

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Кузенкова Анастасия Сергеевна

**Двойные карбонаты Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и
щёлочноземельных металлов: исследование структуры и поведения в
водных растворах**

1.4.13 Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертационная работа выполнена на кафедре радиохимии в лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Научный руководитель

– Романчук Анна Юрьевна,
кандидат химических наук

Официальные оппоненты

– Новиков Александр Павлович,
доктор химических наук, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.
Вернадского Российской академии наук,
лаборатория радиохимии окружающей среды,
заведующий лабораторией

– Гуржий Владислав Владимирович,
доктор геолого-минералогических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский Государственный
Университет», Институт наук о Земле, кафедра
кристаллографии, профессор

– Двоеглазов Константин Николаевич,
кандидат химических наук, доцент, Акционерное
общество «Высокотехнологический научно-
исследовательский институт неорганических
материалов имени академика А.А. Бочвара», отдел
радиохимических технологий (П 221), ведущий
научный сотрудник

Защита диссертации состоится «24» декабря 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр.10, ауд. 308. E-mail: severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3676>

Автореферат разослан «___» ноября 2025 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

А.В. Северин

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Среди приоритетных направлений развития ядерной энергетики особое значение имеет разработка надежных технологий захоронения радиоактивных отходов (РАО). Одним из перспективных способов является размещение РАО в устойчивых геологических формациях. При проектировании таких объектов необходимо учитывать возможные неблагоприятные сценарии, включая поступление воды в пункт захоронения и последующую миграцию радионуклидов в окружающую среду. Для обеспечения долговременной безопасности требуется прогнозное моделирование процессов миграции радионуклидов из мест захоронения, что, в свою очередь, предполагает установление закономерностей и количественных характеристик их взаимодействия с компонентами инженерных барьеров и вмещающих пород. Определение состава и растворимости твёрдых фаз позволяет установить максимально возможные концентрации радионуклидов в загрязнённых водах.

Исследование химических свойств плутония и нептуния осложнено из-за возможности протекания окислительно-восстановительных реакций, что связано с особенностями электронной структуры f-элементов. Так, в восстановительной среде наиболее стабильны Pu(III, IV) и Np(III, IV), а в окислительной среде – Pu(V, VI) и Np(V, VI), которые существуют в растворах в виде актиноил катиона AnO_2^+ и актинил катиона AnO_2^{2+} ($An = Pu, Np$). При этом, нептуний наиболее стабилен в пятивалентной форме, в то время как плутоний – более чувствителен к окислительно-восстановительным условиям и способен присутствовать в нескольких степенях окисления одновременно. В природных водах самым распространённым анионом является карбонат, а преобладающими катионами — ионы щелочных и щёлочноземельных элементов. Ввиду радиотоксичности и сложности работы с актинидами, их соединения остаются малоизученными.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на наличие работ по исследованию структур двойных карбонатов Np(V) и Pu(V), зачастую данные об этих соединениях разрознены и не согласованы. На сегодняшний день есть только две решённые и описанные с достаточной достоверностью структуры: $LiNpO_2CO_3 \cdot 2H_2O$ [1] и $NH_4NpO_2CO_3$ [2]. К тому же, большинство работ посвящено исследованию соединений двойных карбонатов Np(V) и Pu(V) с катионами

щелочных металлов, а для щёлочноземельных металлов есть лишь одна работа, описывающая только предположение о возможности синтеза этих соединений [3].

В термодинамических данных по соединениям двойных карбонатов пентавалентных актинидов также существуют значительные пробелы. На сегодняшний день известно лишь несколько констант равновесия растворения (произведение растворимости, ПР) соединений нептуния с катионами щелочных металлов [4,5] и отсутствуют данные об аналогичных соединениях двойных карбонатов Pu(V). Данная проблема может быть связана с экспериментальными сложностями при установлении термодинамических параметров в системах с актинидами и карбонат-ионами.

Цель и задачи исследования

Целью работы является определение условий формирования, кристаллической структуры и растворимости в водных растворах двойных карбонатов Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

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

Научная новизна

- Впервые установлены структуры ромбического карбоната Np(V) состава $NaNpO_2CO_3 \cdot 3H_2O$, гексагонального карбоната Np(V) состава $KNpO_2CO_3$ и уточнена структура гексагонального $KPuO_2CO_3$.
- Впервые получены твёрдые фазы двойного карбоната Np(V) с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Проведён рентгеноструктурный анализ и определены параметры кристаллической ячейки для соединений: $Ca_{0,5}NpO_2CO_3 \cdot 4H_2O$ и $Mg_{0,5}NpO_2CO_3 \cdot 6H_2O$. Впервые получено соединение $Mg_{0,5}PuO_2CO_3$.
- Экспериментально определены произведения растворимости для синтезированных соединений: $Ca_{0,5}NpO_2CO_3 \cdot 4H_2O$, $Mg_{0,5}NpO_2CO_3 \cdot 6H_2O$, $KNpO_2CO_3$.
- Установлена область стабильности двойного карбоната Pu(V)-калия в диапазоне.

Теоретическая и практическая значимость работы

Для создания модели долгосрочного поведения плутония и нептуния в ближней и дальней зонах хранилищ РАО получены сведения о структуре двойных карбонатов Np(V) и Pu(V) , которые могут образоваться при взаимодействии с природными водами и компонентами инженерных барьеров. Установлены условия образования этих фаз, а также определены термодинамические параметры, необходимые для описания растворимости двойных карбонатов нептуния $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNpO_2CO_3 .

Методология и методы исследования

Основным методом синтеза двойных карбонатов пятивалентных актинидов было прямое химическое осаждение из раствора, содержащего Np или Pu , в присутствии карбонатов. При этом в процессе синтеза проводилась постоянная характеристика растворов с контролем концентраций плутония и нептуния при помощи жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС), определение их физико-химических форм спектрофотометрией в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне, определение степени окисления плутония методом экстракции, а также постоянный мониторинг значений pH и Eh .

Результирующие твёрдые фазы были охарактеризованы 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.

Исследование растворимости твёрдых фаз проводилось в режиме недонасыщения с постоянным контролем концентрации компонентов при помощи ЖСС и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Проводилось определение физико-химических форм актинидов в системе при помощи спектрофотометрии, постоянно контролировалось значение pH и Eh в системе, а также контролировалось состояние твёрдой фазы.

Основные положения, выносимые на защиту

- Двойной карбонат Np(V) с Na^+ состава $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, представляет собой слоистую структуру, образованную анионными ромбическими слоями

$[\text{NpO}_2\text{CO}_3]_n^{n-}$ (с симметрией примитивной прямоугольной решётки Браве) и межслоевыми гидратированными катионами $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n+}$, а двойной карбонат Np(V) с K^+ состава KNpO_2CO_3 имеет гексагональную слоистую структуру с анионными слоями $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$ и катионами K^+ между ними.

- Соединения $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с ромбической решеткой и $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с моноклинной решеткой могут быть получены методом ионного обмена из фазы $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в растворах хлоридов двухвалентных катионов.
- В ряду двойных карбонатов Np(V) с катионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} соединение KNpO_2CO_3 обладает наибольшей термодинамической стабильностью.
- Соединения KPuO_2CO_3 и $\text{Mg}_{0,5}\text{PuO}_2\text{CO}_3$ могут быть получены методом медленного химического осаждения из раствора Pu(VI) .

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.13 Радиохимия по следующим областям исследований: 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.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов определяется использованием современного оборудования, воспроизводимостью полученных результатов и соответствием расчётных и экспериментальных результатов.

Личный вклад автора заключается в критическом обзоре литературных данных, постановке задач; проведении экспериментальных работ по синтезу двойных карбонатов Np(V) и Pu(V) , проведении экспериментов по растворимости; термодинамическом моделировании растворимости; анализе и обработке экспериментальных данных, в том числе, результатов спектроскопии рентгеновского поглощения, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, термогравиметрии, спектроскопии комбинационного рассеяния; обобщении и систематизации результатов, подготовке публикаций по выполненной работе. Решение структур полученных

соединений проводилось совместно с сотрудниками кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Д.М. и Шаульской М.Д. Личный вклад автора в совместных публикациях преимущественно основополагающий.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены в виде стендовых и устных докладов на следующих российских и международных научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», 2023 (Москва, Россия); Международная конференция «Синхротронное излучение и лазеры на свободных электронах» (СИ и ЛСЭ – 2024) (Новосибирск, Россия); Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов» 2022 (Московская область, Россия); Международный форум природоподобных технологий: Курчатовский форум синхротронных и нейтронных исследований (Курчатов ФСНИ-2023) (Москва, Россия); XXIII межвузовская молодежная научная школа-конференция имени Б. С. Ишханова "Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине" (Москва, Россия); Школа молодых ученых «Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла» (Московская область, Россия); Российская конференция по радиохимии «Радиохимия 2022» (Санкт-Петербург, Россия), «Радиохимия 2025» (Красноярск, Россия); Goldschmidt 2023 (Лион, Франция); 10th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC10) 2024 (Брайтон, Англия); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии 2024 (Федеральная территория «Сириус», Россия).

Публикации

Основные результаты, положения и выводы диссертации изложены в 4 статьях общим объёмом 2,4 п.л. в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности и отрасли наук.

