

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию
Гуржия Владислава Владимировича на тему «Кристаллохимия природных
и синтетических сульфатов, селенитов и селенатов уранила»,
представленную на соискание ученой степени доктора
геолого-минералогических наук по научной специальности
1.6.4 Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

Потребности атомной энергетики стимулировали активное развитие минералогии урана. Поэтому неудивительно, что к настоящему времени охарактеризовано уже около трехсот минералов урана, причем большинство из них выявлено в последнее столетие. Наиболее известным и самым распространенным минералом является уранинит (или урановая смолка) – безводный оксид четырехвалентного урана с идеализированной формулой UO_2 . Однако многие минералы содержат в своем составе атомы шестивалентного урана и относятся к так называемым вторичным минералам урана, образование которых обычно является результатом ряда экзогенных процессов. Как известно, окисленный до шестивалентного состояния уран обычно входит в состав ионов уранила, склонных к образованию разнообразных комплексных соединений, которые достаточно легко растворяются в слабокислых водных растворах и, периодически участвуя в процессах осаждения и растворения, в природных условиях могут переноситься на значительные расстояния. Надежная идентификация вторичных минералов урана во многих случаях затруднена из-за небольшого количества и сравнительно невысокого качества образующихся кристаллов. Тем не менее, благодаря возросшим возможностям рентгеноструктурного анализа, в последние десятилетия удалось существенно увеличить объем надежных данных, которые свидетельствуют о важной роли геометрической и топологической изомерии в организации супрамолекулярной структуры природных минералов уранила и их синтетических аналогов. Поэтому **актуальность** диссертационной работы Гуржия В.В., в которой обобщены

сведения о строении и ряде свойств практически важного класса веществ – комплексных сульфатов, селенатов и селенитов уранила, значительная часть которых принадлежит к группе вторичных минералов урана, не вызывает сомнений. Основной целью работы Гуржия В.В. явилось кристаллохимическое исследование факторов, определяющих структурное и химическое разнообразие указанных вторичных минералов урана и их синтетических аналогов в ходе природных и техногенных процессов. Кроме того, в рамках работы диссертант впервые охарактеризовал строение около 120 природных и синтетических сульфатов, селенитов и селенатов уранила. Значительный вклад В.В. Гуржия в структурную минералогию и кристаллохимию сульфатов, селенитов и селенатов уранила подтверждается публикациями в ведущих международных и российских научных журналах, высокий уровень профессиональной квалификации соискателя не вызывает сомнений.

К диссертанту имеется несколько вопросов по итогам проведенных исследований и полученных результатов.

1. Согласно данным раздела 1.2. (стр. 16) для описания особенностей структур соединений U(VI) с целью их систематизации и классификации В.В. Гуржий использует теорию анионных топологий (для «плотных структур») или теорию графов (в случае «разреженных структур»). Поэтому в диссертации при обсуждении строения конкретных комплексов урана диссертант регулярно указывает графы, демонстрирующие различия выявленных топологий (в частности, рис. 2.29 и 2.30 на стр. 89 и 90 при обсуждении структур кристаллов **53-59**). Однако, в диссертации отсутствуют какие-либо итоговые заключения или выводы, опирающиеся на результаты анализа всех установленных графов и анионных топологий. Поэтому, на наш взгляд, диссертанту следовало бы использовать количественный метод оценки топологического различия комплексов уранила, основанный на использовании координационных последовательностей $\{C_P^N\}$ [O'Keffe M. // *Z. Kristallogr.* 1995. V. 210. № 12. P. 905.], которые указывают число (C_P)

атомов урана, связанных с базисным всеми мостиковыми лигандами первой ($N = 1$), второй ($N = 2$), третьей ($N = 3$) и последующих координационных сфер. Имеющиеся литературные данные дают основание считать, что результаты расчета $\{CP^N\}$ для всех рассмотренных в диссертации соединений уранила позволят связать особенности топологии реализующихся сульфат-, селенат- и селенитсодержащих комплексов уранила с количественными различиями выявленных координационных последовательностей. Кроме того, систематизированные на основе $\{CP^N\}$ результаты действительно дадут возможность сравнить влияние природы любых ацидолигандов (включая органические) на важнейшие особенности топологии известных комплексов и минералов шестивалентного урана.

2. Многолетний опыт сотрудников кафедры неорганической химии химического факультета Самарского университета в области синтеза и исследования строения соединений уранила (в том числе сульфатсодержащих) не позволяет согласиться с выдвинутым положением №1 диссертанта (стр. 8), согласно которому в случае природных и синтетических сульфатов уранила *«образование структур с плотными топологиями рёберного сочленения координационных полиэдров связано с повышенными температурами ($> \sim 70$ °C), тогда как при комнатной температуре наблюдается образование топологий с вершинным типом полимеризации координационных полиэдров»*. На наш взгляд, положение №1 недостаточно обосновано и аргументировано (см. стр. 98-100 диссертации), и поэтому в лучшем случае его следует рассматривать как гипотезу, которую еще следует доказать.

3. Помимо обсуждения ориентации неподеленных электронных пар катионов Se^{4+} и Pb^{2+} , автору, на наш взгляд, следовало бы попытаться количественно охарактеризовать их стереохимическую активность.

4. Необходимо отметить, что в работе встречаются многочисленные опечатки.

Сделанные замечания не дают оснований сомневаться в новизне и достоверности результатов работы, которая оставляет общее очень хорошее впечатление.

Диссертация Гуржия Владислава Владимировича на тему: «Кристаллохимия природных и синтетических сульфатов, селенитов и селенатов уранила» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Гуржий Владислав Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по научной специальности 1.6.4 Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

доктор химических наук, доцент,

исполнительный директор

химического факультета,

заведующий кафедрой

неорганической химии

Самарского национального

исследовательского

университета имени академика С.П. Королева

Пушкин Денис Валериевич

29 апреля 2022 г.

