

## 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»

Диссертация В.В. Гуржия посвящена всестороннему изучению кристаллохимии сульфатов, селенатов и селенитов уранила. Актуальность работы следует из недостаточной изученности этой кристаллохимически интересной группы соединений и ее важности с точки зрения переработки и захоронения отходов ядерного топлива. Несмотря на достаточно узкую формулировку, тема диссертации охватывает огромное количество природных и синтетических соединений с различными пространственными архитектурами и сложной организацией в расположении структурных единиц. Работа базируется на огромном фактическом материале, включающем расшифровку и уточнение кристаллических структур более 120 природных и синтетических соединений, большая часть из которых – новые кристаллические фазы, синтезированные диссертантом. Автор проводит детальный анализ и сопоставление всех полученных структур, а также описывает их с помощью концепции сложности структур.

Диссертация включает систематическое описание структур сульфатов, селенатов и селенитов уранила с использованием теории графов (плотные структуры, в которых преобладает объединение координационных полиэдров по ребрам) и теории анионных топологий (разреженные структуры, где объединение полиэдров в основном происходит по вершинам). Принимая во внимание, что большинство исследованных кристаллических структур характеризуется сложным химическим составом и большим разнообразием упаковок, это была очень непростая задача, с которой В.В. Гуржий успешно справился.

Очень интересным и важным результатом работы является обнаружение связи между упаковкой кристаллической структуры и условиями образования соответствующих фаз. По сравнению с вершинным, реберное сочленение координационных полиэдров коррелирует с более высокими температурами образования. Интересно было бы понять, почему так происходит, но этот вопрос далеко выходит за рамки данной работы.

Эксперименты по синтезу выявили много интересных наблюдений, которые представляют интерес не только для кристаллохимии, но и для роста кристаллов. В качестве примера хочется упомянуть эксперимент, где кристаллы  $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  формировались при испарении воды в цезий-уранил-селенат-нитратной системе. Последующее испарение воды привело к растворению этого соединения, а при дальнейшем испарении воды происходила кристаллизация безводной фазы  $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ .

Использование концепции сложности кристаллических структур занимает важное место в данной работе. И здесь есть несколько вопросов. Во-первых, какой физический смысл имеет сложность, определенная с помощью информационной энтропии Шеннона? Если



взять для примера низкосимметричное соединение с большим количеством позиций (стандартная ситуация для многих описываемых фаз), то большая часть позиций будет иметь одинаковую кратность, и сложность будет равна  $\log_2(\text{число позиций})$ . Таким образом увеличение сложности будет расти медленнее, чем количество позиций, а кратность как таковая определять сложность структуры вообще не будет, что интуитивно кажется противоречивым. Вообще казалось бы, что сложность должна определяться числом параметров (атомы и правила их расположения в структуре), необходимым для построения кристалла, но это плохо согласуется с понятием информационной энтропии. Во-вторых, насколько оправдано сравнивать сложность соединений с разным химическим составом? Понятно, что более сложный состав влечет за собой более сложную организацию структуры. Однако этот факт сам по себе позволяет интерпретировать многие экспериментальные данные напрямую и не требует количественных параметров. Например, увеличение сложности структур в середине изоморфных рядов с относительно высокой энергией смешения (калий содержащие сульфато-селенаты уранила; типичная ситуация для многих твердых растворов) является прямым следствием невозможности расположить структурные единицы в рамках кристаллической структуры любого из крайних членов ряда. Увеличение сложности структур на более поздних этапах кристаллизации – следствие одновременного увеличения химического потенциала для многих компонентов раствора по мере удаления растворителя. Можно ли нормализовать параметры сложности с учетом сложности химического состава? В-третьих, каковы различия в рассчитанной сложности можно считать значимыми? Например, 3.023 и 3.250 бит/атом – это одинаковая сложность или разная и насколько разная? Наконец, какие вообще выводы можно сделать при сравнении сложности разных кристаллических структур?

Не совсем ясно, чем руководствовался диссертант при выборе дополнительных катионов и анионов при синтезе новых соединений уранила. Понятно, что все исследовать невозможно, и нужно было чем-то ограничиться, но принципы, по которым был определен выбор строительных блоков, не вполне понятны. Например были подробно исследованы соединения на основе калия и цезия, а соединения на основе лития, которые бы завершали эту серию, исследованы не были. Практически ничего не сделано с использованием сульфит иона, использование которого было бы логичным дополнением к сульфат, селенат и селенит ионам. Выбор органических молекул выглядит вообще случайным и включает себя только слабые основания определенного вида.

Зависимости соотношения сера/селен в кристалле от серы/селен в растворе (рисунки 3.11 и 3.13) были аппроксимированы полиномами. Вместе с тем, подобные кривые могут быть легко проинтерпретированы с точки зрения фазовых равновесий между водными и твердыми растворами. Имеющиеся данные позволяют рассчитать коэффициенты распределения, которые главным образом определяются соотношением растворимостей крайних членов соответствующих изоморфных рядов.

Приведенные выше замечания и комментарии ни в коей мере не умаляют ценность работы. Диссертация написана хорошим языком, снабжена качественными иллюстрациями, ее результаты опубликованы в авторитетных научных изданиях. Нет сомнений, что данная диссертация вносит серьезный вклад в изучение кристаллохимии

шестивалентного урана и по объему, новизне, практической значимости соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук.

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



Штукенберг Александр Григорьевич

доктор геол.-мин. наук, профессор, кафедра химии, факультет искусств и наук, Университет Нью Йорка (Department of Chemistry, Faculty of Arts and Science, New York University) г. Нью Йорк, США

30 апреля 2022