Структура и объём работы

Диссертационная работа изложена на 153 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Список цитируемой литературы содержит 147 наименований. Работа содержит 12 таблиц и 64 рисунка.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы её цель и основные задачи, показаны научная новизна работы и её практическая значимость, а также изложены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 (Обзор литературы) состоит из пяти подразделов. В первом описаны особенности электронной структуры актинидов, определяющие сложность их химического поведения. В следующем подразделе подробно рассматривается поведение плутония и нептуния в водных растворах: существование различных степеней окисления и гидролизных форм. Также уделено внимание процессам, обуславливающим переход из одной степени окисления в другую. В третьем подразделе описываются известные на сегодняшний день карбонаты плутония и нептуния. Уделено особое внимание строению этих соединений и методам их получения. В четвёртом подразделе описаны основные способы термодинамического моделирования растворимости твёрдых фаз. Пятый подраздел представляет собой выводы из обзора литературы.

Глава 2 (Экспериментальная часть) содержит детальное описание условий синтеза двойных карбонатов плутония и нептуния, методов характеристики растворов и твёрдых фаз, а также описание экспериментов по исследованию растворимости и подходов к термодинамическому моделированию экспериментальных данных.

Глава 3 (Результаты и их обсуждение) включает: результаты синтезов двойных карбонатов Np(V) и Pu(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов различными методами; описание структуры 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+} ; сравнение структур и свойств соединений двойных карбонатов Np(V) ; описание поведения Pu(VI) в водных растворах при различных условиях; определение области термодинамической стабильности фазы KPuO_2CO_3 .

Двойные карбонаты Np(V) с одновалентными катионами

На основании проведённых экспериментов установлено, что двойные карбонаты Np(V) с катионами K^+ и Na^+ могут быть получены методом прямого химического осаждения из раствора на воздухе в диапазоне концентраций нептуния $C(\text{NpO}_2^+) = 2 - 4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ в присутствии одновалентных катионов в концентрации $2 - 8 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ при $\text{pH } 7 - 9$.

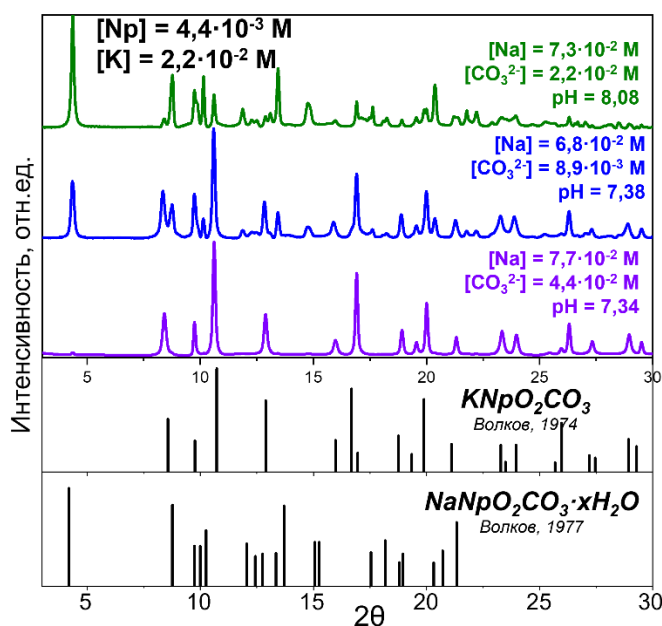


Рисунок 1 – Данные рентгеновской дифракции твёрдых фаз двойных карбонатов Np(V) с калием и натрием с литературными данными [6,7]

Были синтезированы однофазные соединения двойных карбонатов Np(V) с калием и натрием для определения их структуры. Соединение Na-Np-карбоната было синтезировано при химическом осаждении непутия из $2 \cdot 10^{-3}$ М NpO_2^+ раствором NaHCO_3 с NaOH с общей концентрацией натрия 0,3 М при $\text{pH} = 8,8$. По данным РЭМ результирующая твёрдая фаза (рис. 2а) имеет морфологию пластин, а соотношение $\text{Na:Np} = 1:1$. Анализ EXAFS спектров показал, что в локальном окружении непутия присутствуют два аксиальных атома кислорода на расстоянии 1,87 Å, четыре экваториальных атома кислорода на расстоянии 2,49 Å и ещё два на расстоянии 2,64 Å. На спектрах в диапазоне 3 – 4 Å присутствует расщепление пика $\text{Np}\dots\text{C}$, которое связано с присутствием двух мостиковых и двух хелатирующих атомов кислорода карбонатной группы, а также пик $\text{Np}\dots\text{Np}$ на расстоянии около 4 Å (рис. 2б). По данным ТГА установлено, что представленное соединение теряет кристаллическую воду при температуре 100 °С и затем полностью разлагается при 400 °С (рис. 2в). На основании совокупности полученных результатов было установлено, что данное соединение имеет формулу $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, были установлены положения атомов в пространстве, определено, что структура представляет собой чередующиеся анионные ромбические слои $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]_n^{n-}$ с межслоевыми катионами $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n+}$ (рис. 2г).

Результирующие твёрдые фазы представляют собой смесь KNpO_2CO_3 и $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1). Однако, на полученных в представленной работе данных синхротронной рентгеновской дифракции присутствуют пики, ранее не описанные в литературе. К тому же структура двойных карбонатов Np(V) с калием и натрием до сих пор не была решена, т.е. не было установлено положение атомов в пространстве.

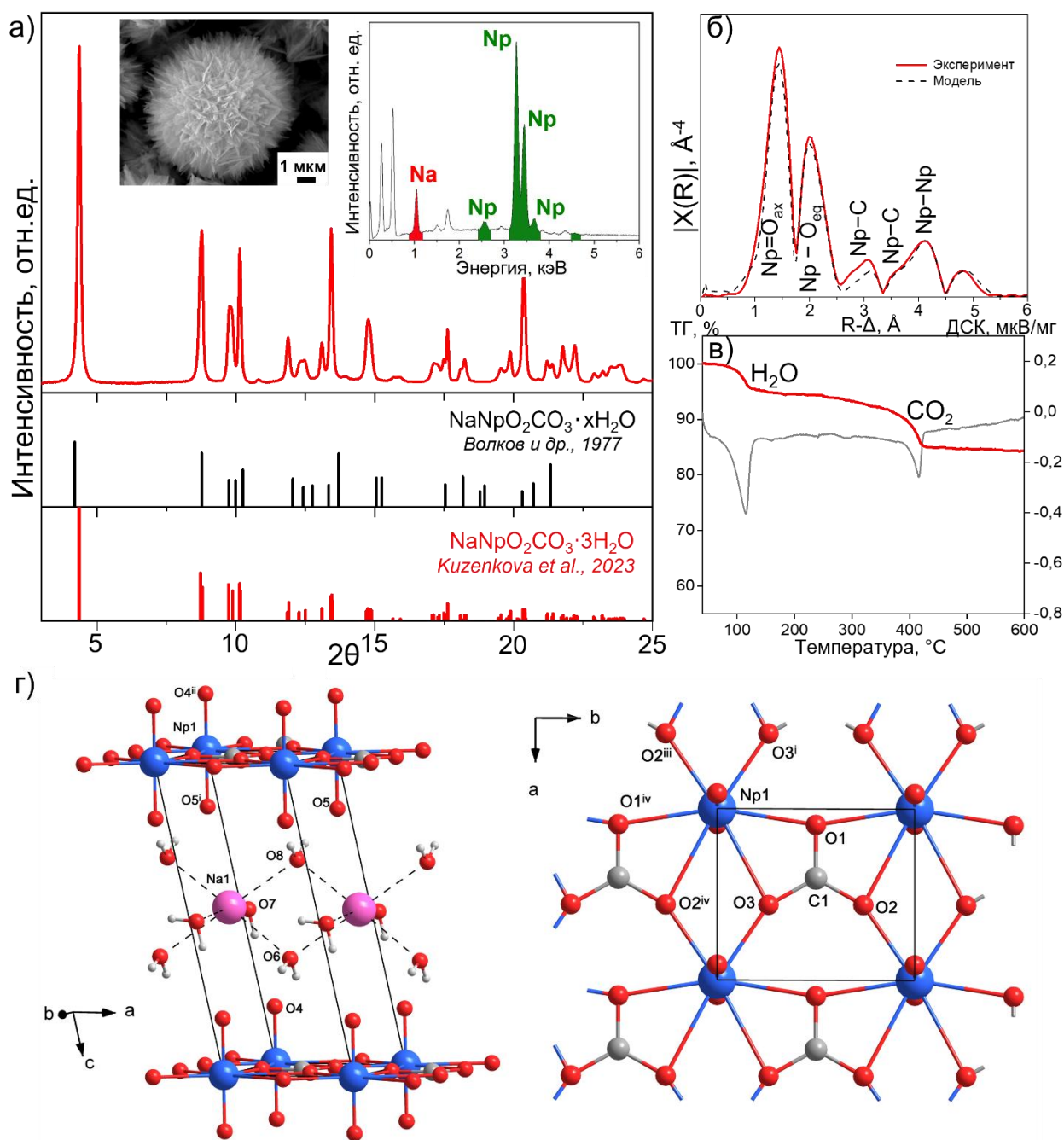


Рисунок 2 – Характеризация твёрдой фазы $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: а) данные РД с РЭМ-изображением и РСМА (на врезке), б) EXAFS-спектр, в) результаты ТГА, г) схематичное изображение структуры соединения в двух проекциях

Соединение К-Np-карбоната было синтезировано при химическом осаждении нептуния из $4 \cdot 10^{-3}$ М NpO_2^+ раствором $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ с общей концентрацией калия $2 \cdot 10^{-2}$ М при $\text{pH} = 7,4$. Результирующая твёрдая фаза имеет морфологию пластин, а соотношение $\text{K:Np} = 1:1$ (рис. 3а). В локальном окружении нептуния присутствуют два аксиальных атома кислорода на расстоянии $1,83 \text{ \AA}$ и 6 экваториальных атомов кислорода на расстоянии $2,56 \text{ \AA}$ от атома нептуния. Анализ EXAFS спектров указывает на наличие пика $\text{Np} \dots \text{Np}$ на расстоянии около $5 \text{ \AA}$, а также вклада $\text{Np} \dots \text{K}$ около $4 \text{ \AA}$ (рис. 3б). По

данным ТГА данное соединение в отличие от аналога с натрием не содержит кристаллической воды (рис. 3в). На основании совокупности полученных результатов было установлено, что данное соединение имеет формулу KNpO_2CO_3 и представляет собой чередующиеся гексагональные слои $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$ с межслоевыми катионами K^+ .

