

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Кузенковой Анастасии Сергеевны «Двойные карбонаты Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов: исследование структуры и поведения в водных растворах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.13 – Радиохимия

Диссертация Кузенковой А.С. посвящена синтезу двойных карбонатов Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов, исследованию их состава и структуры, оценке их растворимости в водных растворах, изучению взаимных превращений. Помимо фундаментального аспекта, связанного с развитием химии нептуния и плутония, характеризующихся разнообразием валентных состояний, актуальность темы работы связана с радиоэкологическими задачами. Для предотвращения распространения нептуния и плутония в окружающей среде необходимо, в частности, иметь четкую информацию о их поведении в природных водах, которые всегда содержат в тех или иных концентрациях ионы щелочных и щёлочноземельных металлов и карбонат-ионы. Полученные автором в этом плане результаты определяют практическую значимость работы. Научная новизна работы связана с получением новых двойных карбонатов Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов, определением их состава, структуры, произведений растворимости и ряда других свойств. В частности, автором уточнена диаграмма Пурбе для плутония.

Несомненным достоинством работы является использование широкого круга современных методов исследования: рентгеновской спектроскопии поглощения, рентгенографии, электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, термического анализа и ряда других. Взаимное согласие полученных данных наряду с тщательностью постановки, проведения экспериментов и интерпретации их результатов определяет достоверность результатов работы и обоснованность выводов.

Особенно впечатляет часть работы, связанная с использованием спектроскопии EXAFS. Данный метод пока еще не вошел в рутинную практику структурных исследований в радиохимии, основным методом структурного анализа был и остается метод рентгеновской дифракции на монокристаллах. Однако получение монокристаллов нужного размера и качества нередко бывает затруднительно, особенно когда речь идет о труднорастворимых и относительно лабильных соединениях. Автором на основании спектров EXAFS в комбинации с рентгенографическими данными определены межатомные расстояния в структурах и построены весьма детальные структурные модели. Показано, что в ряду соединений  $MAnO_2CO_3 \cdot nH_2O$  ( $M = Na, K, \frac{1}{2} Ca, \frac{1}{2} Mg$ ;  $An = Np, Pu$ ) калиевые производные как нептуния, так и плутония принципиально отличаются от остальных

производных по структурному мотиву, прежде всего по топологии актиноил-карбонатных слоев. Данный результат соотнесен с повышенной устойчивостью (меньшей растворимостью) калиевых производных.

При общей высокой оценке работы по ней можно высказать ряд замечаний.

1. С. 8–9: не очень понятен смысл опыта по осаждению карбоната нептуния в системе, содержащей одновременно ионы натрия и калия. Было бы логичнее сначала разобраться с системами, содержащими ионы натрия и калия по отдельности, и уже после этого переходить к системам, содержащим данные ионы одновременно.
2. Для натриевых и калиевых производных не приведены параметры элементарной ячейки (только далее вскользь упомянуто, что ячейка натриевого производного триклинная). При этом в п. 1 Выводов сказано, что структура натриевого производного ромбическая. Возможно, в Выводах автор имеет в виду не сингонию ячейки, а структуру нептуний-карбонатного слоя, но надо формулировать четче. Также было бы полезно привести дифрактограммы, рассчитанные исходя из параметров элементарной ячейки, и сопоставить их с экспериментальными, тем самым подтвердив однофазность продуктов. Не указана длина волны рентгеновского излучения (рис. 1–4, 10), одинакова ли она в Ваших опытах и в цитируемых статьях? Это важно для обеспечения сравнимости данных, представленных в шкале  $2\theta$ . И делались ли попытки вырастить монокристаллы для традиционного рентгеноструктурного анализа?
3. На с. 13 говорится о постепенном снижении концентрации нептуния в растворе в контакте с магниевым производным. Эта фраза не очень понятна, ведь в начальный момент времени нептуния в растворе быть не должно! Может быть, имеется в виду снижение после первоначального быстрого роста? И в связи с этим было бы полезно указать время контакта при анализе зависимостей растворимости от pH.
4. Имеется ряд технических огрехов. С. 4: «Установлена область стабильности двойного карбоната Pu(V)-калия в диапазоне.» В каком диапазоне? С. 5: в качестве метода исследования упомянута спектроскопия КР, но соответствующих данных в автореферате нет. С. 13 и далее везде: очевидно, отрицательные значения относятся не к произведению растворимости, а к его десятичному логарифму. С. 21: в подписи к рис. 14 фигурируют части а и б, но приведено только одно изображение (очевидно, б). С. 23: в выводе 5 упомянуто аммониевое производное, по которому в автореферате данные не приведены, нет и сопоставления с калиевым производным.

Сделанные замечания не затрагивают основных результатов и выводов работы и не влияют на ее общую положительную оценку. При выполнении работы автор, Кузенкова А.С., проявила себя зрелым специалистом, владеющим широким

арсеналом современных методов исследования, способным ставить и решать сложные научные задачи, соотносить результаты, полученные разными методами. Представленная работа отвечает требованиям пункта 2.1–2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Кузенкова Анастасия Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Автор отзыва: Сидоренко Георгий Васильевич

Ученая степень: доктор химических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия

Ученое звание: старший научный сотрудник

Должность: ведущий научный сотрудник

Структурное подразделение: отдел ученого секретаря

Полное название организации: Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»

Я, Сидоренко Георгий Васильевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

19 декабря 2025 г.

/Сидоренко Г.В./