

**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**

Диссертация Анастасии Сергеевны посвящена синтезу новых соединений Pu и Np и их исследованиям различными экспериментальными и расчётными методами. Можно констатировать, что тематика исследований находится на фронтире современных радиохимических исследований. В первую очередь это связано с прогнозированием поведения радиоактивных отходов, включая отработавшее ядерное топливо, при контакте с окружающей средой в условиях их захоронения в различных геологических обстановках. Какие бы ни создавались сейчас инженерные барьеры, и какие бы ни принимались меры по изолированию отходов, слишком велика вероятность нарушения целостности контейнеров и контакт отходов с грунтовыми водами, учитывая долговременный характер размещения отходов в подобных объектах. За последние пару десятилетий накопился довольно большой объём работ по изучению поведения урана, как основного компонента отходов. Исследования же фазообразования в системах, содержащих трансурановые элементы, по объективным причинам, остаются в сильно подчинённом количестве. Поэтому выбор Np и Pu в качестве основных компонентов исследуемых систем можно считать весьма актуальным и интересным, как с точки зрения фундаментальной неорганической химии, так и в области практической радиохимии. Особенно учитывая предложения по использованию карбонатов в экстракционных процессах.

Несомненной сильной стороной диссертационной работы можно считать изучение образовавшихся актинид-содержащих фаз целой группой инструментальных методов. Это порошковая рентгеновская дифракция, термический анализ, электронная микроскопия с применением

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, спектроскопия рентгеновского поглощения, спектроскопия комбинационного рассеяния и др., что делает весьма достоверными, полученные результаты. Но нельзя также не отметить исследование самого процесса фазообразования из водных систем, то есть не только кристаллического осадка, но и динамики существования раствора – а это прямой шаг к пониманию процесса миграции радионуклидов в водной среде.

Диссертация Анастасии Сергеевны состоит из трёх основных глав: 1. Литературный обзор; 2. Экспериментальная часть; 3. Результаты и обсуждение – и соответствует классической структуре диссертационной работы с описанием актуальности проведённых исследований, введением, заключением и подробным списком литературы из более чем 140 наименований. В Заключении автор кратко и чётко формулирует 6 выводов, научное обоснование которых изложено в 4 работах диссертанта, опубликованных в журналах, индексируемых наукометрическими базами Web of Science и Scopus, и входящими в Q1. На основании полученных результатов, на защиту вынесены 4 положения, обоснованность которых не вызывает у оппонента существенных замечаний.

Вместе с тем, при знакомстве с диссертационной работой у оппонента возник ряд вопросов различной степени существенности.

Так, в первом защищаемом положении подчёркивается симметричная принадлежность слоёв изученных структур («анионные ромбические слои $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]_n^{n-}$ » и «гексагональная слоистая структура с анионными слоями $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$ »). Здесь возникает сразу несколько вопросов. Насколько принципиальна симметрия, что она выносится на защиту? Почему подчёркивается, что именно слоистые комплексы обладают отмеченной симметрией, или межслоевая компонента может быть описана с отличной симметрией? И почему для Na-фазы отмечается «n» размерность и заряд в формуле слоя, а для K-фазы фиксированный заряд «-1»?

В четвёртом защищаемом положении отмечается, что соединения *могут* быть получены «методом медленного химического осаждения». Не очень понятна такая условность. То есть могут и не получиться? Или могут получиться, но не только медленным осаждением? Или не только из раствора Pu(VI)?

На С. 88, 111 и в п. 5 Выводов даётся отсылка о зависимости структурных мотивов от ионного радиуса межслоевых катионов. При этом проводится параллель между щелочными и щёлочноземельными катионами. Здесь прослеживаются тенденции, о которых писали ещё Гольдшмидт и Ферсман про диагональные ряды изоморфизма и близость ионных радиусов. Но всё же нельзя забывать о различиях в координационном окружении атомов Na и Mg (Ca). От окружения, кстати, будет сильно зависеть и ионный радиус (для $^{VI}\text{Ca} = 1.0 \text{ \AA}$, $^{VIII}\text{Ca} = 1.12 \text{ \AA}$). Но если представить, что для Ca и Na будет сохраняться одинаковое окружение с КЧ = 6 (для Ca обычно больше), то должно последовать сокращение длин связей Ca-O (для соблюдения баланса валентностей) – отмечался ли такой эффект? Оценивалось ли количество воды (кристаллизационной, сорбционной) в структурах соединений со щёлочноземельными карбонатами?