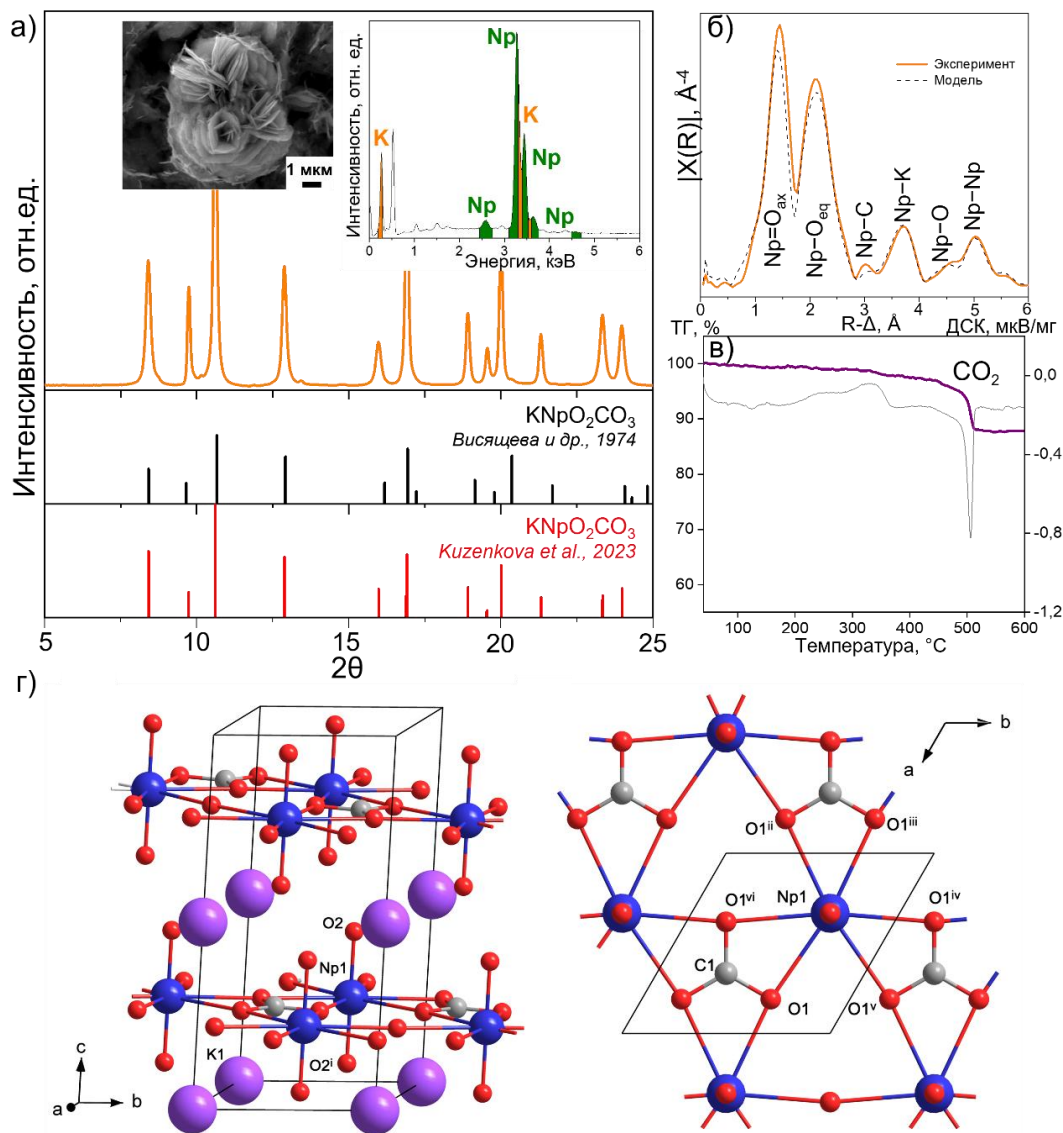


Рисунок 3 – Характеризация твёрдой фазы KNpO_2CO_3 : а) данные РД с РЭМ-изображением и РСМА (на врезке), б) EXAFS-спектр, в) результаты ТГА, г) схематичное изображение структуры соединения в двух проекциях

Двойные карбонаты Np(V) с двухвалентными катионами

Для синтеза соединений двойных карбонатов Np(V) с катионами щёлочноземельных металлов был предложен метод ионного обмена, в котором твёрдую фазу $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ помещали в раствор 0,1 М хлорида Ca^{2+} или Mg^{2+} и межслоевой катион натрия постепенно замещался на двухвалентный. В результате наблюдалось изменение кристаллической решётки твёрдой фазы с триклинной на моноклинную с параметрами ячейки $a = 9,39 \text{ \AA}$, $b = 4,32 \text{ \AA}$, $c = 4,87 \text{ \AA}$, $\beta = 92,46^\circ$ (для соединения с Mg^{2+})

или ромбическую решётку с параметрами ячейки $a = 18,85 \text{ \AA}$, $b = 4,88 \text{ \AA}$, $c = 4,34 \text{ \AA}$ (для соединения с Ca^{2+}) (рис. 4а). По результатам рентгеноспектрального анализа установлено, что соотношение в твёрдой фазе Np:Mg или $\text{Np:Ca} = 2:1$. Согласно данным ТГА, представленные соединения претерпевают многоступенчатую дегидратацию при нагревании с разложением при 500°C (рис. 4б). По данным РД после отжига твёрдых фаз до 1000°C продукты разложения для двух карбонатов различались: соединение с магнием разлагается до MgO и NpO_2 , а соединение с кальцием – до CaNpO_4 и NpO_2 . На основании полученных данных установлено, что двойные карбонаты Np(V) с магнием и кальцием имеют структурные формулы $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

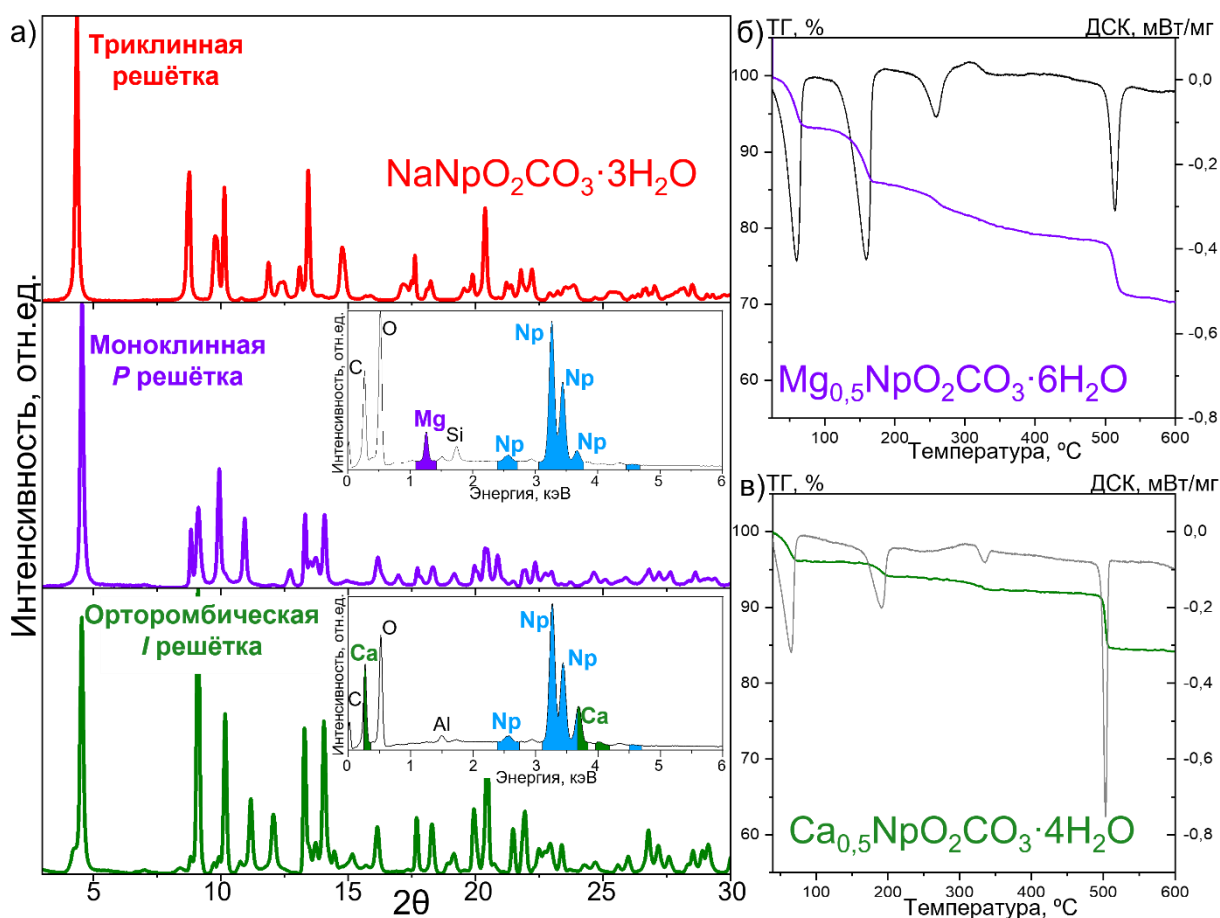


Рисунок 4 – Характеризация твёрдых фаз двойных карбонатов Np(V) с Mg^{2+} и Ca^{2+} :
а) данные РД с PCMA (на врезках); результаты ТГА для б) $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ и в) $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$

