоснованы, и достоверность полученных С.В. Гуторовой результатов не вызывают сомнений.

Во **первой главе** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, показана апробация работы и указан личный вклад.

Во **второй главе** обобщены современные гидрометаллургические подходы к переработке ОЯТ, включая экстракционные методы разделения урана(VI) и плутония(IV), а также перспективы ториевого топливного цикла. Кроме того, подробно проанализированы основные классы экстрагентов (фосфорорганические экстрагенты, производные каликсаренов, амидные экстрагенты, бис-триазиновые и фенантролиновые производные), разрабатываемые для извлечения урана(VI) из растворов ОЯТ.

В **третьей главе** описаны материалы и оборудование, приведены методики экспериментов и описаны квантово-химические расчёты.

В **четвёртой главе** приведены результаты исследования и их детальное обсуждение. В первом разделе изучена экстракция и координация микроколичеств урана(VI) тетрадентатными экстрагентами на основе 1,10-фенантролина. Второй и третий разделы посвящены исследованию экстракции и координации урана(VI) в условиях избытка металла над тетра- и тридентатными экстрагентами. Автор показала, что в условиях избытка урана(VI) над экстрагентом экстракция протекает по новому сольватно-анионообменному механизму, сопровождающемуся образованием устойчивых комплексов в виде ионных пар. Установлено, что тридентатные пиридин-2,6-дифосфонаты образуют более сложные смеси комплексов, чем тетрадентатные аналоги, что подтверждается квантово-химическими

расчётами и спектроскопическими экспериментами. Четвёртый раздел посвящён исследованию влияния диэлектрической проницаемости органического растворителя на экстракцию урана(VI) из азотнокислых растворов экстрагентами на основе 1,10-фенантролина. Показано, что во всех случаях сохраняется образование ионных пар, однако в неполярных растворителях наблюдалось фазовое расслоение, что указывает на сложности практического применения таких систем. Пятый раздел посвящён экстракции актинидов(IV), на примере тория(IV) и плутония(IV) в присутствии избытка урана(VI), экстрагентами на основе 1,10-фенантролина. Автор подобрала условия совместного извлечения урана(VI) и плутония(IV) и их дальнейшего разделения.

Следует отметить, что диссертация написана на высоком научном уровне, отличается чёткой структурой, логикой изложения и высоким качеством экспериментальных данных.

По материалу диссертации есть несколько **вопросов и замечаний**:

1. Одним из важных результатов работы является доказательство образования ураном(VI) комплексов со структурой ионной пары $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$. Автор с самого начала предполагает образование ионной пары в которой в качестве противоиона выступает анионный комплекс $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$. Однако, известно, что уранил нитрат способен образовывать другие анионные комплексы, например, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$. Возможность образования таких комплексов никак не рассматривается и не обсуждается в работе.

2. В работе исследуется состав комплексов нитрата уранила с выбранными экстрагентами в том числе с использованием разных современных спектроскопических методов. Почему для определения состава комплексов не получали сольватные числа? При определении сольватного числа для экстрагента L1 (рис. П2) следует исследовать зависимость

$\lg(D_U/[UO_2^{2+}]_{\text{водн}})$ от равновесной концентрации экстрагента в органической фазе, а не от исходной, что следует из уравнения (8). Это же касается и определения числа ионов NO_3^- , участвующих в образовании экстрагируемого комплекса (рис. 19 б).

3. Отсутствует систематичность в изучении экстракционной и координационной способности выбранных экстрагентов. Например, основные результаты по экстракции и координации макроколичеств урана(VI) приведены для экстрагентов L1 и L2, исследование влияние полярности растворителя на механизм экстракции макроколичеств урана(VI) проведено для экстрагента PhenCl, а для изучения экстракции и координации тория(IV) в присутствии избытка урана(VI) брали экстрагент TBuPhenCl.

4. В работе исследуется разнообразие экстрагентов для извлечения урана(VI) и тория(IV) из растворов-имитаторов ОЯТ, однако отсутствуют данные, подтверждающие их строение и чистоту.

5. Работа направлена на поиск экстрагентов для выделения и разделения урана(VI) и плутония(IV) из ОЯТ, однако радиационная, гидролитическая и термическая стойкость выбранных экстрагентов никак не обсуждается.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. 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 Гуторова Светлана Витальевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник

Государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, лаборатория квантовых кристаллов

Туранов Александр Николаевич

9 сентября 2025 г.