Общепринятым на сегодняшний день считается, что в уранил-ионе образуются тройные по кратности связи $\text{O} \equiv \text{U} \equiv \text{O}$, тогда как в диссертации и на рисунках, и в формулах для Np и Pu изображаются двойные. Является ли это формальной формой изображения, или существуют существенные отличия формирования актинил-ионов этих элементов?

Также можно отметить определённую путаницу, которая возникает при знакомстве с диссертационной работой, начиная с самого названия. В диссертации используются термин «двойной карбонат» и «монокarbonат», фактически, для одних и тех же соединений. Например, отмечается, что в Таблицу 1 попали только двойные карбонаты пятивалентных актинидов, но приводятся соединения $\text{LiNpO}_2\text{CO}_3$ и $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ с упоминанием, что это монокarbonаты. Или там же в описании к соединениям $\text{K}_3\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

указано, что «параметр *c* гексагональной решётки *монокарбоната* имеет непостоянное значение». Вероятно, автор имеет в виду под термином «двойной» наличие двух различных металлов, а под частью «моно-» наличие одной карбонатной группы на упрощённую формулу? Но это, конечно, нужно пояснять в самом начале, или стараться избегать такой двусмысленности.

Стоит отметить, что в диссертации встречаются различные неточности и ошибки, как стилистического плана, так и связанные с использованием кристаллографических терминов. Правда, это не сильно сказывается на восприятии текста.

Например, в «Актуальности» говорится, что «в природных водах самым распространённым анионом является карбонат». Во-первых, сам термин «природная вода» является более чем расплывчатым. Ну а во-вторых, это всё же зависит от окружающей обстановки. Если речь про известковые породы – безусловно, а если рассматривать состав воды вблизи проявлений сульфидных руд, то явно будут превалировать сульфат-ионы.

Среди задач работы фигурируют «*установление условий формирования соединений Np*» и «*определение условий формирования соединений Pu*» - возникает ощущение о различных типах задачах.

В «Новизне» делается акцент на симметрии фаз: «впервые установлены структуры ромбического карбоната Np(V) состава $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, гексагонального карбоната Np(V) состава KNpO_2CO_3 и уточнена структура гексагонального KPuO_2CO_3 » - а есть полиморфные модификации этих фаз, другие по симметрии?

В «Новизне», в названии разделов 2.2-2.5, да и в целом по тексту говорится про «твёрдые фазы»: «получены твёрдые фазы двойного карбоната Np(V)» - безусловно, агрегатное состояние бывает различным, но всё же в плане «фазы», вероятно, везде подразумевается именно «твёрдая» форма. Тем более, что «жидкая фаза» было бы уместно употреблять для расплава (условно, лёд-вода), а если говорить о растворах в данных системах, то это уже многофазная система.

Раздел 1.1: «электроны 4f редкоземельных элементов, локализуясь в каждом узле решетки» - в узлах решётки, вероятно, всё же должны располагаться атомы, а не электроны; либо нужно говорить о локализации электронных состояний (волновых функций), но не самих электронов.

С. 45: «Структура карбоната состоит из нейтральных слоёв и кристаллических молекул воды» - вероятно, имеется в виду кристаллизационная вода.

В разделе 1.5 нарушено оформление. А на С. 72 можно обнаружить странную фразу «Ошибка! Источник ссылки не найден».

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 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. Диссертация Кузенковой А.С. соответствует 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 геолого-минералогических наук,
профессор кафедры кристаллографии
Института наук о Земле
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
ГУРЖИЙ Владислав Владимирович

15 декабря 2025 г.