Определение констант равновесия реакций растворения двойных карбонатов Np(V) с K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+}

Эксперименты по исследованию растворимости твёрдых фаз проводили в режиме недонасыщения: фазу $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ помещали в предварительно насыщенный CO_2 раствор $0,01 \text{ M}$ или $0,05 \text{ M}$ NaClO_4 со значениями pH в диапазоне $7 - 10$. Проводился постоянный контроль концентрации и физико-химических форм непуния в растворе,

концентрации магния, а также значений pH и Eh. С ростом значения pH наблюдалось уменьшение концентрации нептуния и пропорциональное уменьшение концентрации магния в растворе (рис. 5а). Такое поведение растворимости связано с образованием различных физико-химических форм нептуния в растворе.

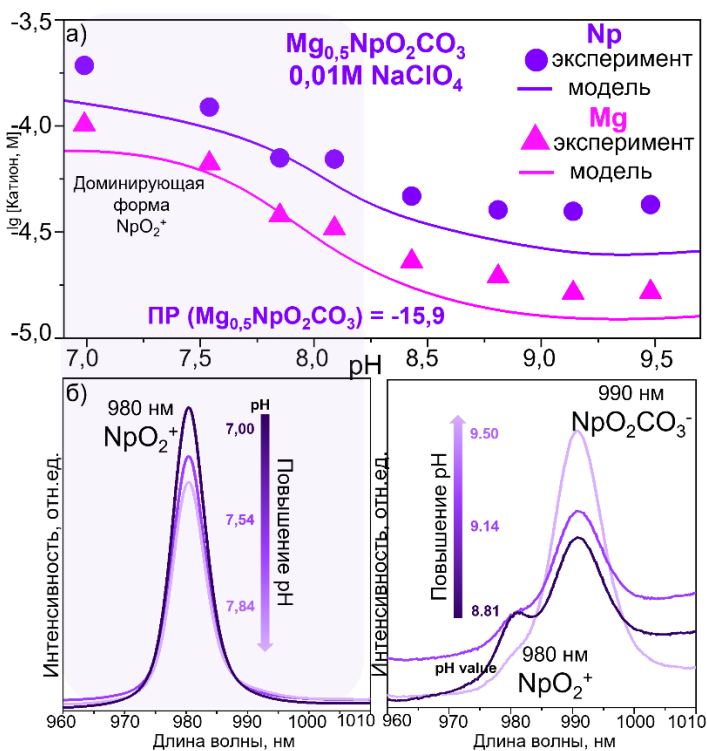


Рисунок 5 – Растворимость фазы $\text{Mg}_{0.5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе 0,01 М NaClO_4 : а) экспериментальная и модельная кривая растворимости; б) данные спектрофотометрии растворов при различных pH.

При значении $\text{pH} < 8$ доминирующей формой нептуния в растворе является NpO_2^+ , что подтверждается данными спектрофотометрии и присутствием только одной полосы поглощения на длине волны 980 нм (рис. 5б). При увеличении значения pH наблюдается постепенный рост полосы поглощения на длине волны 990 нм, что указывает на появление карбонатного комплекса нептуния $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$. С учетом состава раствора было проведено термодинамическое моделирование, в результате которого рассчитано произведение растворимости $\text{PR}(\text{Mg}_{0.5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = -15,9 \pm 0,2$.

В процессе исследования растворимости фазы Mg-Np-карбоната наблюдалось постепенное снижение концентрации нептуния и рост концентрации магния со временем. Увеличение концентрации магния до значений 10^{-4} М указывает на полное растворение фазы $\text{Mg}_{0.5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6а) и высвобождение магния в раствор. При этом в системе наблюдался значительный рост концентрации калия, что было вызвано миграцией калия из электрода, заполненного 3 М KCl, который использовался для мониторинга значений pH и Eh. В результате, через 30 дней эксперимента твёрдая фаза двойного карбоната Np(V) с магнием полностью переформировалась в соединение KNpO_2CO_3 , что было подтверждено методами РД, РСМА и РЭМ. Данные РД для твёрдых фаз после экспериментов по исследованию растворимости указывают на образование соединения, идентичного KNpO_2CO_3 (рис. 6б). Данные РСМА подтвердили присутствие

катионов калия в твердой фазе при одновременном отсутствии магния (рис. 6б, на врезке). РЭМ-изображения (рис. 6в) продемонстрировали образование гексагональных пластин, характерных для гексагональной структуры KNpO_2CO_3 .

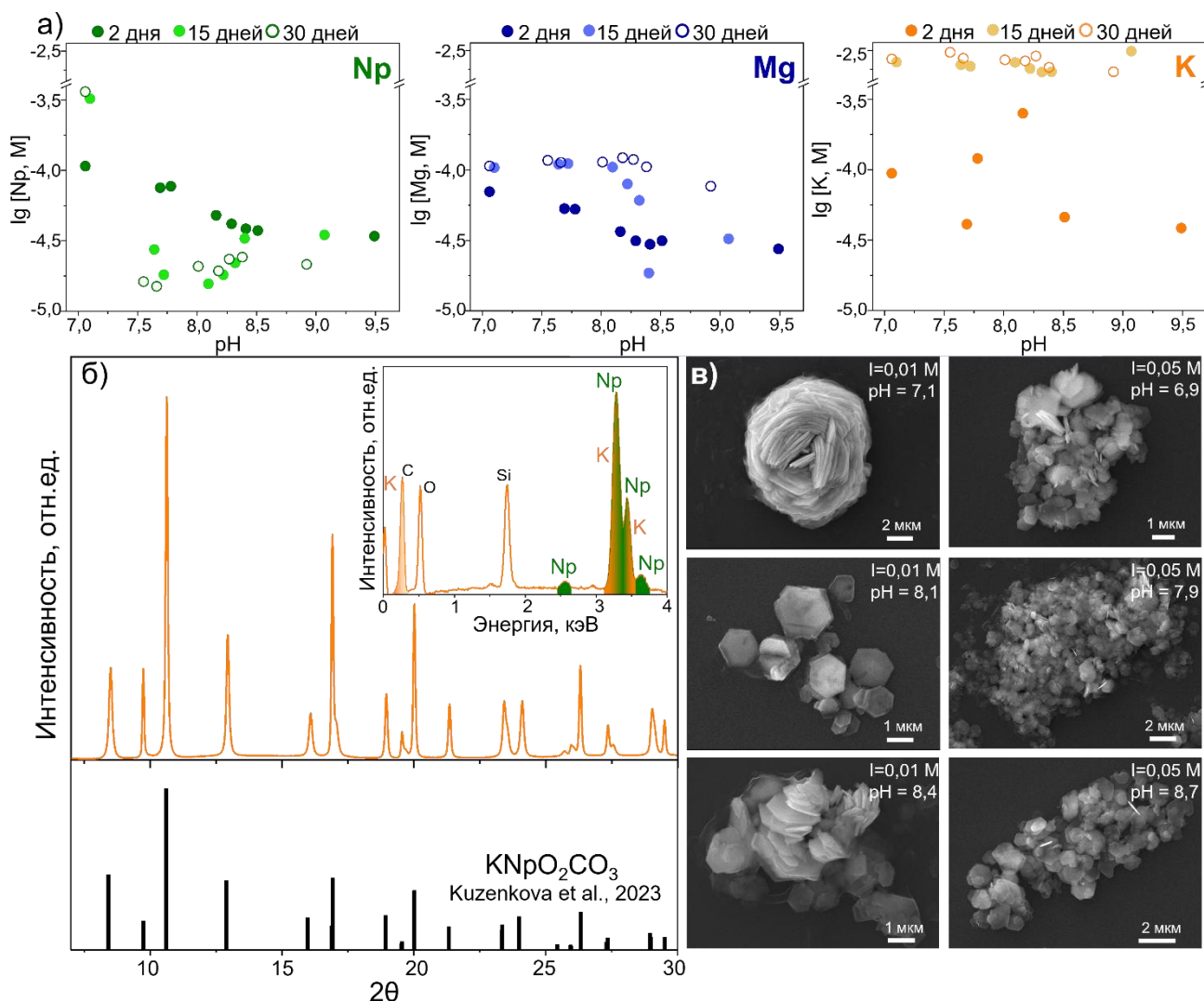


Рисунок 6 – Характеризация растворов и твёрдой фазы в ходе экспериментов по исследованию растворимости $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: а) изменение концентрации Np, Mg и K со временем при миграции калия из электрода; б) РД и РСМА и в) РЭМ-изображения переформированной твёрдой фазы при различных условиях после 30 дней эксперимента

Сравнивая литературные данные произведения растворимости фазы KNpO_2CO_3 ($\text{ПР} = -13,15 \pm 0,19$ [5]) и данные, полученные в представленной работе для $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ПР} = -15,9 \pm 0,2$), можно предположить, что двойной карбонат Np(V) с магнием должен быть более термодинамически стабильным, чем твёрдая фаза, содержащая калий. Тем не менее, представленные результаты твердофазного превращения $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в ходе экспериментов по растворимости свидетельствуют о необходимости уточнения произведения растворимости KNpO_2CO_3 . Поэтому были проведены эксперименты по исследованию растворимости KNpO_2CO_3 в

0,01 М растворе $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$. Изменение соотношения бикарбоната и карбоната калия позволяет устанавливать различные значения рН при постоянной концентрации калия и карбоната.

