

**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 А.С. Кузенковой выполнена на кафедре радиохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» и посвящена синтезу новых соединений плутония и нептуния, а также изучению их физико-химических свойств и структуры. Работа состоит из введения; литературного обзора; описания экспериментальных методов, включая схемы синтеза соединений плутония (V) и нептуния (V); восьми разделов, посвященных описанию и обсуждению результатов; заключения, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 12 таблиц и 64 рисунков. Библиография включает 147 работ российских и зарубежных авторов.

Актуальность диссертационной работы. Радиационная опасность объектов атомной энергетики и связанной с ними инфраструктуры определяется объективно присущим ей накоплением радиоактивных продуктов деления ядерного топлива и продуктов активации конструкционных материалов 1-ых контуров ядерных энергетических установок (ЯЭУ). Наиболее острые проблемы радиоэкологической опасности создают ЖРО, образование которых сопровождает все этапы ядерного топливного цикла (ЯТЦ). Поэтому общее решение проблем радиоэкологической безопасности подобных объектов определяется двумя основными факторами: во-первых, уровнем научно-технических решений, обеспечивающих надёжность функционирования объектов атомной энергетики, и герметичностью барьеров, отделяющих радионуклиды от окружающей среды; а во-вторых, надёжностью и информативностью средств

радиационного контроля, которые должны на возможно ранней стадии зафиксировать появление негерметичности в этих барьерах. Кроме того, радиохимический мониторинг является важным звеном в системе мероприятий по охране биосферы. Поэтому исследования форм нахождения радионуклидов, и в первую очередь долгоживущих трансурановых элементов, чрезвычайно важны для разработки методов мониторинга, прогнозирования радиационной ситуации и реабилитации уже загрязненных территорий. Диссертационная работа А.С. Кузенковой посвящена изучению соединений плутония и нептуния в природных объектах и их физико-химическим свойствам, в особенности растворимости в модельных природных водах.

Цель выполненного исследования – определение кристаллической структуры и поведения в водных растворах двойных карбонатов Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов.

Поставленная цель обусловила необходимость решения следующих **задач**:

1. Установление условий формирования двойных карбонатов Np(V) с катионами K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , установление их кристаллической структуры и морфологии.
2. Экспериментальное определение произведения растворимости $Ca_{0,5}NpO_2CO_3$, $Mg_{0,5}NpO_2CO_3$ и $KNpO_2CO_3$.
3. Определение условий формирования двойных карбонатов пятивалентного плутония из растворов Pu(V) и Pu(VI).

Научная новизна работы состоит в развитии фундаментальных знаний о влиянии строения и структуры различных соединений плутония и нептуния на его поведение в природных водах. Наиболее ценно в работе Кузенковой А.С. проведение синтеза и определение структуры орторомбического карбоната Np(V) состава $NaNpO_2CO_3 \cdot 3H_2O$ и гексагонального карбоната Np(V) состава $KNpO_2CO_3$. Впервые получены твёрдые фазы двойного карбоната Np(V) с катионами щёлочноземельных элементов. Также установлена область стабильности двойного карбоната Pu(V) с калием.

Рассчитано произведение растворимости данных соединений, которое может быть использовано при математическом моделировании поведения основных дозообразующих альфа-активных радионуклидов в природных средах. С применением современных спектральных методов автору удалось изучить структуру двойных карбонатов указанных актинидов и определить параметры кристаллических решеток этих соединений.

Практическая значимость работы А.С. Кузенковой обусловлена тем, что впервые синтезированы новые соединения нептуния и плутония, а также проведено систематическое их исследование современными физико-химическими методами. Определены термодинамические параметры, необходимые для описания растворимости двойных карбонатов нептуния, при их использовании в прогнозных моделях и разработке рекомендаций по созданию противомиграционных барьеров и завес.

Достоверность результатов работы А.С. Кузенковой основывается на представительном материале, применении современного оборудования и измерительной базы. **Личный вклад диссертанта** состоит в выборе направлений исследования, постановке конкретных задач, теоретическом и методическом обосновании способов их решения, планировании и непосредственном участии в эксперименте, в обработке и интерпретации результатов анализа.

Синтезированные твёрдые фазы были характеризованы методами 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.

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.

По результатам исследований опубликованы 4 статьи в высокорейтинговых журналах, рецензируемых в российских и международных научных изданиях и входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus. Результаты работы представлены в виде устных и стендовых докладов на всероссийских и международных конференциях (17 тезисов).

Основные научные результаты. Во второй главе диссертации (экспериментальная часть) представлены методы синтеза и изучения составов и свойств твёрдых и водных фаз. В этой главе содержится описание экспериментов по исследованию растворимости и проведению термодинамических расчётов.

Глава 3 (Результаты и их обсуждение) включает описание структуры двойных карбонатов Np(V) и Pu(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов, исследованной различными методами, результаты термодинамического моделирования растворимости твёрдых фаз двойных карбонатов Np(V) с катионами K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} . Приводится описание поведения плутония в высших состояниях окисления в водных растворах при различных условиях. Дано определение области термодинамической стабильности фазы KPuO_2CO_3 .

Наиболее ценным в работе Кузенковой А.С. является изучение растворимости полученных соединений в режиме недонасыщения с постоянным контролем концентрации компонентов при помощи жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Оценка физико-химических форм актинидов в системе была выполнена автором с использованием спектрофотометрии и постоянного контроля физико-химических условий. Это позволило автору получить

достоверные результаты расчетов произведения растворимости синтезированных соединений, что позволит их применять при создании математических моделей миграции актинидов в природной среде, при создании противомиграционных барьеров и разработке методов ремедиации загрязненных территорий.

По работе имеются следующие замечания:

1. На стр. 60 диссертации указано, что «степень окисления плутония определяли с применением метода жидкость-жидкостной экстракции с Д2ЭГФК ((Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота) [129]». Этот метод – косвенный и при микроколичествах плутония(V) не всегда надежный.
2. Почему эксперименты по растворимости проводили в режиме недонасыщения? Не было бы более точно изучать растворимость полученных соединений параллельно также и в режиме насыщения?
3. Программное обеспечение Hydra/Medusa разработано довольно давно. Какую версию использовали при расчетах диаграмм Пурбе.
4. Результат «Это свидетельствует о том, что при синтезе смешанных карбонатов важно не только соотношение концентраций карбонат аниона и нептуния, но и общая концентрация радионуклида» представляется скорее очевидным, чем неожиданным. В этой связи пожеланием автору является дальнейшее исследование двойных карбонатов трансурановых элементов в присутствии превосходящих количеств урана (как автором было сделано с другим природным микроэлементом - марганцем).

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:

доктор химических наук,
заведующий лабораторией радиохимии окружающей среды Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,

Новиков Александр Павлович

подпись

11.12.2025 Дата подписания