

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Кузенковой Анастасии Сергеевны
на тему: «Двойные карбонаты Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и
щёлочноземельных металлов:
исследование структуры и поведения в водных растворах»
по специальности 1.4.13 Радиохимия

Диссертационная работа Кузенковой А.С. посвящена исследованию структуры и поведения в водных растворах двойных карбонатов Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов. Изучение данных соединений является **актуальной темой**, так как требуется для обоснования долговременной безопасности путем прогнозного моделирование процессов миграции радионуклидов из мест захоронения. Двойные карбонаты плутония и непутия могут образовываться при поступлении воды в пункт захоронения отвержденных радиоактивных отходов и последующую миграцию радионуклидов в окружающую среду.

Поставленная цель и задачи диссертационной работы соответствуют актуальности темы. **Научная новизна** полученных результатов **подтверждается** полученными впервые данными:

- о структуре ромбического карбоната Np(V) состава $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и гексагонального карбоната Np(V) состава KNpO_2CO_3 ;
- о составах двойного карбоната Np(V) с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} : $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- результатами определения произведения растворимости для синтезированных соединений;
- установлением области стабильности двойного карбоната KPuO_2CO_3 .

Диссертационная работа Кузенковой А.С. состоит из одной книги объемом 153 страницы, в которой содержится 3 главы, заключение, выводы и список литературы.

В первой главе представлен обзор научно-технической информации по тематике исследования. Описаны особенности электронной структуры актинидов,

определяющие сложность их химического поведения. Отдельный раздел литературного обзора подробно рассматривает поведение плутония и нептуния в водных растворах: существование различных степеней окисления и гидролизных форм. Уделено большое внимание окислительно-восстановительным процессам, вследствие которых происходит изменение степеней окисления плутония и нептуния. Дано описание известных на сегодняшний день карбонатов плутония и нептуния, их строения и методов получения. В одном из подразделов первой главы дано описание способов термодинамического моделирования растворимости твёрдых фаз. Последний подраздел представляет собой выводы из обзора литературы.

Вторая глава содержит подробное описание:

- условий синтеза двойных карбонатов плутония и нептуния методом прямого химического осаждения из раствора,
- методов анализа растворов и твёрдых фаз.
- описание экспериментов по исследованию растворимости двойных карбонатов плутония и нептуния.
- описание подходов к термодинамическому моделированию экспериментальных данных.

Для анализа твердой фазы и определения структуры соединений применялись методы синхротронной рентгеновской дифракции (РД), спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS), термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ и РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), спектроскопии комбинационного рассеяния.

Анализ степени окисления ионов плутония и нептуния проводился при помощи спектрофотометрии с постоянным контролем значений pH и Eh.

Экспериментальные данные получены с использованием современных методов анализа. **Сделанные выводы из результатов анализа не вызывают сомнений и являются достоверными.**

В третьей главе приведены следующие результаты:

- синтезы двойных карбонатов Np(V) и Pu(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов различными методами;

- описание структур результирующих фаз и влияние метода синтеза на кристаллическую решётку;

- результаты термодинамического моделирования растворимости твёрдых фаз двойных карбонатов Np(V) с катионами K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} и константы равновесия реакций растворения двойных карбонатов;

- сравнение структур и свойств соединений двойных карбонатов Np(V) с катионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} ;

- синтез и определение свойств и строения двойного карбоната Pu(V) с калием;

- описание поведения Pu(VI) в водных растворах при различных условиях;

- определение области термодинамической стабильности фазы KPuO_2CO_3 .

Степень обоснованности положений, выносимых на защиту, не вызывает сомнений.

Научные выводы, сформулированные в диссертации, соответствуют всем результатам, полученными в ходе экспериментальной работы автора диссертации. Достоверность выводов полностью совпадает с результатами анализов. Все результаты являются новыми.

Результаты исследований докладывались и прошли апробацию на 11 российских и международных конференциях. По теме диссертации было опубликовано: тезисы докладов (17) и статьи (4). Все статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, RSCI.

Диссертационная работа Кузенковой А.С. соответствует специальности 1.4.13 Радиохимия, а именно следующим ее направлениям: Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Окислительно-восстановительные реакции радиоактивных элементов. Состояние и распределение радионуклидов в различных фазах. Процессы фазообразования и коллоидообразования. Формы существования и миграции радионуклидов в природных средах. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами.

Автореферат соответствует содержанию диссертационной работы и изложен на 26 страницах.

При рассмотрении диссертационной работы Кузенковой А.С. имеются следующие вопросы:

1. П.2.1. Не указаны условия стабилизации нептуния в степени окисления Np(V) . Нитрит ион в зависимости от концентрации кислоты, так и температуры может являться как окислителем, так и восстановителем.

2. п.2.2 При синтезе карбонатов в присутствии хлоридов учитывалось ли влияние хлор-иона, который также обладает свойствами комплексообразования?

3. Глава 2. В связи с низкими концентрациями Pu и Np в исследуемых растворах при определении полноты осаждения карбонатов и их растворимости учитывалась ли адсорбция актинидов на поверхности стеклянной химической посуды?

4. П.3.2, стр.82. Автор диссертационной работы моделирует поведение ионов нептуния и плутония в природной воде. Как, по мнению автора, будет влиять наличие сульфат ионов в природной воде на образование и стабильность карбонатов? Может быть, именно наличие сульфата повлияло на отличие в структуре кристалла $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$, полученного разными методами?

5. П.3.2. Из результатов экспериментов обнаружено, что двойной карбонат состава $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ образуется в узком диапазоне pH от 10,3 до 11,8. Следует ли из этого, что в природных условиях данный карбонат образоваться не может?

6. П.3.5. С.118. В результате анализа твердой фазы, полученной при осаждении гидроксидов плутония обнаружены соединения Pu(V) и Pu(IV) , вплоть до диоксида Pu . Какой механизм восстановления исходного Pu(VI) предполагает автор?

7. На основании полученных результатов конечной формой всех соединений, полученных при осаждении карбонатов Pu(VI) является PuO_2 . Можно ли на основании этого сказать, что миграция всех соединений плутония в природных условиях не будет происходить, так как диоксид плутония имеет очень низкую растворимость?

8. Какие выводы по миграции ионов плутония и нептуния автор может сделать на основании полученных данных или привести рекомендации для практического применения?

9. Список литературы. В ссылках должны быть приведены все авторы публикаций.

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 Кузенкова Анастасия Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, доцент,

ведущий научный сотрудник отдела радиохимических технологий

Двоеглазов Константин Николаевич

« 08 » 12 2025