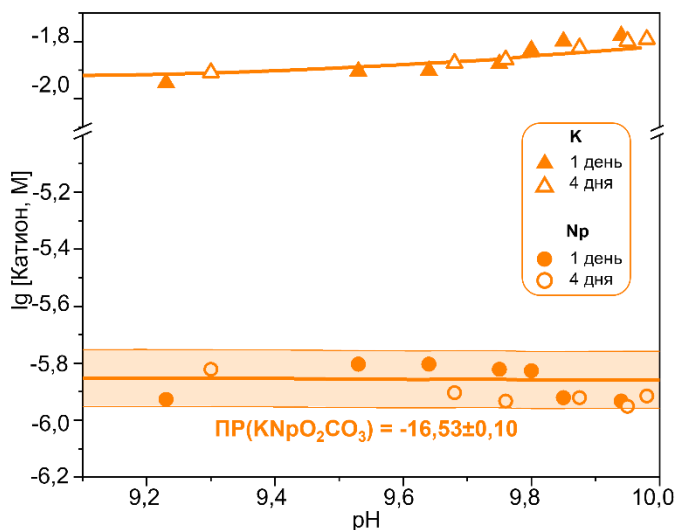


Рисунок 7 – Растворимость фазы KNpO_2CO_3 в растворах 0,01 М $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$

Представленные экспериментальные результаты (рис. 7) демонстрируют достаточно низкую растворимость твердой фазы KNpO_2CO_3 по сравнению с Mg-Np-карбонатом. В данных условиях нептуний преимущественно присутствует в растворе в форме $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$, и его концентрация находится на уровне $\sim 10^{-6}$ М при $[\text{K}] = 0,010 - 0,016$ М. Произведение растворимости KNpO_2CO_3 было рассчитано как $\text{PR} = -16,5 \pm 0,1$.

Для описания миграционного поведения Np в окружающей среде при его взаимодействии с основными компонентами необходимо дополнение термодинамических данных ещё одним произведением растворимости для твёрдой фазы $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

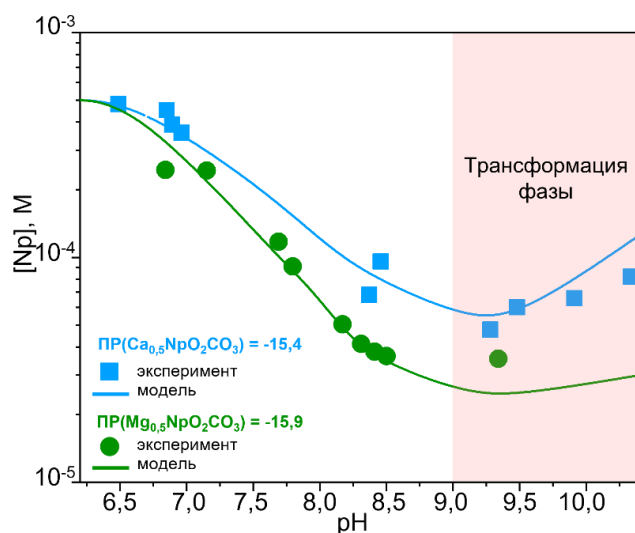


Рисунок 8 – Сравнение растворимостей $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 0,01 М NaClO_4 . Точками обозначены экспериментальные данные, линиями – результаты термодинамического моделирования

По аналогии с магний-содержащей фазой, были проведены эксперименты по исследованию растворения Ca-Np-карбонатной фазы в режиме недонасыщения в растворе 0,01 М NaClO_4 . При исследовании растворимости наблюдалось переформирование фазы в KNpO_2CO_3 при постепенном поступлении K^+ из электрода, а также образование кальцита CaCO_3 при $\text{pH} > 9$.

Сравнение профилей концентрации нептуния в растворе над фазами $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8) свидетельствует о более высокой растворимости кальций-содержащей фазы. Термодинамическое моделирование полученных данных, показывает, что растворимость может быть описана $\text{PP}(\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3) = -15,4 \pm 0,2$.

Сравнение структуры и свойств двойных карбонатов Np(V) с Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+}

При сравнении полученных структур двойных карбонатов Np(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов наблюдается схожесть дифракционных картин соединений с магнием, натрием и кальцием и значительное отличие K-Np -карбоната (рис. 9а). У соединений с магнием, натрием и кальцием наблюдается интенсивный дифракционный пик на малых углах, который указывает на большое расстояние между слоями, где находятся катионы щелочных или щёлочноземельных элементов и молекулы воды. Установлено, что расстояние между нептуний-карбонатными слоями структуры $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ~ 10 Å. В структуре с калием это расстояние практически в 2 раза меньше, ~ 5 Å. Аналогичные различия заметны и при описании локального окружения Np в представленных структурах (рис. 9б). Согласно EXAFS спектрам, помимо аксиального кислорода, экваториального кислорода и углерода, на расстоянии ~ 4 Å наблюдается рассеяние $\text{Np} \dots \text{Np}$ в слое для соединений с кальцием, магнием и натрием. Для соединения KNpO_2CO_3 это расстояние уже ~ 5 Å. Кроме того, у калиевого карбоната Np(V) наблюдается присутствие межслоевого катиона K^+ в ближайшем окружении Np . На основании полученных данных было установлено, что в соединениях двойных карбонатов Np(V) с Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} (ионный радиус менее 1 Å) нептуний-содержащие слои имеют ромбический мотив, в то время как для катионов большего радиуса (K^+) характерен гексагональный мотив слоя.

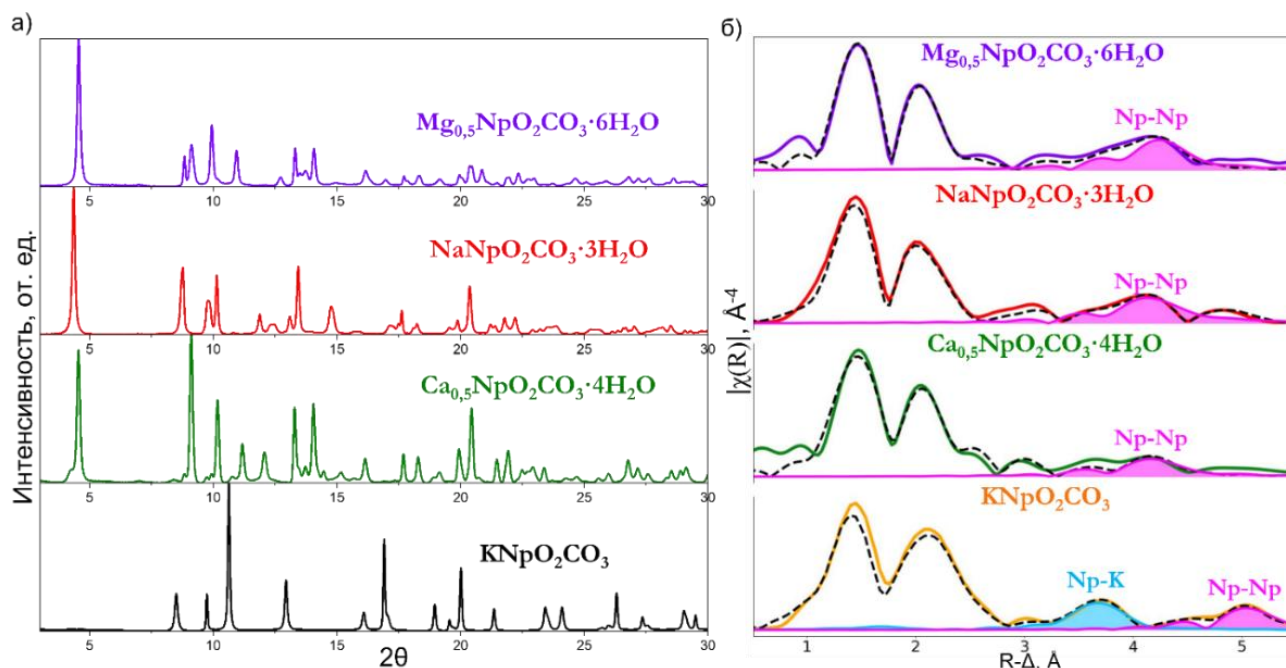


Рисунок 9 – Сравнение а) дифракционных картин и б) EXAFS спектров для соединений двойных карбонатов Np(V) с Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+

Анализируя все полученные константы в данной работе:

$\text{PP}(\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3) = -15,4 \pm 0,2$, $\text{PP}(\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3) = -15,9 \pm 0,2$,
 $\text{PP}(\text{KNpO}_2\text{CO}_3) = -16,5 \pm 0,1$, и литературные данные для соединения с натрием ($\text{PP}(\text{NaNpO}_2\text{CO}_3) = -11,0$ [4]) можно утверждать, что соединение KNpO_2CO_3 обладает наибольшей термодинамической стабильностью в ряду двойных карбонатов Np(V) с катионами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , что может быть связано с его более стабильной структурой.

Синтез и свойства двойных карбонатов Pu(V)

Для синтеза двойных карбонатов Pu(V), по аналогии с нептунием, был опробован метод прямого химического осаждения из раствора пятивалентного плутония с добавлением натрия. При варьировании концентраций плутония, натрия и карбонат-иона, изменении значения pH и добавлении окислителя в части экспериментов, во всех синтезах всё равно образовывались наночастицы PuO_2 как результирующая твёрдая фаза.

Для получения карбонатов Pu(V) был предложен метод синтеза, опирающийся на особенности химического поведения плутония и его способность переходить из одной степени окисления в другую. В качестве исходной степени окисления было предложено использовать раствор Pu(VI) (10^{-4} M), к которому добавлялся NaOH с установлением значения pH среды 8. Поскольку в таких условиях шестивалентный плутоний не стабилен, наблюдалось медленное накопление Pu(V) в растворе (рис. 10a). После ~5 дней

концентрация пентавалентного плутония достигала $8 \cdot 10^{-5}$ М и начинался медленный процесс осаждения твёрдой фазы. Количественное осаждение плутония достигалось через 20 дней. Результирующая твёрдая фаза имеет узкие дифракционные пики, положение которых частично описывается дифрактограммой соединения KPuO_2CO_3 [8] (рис. 10б). По данным ПЭМ, синтезированная твёрдая фаза обладает морфологией пластин, а данные рентгеноспектрального анализа указывают на формирование соединения состава KPuO_2CO_3 . При этом концентрация ионов натрия в экспериментальном растворе составляла $3 \cdot 10^{-2}$ М, что в 300 раз превышало концентрацию калия ($1 \cdot 10^{-4}$ М). Образование двойного карбоната плутония с калием в условиях значительного доминирования натрия указывает на высокую термодинамическую стабильность этого соединения.

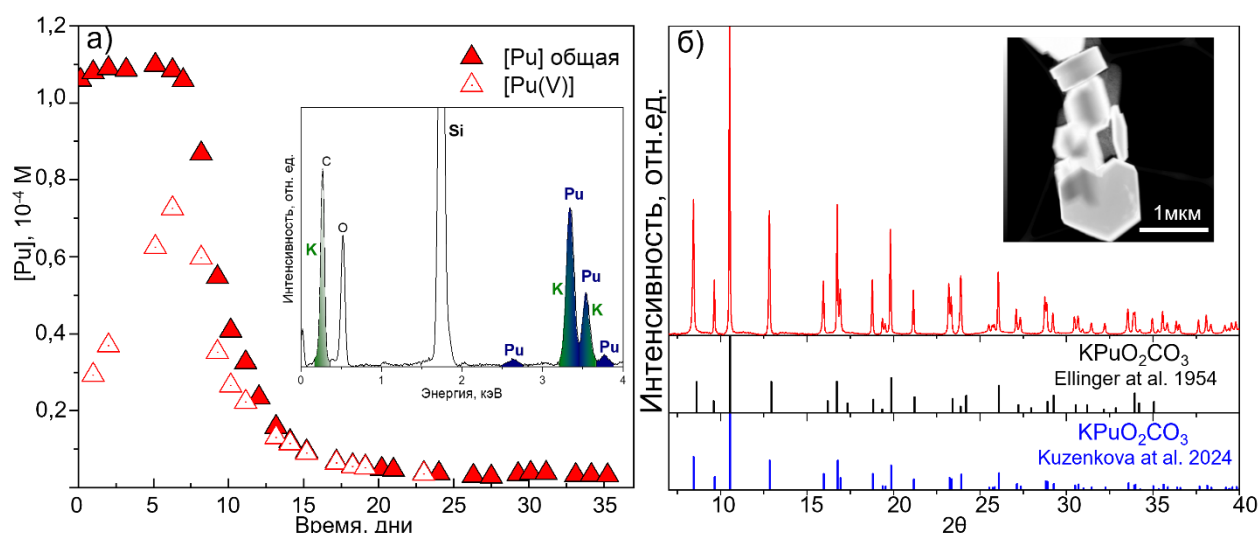


Рисунок 10 – Характеризация раствора и результирующей твёрдой фазы при осаждении карбоната Pu(V) : а) кинетика образования Pu(V) и его осаждения из раствора Pu(VI) при pH 8, на врезке данные РСМА для результирующей фазы; б) РД и ПЭМ-изображение для твёрдой фазы

Плутоний в твёрдой фазе KPuO_2CO_3 находится в форме Pu(V) , на что указывают данные XANES (рис. 11а). Других степеней окисления плутония в детектируемом количестве обнаружено не было. При моделировании спектров EXAFS было описано локальное окружение плутония и уточнены расстояния от поглощающего атома плутония до ближайших атомов в структуре. С использованием всех полученных данных была уточнена структура и установлены положения атомов в пространстве. Определено, что KPuO_2CO_3 состоит из гексагональных слоев $[\text{PuO}_2\text{CO}_3]^-$ и катионов K^+ между слоями.

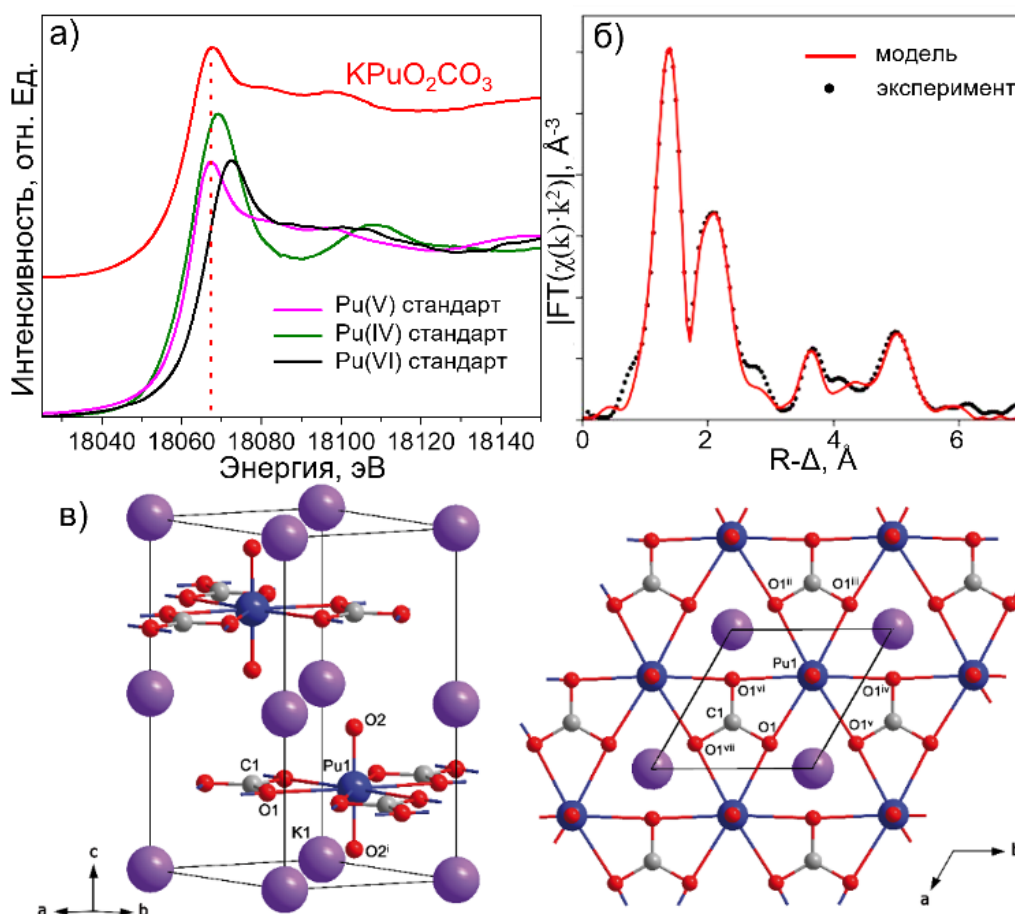


Рисунок 11 – Данные для KPuO_2CO_3 :

- а) XANES спектры L_3 -края плутония в сравнении со стандартами;
- б) экспериментальные и модельные EXAFS спектры;
- в) схематичная структура соединения

Было исследовано влияние различных параметров на осаждение KPuO_2CO_3 из раствора Pu(VI) . Установлено, что кинетика восстановления и осаждения плутония в растворах при $\text{pH} = 8$ и 9 схожа, при этом в растворе с $\text{pH} = 7$ осаждение происходит значительно медленнее несмотря на то, что через 20 дней практически весь плутоний был в форме Pu(V) . Аналогичное замедление скорости осаждения плутония наблюдалось при введении избытка карбонат-ионов в систему (рис. 12). Для объяснения этого факта, через 5 дней после начала эксперимента была проведена спектрофотометрия растворов Pu(VI) при $\text{pH} = 8$ без добавления и с добавлением $0,04 \text{ M CO}_3^{2-}$. В образце без дополнительных карбонатов в системе наблюдаются две основные формы плутония: $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OH})_{2(\text{водн.})}$ (850 нм) и $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ (569 и 520 нм). В растворе с карбонатным буфером также наблюдается форма $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OH})_{2(\text{водн.})}$ и три дополнительных пика на длинах волн 569, 650 и 807 нм (рис. 12б). Согласно литературным данным, подобная форма спектров указывает на образование карбонатных комплексов Pu(VI) в системе [9], которые стабилизируют

плутоний в шестивалентной форме, что замедляет восстановление и последующее осаждение из раствора.

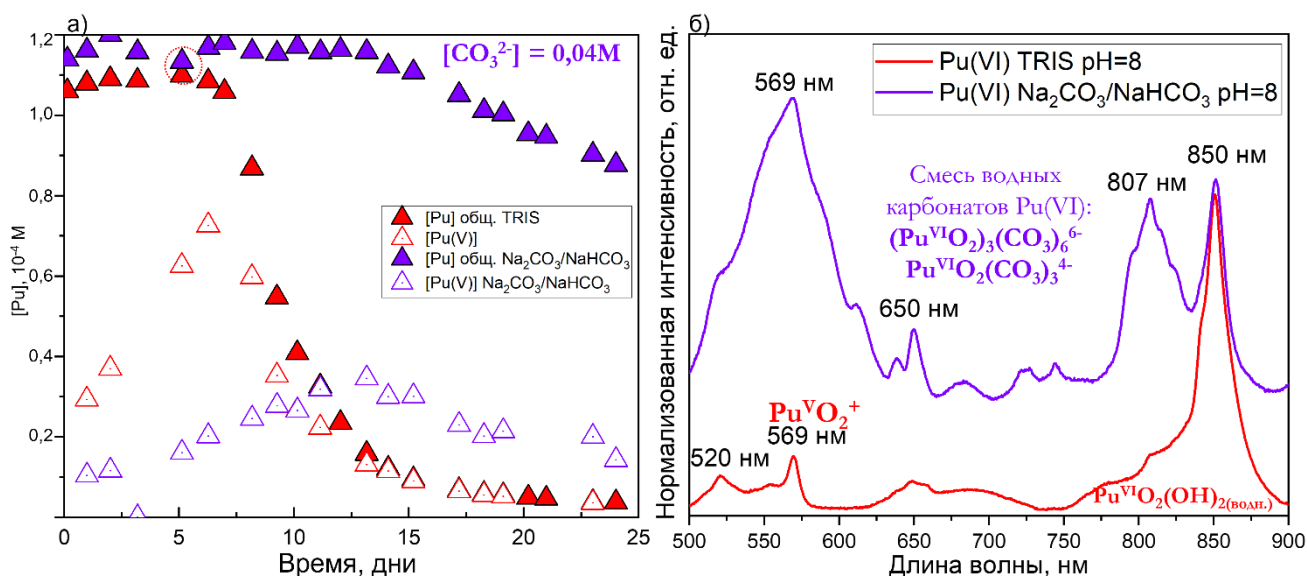


Рисунок 12 – Характеризация растворов различного состава при осаждении двойных карбонатов Pu(V): а) кинетика осаждения Pu из растворов без дополнительных карбонатов (красные точки) и с добавлением 0,04 М CO_3^{2-} (фиолетовые точки); б) данные спектрофотометрии растворов на пятый день эксперимента

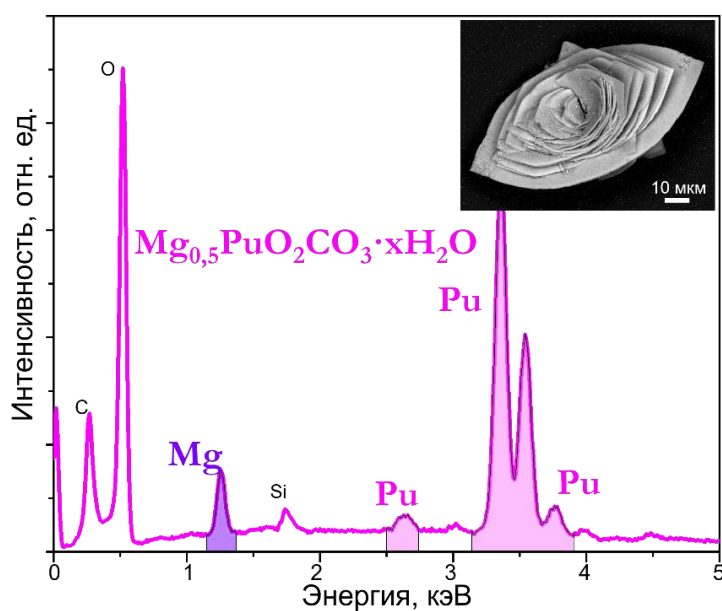


Рисунок 13 – Описание твёрдой фазы, полученной при медленном осаждении Pu(VI) из раствора 0,01 М MgCl_2 : PCMA и РЭМ-изображения

При медленном химическом осаждении из раствора PuO_2^{2+} с 0,01 М MgCl_2 наблюдалось образование двойного карбоната плутония с магнием. Результирующая твёрдая имеет морфологию пластин, что было доказано при помощи РЭМ (рис. 13). В своём составе соединение не содержит примесных элементов, а соотношение в твёрдой фазе $\text{Pu}:\text{Mg} = 2:1$, что указывает на образование фазы $\text{Mg}_{0,5}\text{PuO}_2\text{CO}_3$.

Таким образом была подтверждена возможность образования двойных карбонатов Pu(V) из растворов шестивалентного плутония. Установление структуры и свойств представленного соединения является объектом дальнейших исследований.

Определение области термодинамической стабильности фазы KPuO_2CO_3

На современной диаграмме Пурбе отсутствует область стабильности фазы KPuO_2CO_3 и в области около нейтральных значений pH наблюдается прямое восстановление Pu(VI) в Pu(IV) без стабилизации промежуточного Pu(V) (рис. 14а). На основании полученных и описанных выше данных, процесс восстановления должен проходить через стабильную в определённых условиях твёрдую фазу с формулой KPuO_2CO_3 . Однако на сегодняшний день отсутствуют любые термодинамические данные для представленной твёрдой фазы.

Используя произведение растворимости фазы KNpO_2CO_3 , полученное в данной работе ($\text{PP}(\text{KNpO}_2\text{CO}_3) = -16,5$), была рассчитана возможная область стабильности калиевого карбоната Pu(V) . Обновлённая диаграмма Пурбе представлена на рис. 14б. При учёте данной фазы на диаграмме Пурбе появляется выраженная область её термодинамической стабильности. При этом, экспериментальные значения Eh и pH, при которых происходит образование фазы KPuO_2CO_3 из раствора Pu(VI) , находятся внутри рассчитанной области стабильности. Этот факт подтверждает гипотезу о формировании фазы KPuO_2CO_3 ввиду её высокой термодинамической стабильности.

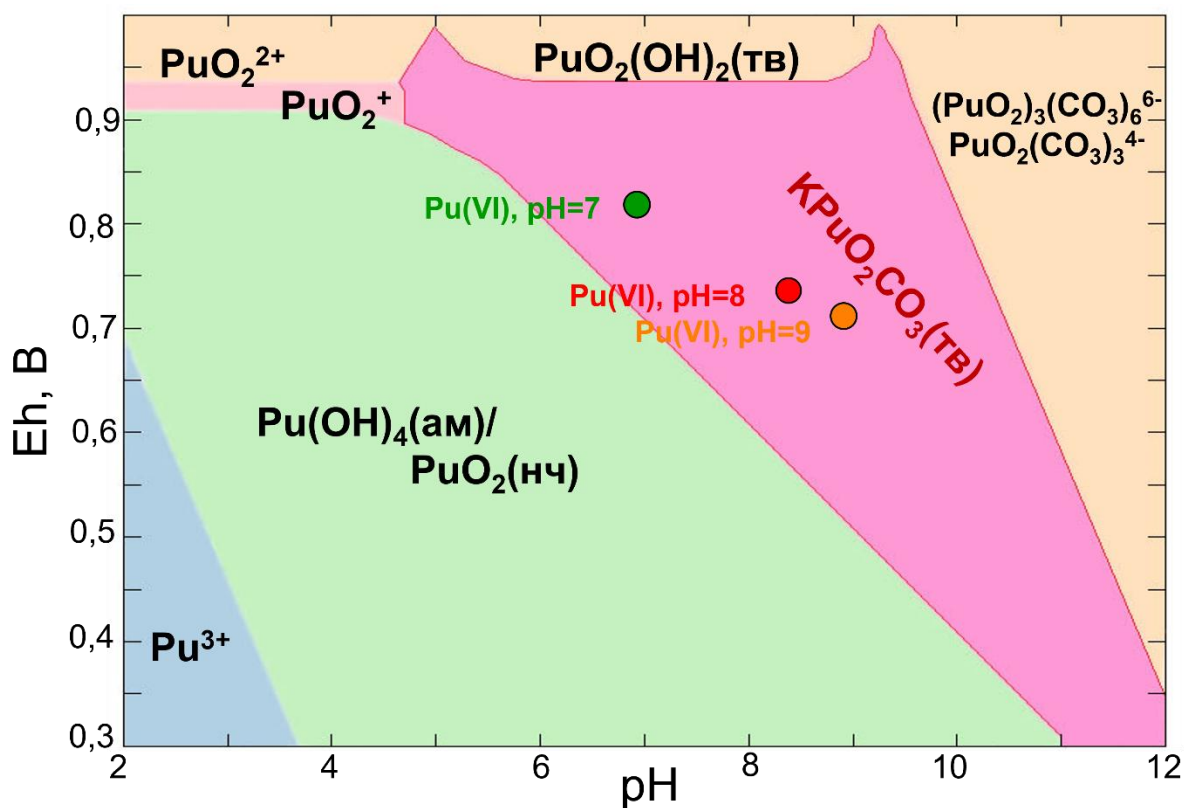


Рисунок 14 – Диаграммы Пурбе для плутония а) без и б) с учетом формирования твёрдой фазы KPuO_2CO_3 ($[\text{Pu}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{K}] = 10^{-4} \text{ M}$, $\lg P_{\text{CO}_2} = -3,5$). Точками отмечены условия проведения экспериментов, представленных на рис. 10 и 12

Заключение

Таким образом, **поставленная цель работы достигнута**. Получен ряд соединений двойных карбонатов Np(V) и Pu(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов, а именно: $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KNpO_2CO_3 , $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KPuO_2CO_3 и $\text{Mg}_{0,5}\text{PuO}_2\text{CO}_3$. В ходе исследования были определены условия формирования, кристаллическая структура и растворимость двойных карбонатов Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов:

1. Установлены условия формирования двойных карбонатов Np(V) с катионами K^+ и Na^+ . Предложен метод синтеза твёрдых фаз двойных карбонатов Np(V) с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} посредством ионного обмена из $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Описан метод медленного химического осаждения из раствора Pu(VI) для получения KPuO_2CO_3 и $\text{Mg}_{0,5}\text{PuO}_2\text{CO}_3$.
2. На основании синхротронных дифракционных данных, информации о количестве кристаллической воды и локальном окружении актинида были получены структурные данные для представленных соединений. Установлено, что твёрдая фаза $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой чередующиеся анионные ромбические слои $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]_n^{n-}$ с межслоевыми катионами $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n+}$, а KNpO_2CO_3 и KPuO_2CO_3 чередующиеся гексагональные слои $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$ или $[\text{PuO}_2\text{CO}_3]^-$ с катионами K^+ между ними. Соединение $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет ромбическую решётку, а $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ моноклинную решетку.
3. Получены произведения растворимости $\text{PP}(\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = -15,9 \pm 0,2$, $\text{PP}(\text{KNpO}_2\text{CO}_3) = -16,5 \pm 0,1$, $\text{PP}(\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = -15,4 \pm 0,2$. Описана область стабильности фазы KPuO_2CO_3 .

В работе не только представлена целая группа новых соединений, но и установлена взаимосвязь между их структурой и поведением растворимости. Полученные структурные и термодинамические данные существенно углубляют наши знания о соединениях актинидов, что, в свою очередь, способствует прогнозируемому моделированию поведения радионуклидов в окружающей среде.

Выводы

1. Показано, что при осаждении Np(V) ($[\text{Np}] = 2 - 4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) из растворов NaHCO_3 при $\text{pH } 7 - 9$ образуется двойной карбонат состава $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с ромбической структурой. В присутствии катионов K^+ в системе образуется также фаза KNpO_2CO_3 с гексагональной структурой.

2. Методом ионного обмена из фазы $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в растворах хлоридов двухвалентных катионов получены новые соединения $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с ромбической решеткой и $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с моноклинной решеткой. Установлено, что представленные соединения имеют ромбический мотив слоя, причем локальная структура нептуния сохраняется при нагревании до 500°C , где происходит восстановительное разложение карбоната с образованием NpO_2 .

3. Экспериментально определены произведения растворимости для соединений: $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ПР} = -15,4 \pm 0,2$, $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{ПР} = -15,9 \pm 0,2$, KNpO_2CO_3 $\text{ПР} = -16,5 \pm 0,1$.

4. Установлено, что в водных растворах Pu(VI) с концентрацией $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ при $\text{pH} = 8 - 9$ в присутствии CO_2 воздуха в течение 20-90 дней даже при значительном избытке ($[\text{Na}^+]/[\text{K}^+] \geq 300$) катионов Na^+ образуется фаза двойного карбоната пятивалентного плутония KPuO_2CO_3 гексагональной структуры.

5. Установлено, что в ряду двойных карбонатов Np(V) для катионов малого ионного радиуса (менее $1 \text{ \AA}$) Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} нептуний-содержащие слои имеют ромбический мотив слоя, в то время как для катионов большего радиуса (K^+ , NH_4^+) характерен гексагональный мотив слоя.

6. Двойные карбонаты Np(V) и Pu(V) с гексагональной структурой слоя обладают более высокой термодинамической стабильностью.

Публикации автора с соавторами по теме диссертации:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности и отрасли наук:

1. Romanchuk A., Effective coordination numbers from EXAFS: general approaches for lanthanide and actinide dioxides / Romanchuk A, Trigub A., Plakhova T., **Kuzenkova A.**, Svetogorov R., Kvashnina K., Kalmykov S. // Journal of Synchrotron Radiation. -2022. -V. 29. -P. 288–294. EDN: BJNMOL DOI: 10.1107/s160057752101300x (Импакт-фактор 3,0 (JIF), **Q1**, 0,44 п.л./30%)

2. **Kuzenkova A.S.**, Formation of Neptunium(V) Carbonates: Examining the Forceful Influence of Alkali and Alkaline Earth Cations / Kuzenkova A.S., Plakhova T.V., Nevolin Iu.M., Kulikova E.S., Trigub A.L., Yapaskurt V.O., Shaulskaya M.D., Tsymbarenko D.M., Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N. // *Inorganic Chemistry*. -2023. -V. 62. -№ 51. -P. 21025-21035. EDN: IOCVBU DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c02737 (Импакт-фактор 4,7 (JIF), **Q1**, 0,69 п.л./70%)
3. **Kuzenkova A.S.**, Neglected solid phase pentavalent plutonium carbonate in the environment / Kuzenkova A.S., Plakhova T.V., Svetogorov R.D., Kulikova E.S., Trigub A.L., Yapaskurt V.O., Egorov A.V., Toropov A.S., Averin A.A., Shaulskaya M.D., Tsymbarenko D.M., Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N. // *Environmental Science: Nano*. -2024. -V. 11. -№ 10. -P. 4381-4390. EDN: ZSHQWN DOI: 10.1039/d4en00283k (Импакт-фактор 5,1 (JIF), **Q1**, 0,625 п.л./70%)
4. **Kuzenkova A.S.**, Np(V) double carbonate with magnesium: synthesis, solubility and transformation / Kuzenkova A.S., Plakhova T.V., Svetogorov R.D., Kulikova E.S., Trigub A.L., Kramar B.V., Yapaskurt V.O., Toropov A.S., Shaulskaya M.D., Tsymbarenko D.M., Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N. // *Dalton Transactions*. -2025 -V. 54. -№ 44. -P. 16333-16343. DOI: 10.1039/D5DT00913H (Дата публикации онлайн: 23.10.2025, Импакт-фактор 3,2 (JIF), **Q1**, 0,625 п.л./70%)

Список цитируемой в автореферате литературы

1. Charushnikova I.A., Krot N.N., Polyakova I.N. Crystal Structure of Double Lithium Neptunium(V) Carbonate Dihydrate $\text{LiNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Radiochemistry*. -2004. -V. 46, -№ 4. -P. 343–346.
2. Nevolin I.M. et al. Crystal Structure of Mixed Np(V)-Ammonium Carbonate // *Symmetry*. -2022. -V. 14. -№ 12. 2634.
3. Волков Ю.Ф. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. X. О составе и кристаллическом строении карбонатов // *Радиохимия*. -1981. -Т. 2. -С. 248–252.
5. Neck V., Runde W., Kim J.I. Solid-liquid equilibria of neptunium(V) in carbonate solutions of different ionic strengths: II. Stability of the solid phases // *J Alloys Compd*. -1995. -V. 225. -№ 1–2. -P. 295–302.

6. Novak C.F. et al. Measurement and thermodynamic modeling of Np(V) solubility in aqueous K_2CO_3 solutions to high concentrations // J Solution Chem. -1997. -V. 26. -№ 7. -P. 681–697.
7. Волков Ю.Ф. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. III. Рентгенографическое исследование монокарбонатов нептуния (V), плутония (V) и америция (V) с калием // Радиохимия. -1974. -Т. 16. -№ 6. -С. 863–867.
8. Волков Ю.Ф., Висящева Г.И., Капшуков И.И. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. V. Получение и идентификация гидратных форм монокарбонатонептунаилата натрия // Радиохимия. -1977. -Т. 3. -С. 319–323.
9. Ellinger F.H., Zachariasen W.H. The crystal structure of $KPuO_2CO_3$, $NH_4PuO_2CO_3$ and $RbAmO_2CO_3$ // J Phys Chem. -1954. -Т. 58. -№ 5. -P. 405–408.
10. Jo Y., Cho H.R., Yun J.-Il. Visible-NIR absorption spectroscopy study of the formation of ternary plutonyl(VI) carbonate complexes // Dalton Transactions. -2020. -V. 49. -№ 33. -P. 11605–11612.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность Романчук Анне Юрьевне, научному руководителю и другу, за бесценный опыт и знания, поддержку на протяжении многих лет и воспитание достойного учёного

За высокую вовлечённость в работу, а также моральную и интеллектуальную поддержку на всех этапах подготовки диссертации автор благодарит коллегу и друга, Плахову Татьяну Вячеславовну.

За неоценимую помощь в проведении экспериментальных исследований и обработку результатов автор искренне признателен Куликовой Е.С., Светогорову Р.Д., Лазаренко В.А., Дороватовскому П.В. (синхротронная рентгеновская дифракция), Шаульской М.Д., Цымбаренко Д.М. (структурные данные), Тригубу А.Л., Крамару Б.В., (спектроскопия рентгеновского поглощения), Япаскурту В.О., Толчинскому С.М. (РЭМ), Егорову А.В. (ПЭМ), Неволину Ю.М. (ТГА ДСК), Аверину А.А. (КР), Торопову А.С. (ИСП-МС).

Автор также выражает благодарность Преснякову И.А., Чернышевой М.Г., Власовой И.Э., Петрову В.Г., за внимательное рецензирование работы и ценные комментарии.

За ценные советы и предоставленные возможности проведения исследований на высоком уровне автор благодарит Калмыкова С.Н.