

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Чэнь Жуйци на тему: «Природные и синтетические оксидные фазы с f-элементами: рекристаллизация, кристаллохимия и свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по научной специальности (1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых)

Актуальность работы Чэнь Жуйци несомненна, она направлена на решение прикладной научной проблемы материаловедения – разработку керамических матриц для иммобилизации высокоактивных отходов. К такой керамике предъявляются повышенные требования – высокая прочность и устойчивость к различным физическим и химическим воздействиям (температура, давление, радиация, кислотность/щелочность и др.); прогнозирование их изменения и трансформации с течением очень длительного времени и воздействия высоких температур. Соответственно задачами стали исследования термического поведения метамиктных минералов разными методами и синтез новых материалов на основе структурного типа кричтонита и исследование их свойств. К исследованиям привлечен комплекс экспериментальных методов, обусловленных поставленными задачами. По сути, диссертационная работа состоит из двух больших блоков (метамиктные минералы и магнитные свойства синтетических аналогов кричтонитовых фаз), каждый из которых мог бы быть представлен для защиты на соискание ученой степени кандидата наук. И это только подчеркивает масштаб выполненной Жуйци Чэнь работы.

Судя по диссертации, Жуйци Чэнь выполнила огромную экспериментальную работу по изучению процессов трансформации метамиктных минералов с ростом температуры, а также теплового расширения раскристаллизованных фаз. В рамках работы ей были изучено термическое поведение наиболее распространенных оксидных минералов с f-элементами (браннерит, торит, фергусонит, давидит, цирконолит и др.). На практике раскристаллизованные синтетические структурные аналоги этих же фаз являются одними из наиболее устойчивых для иммобилизации радиоактивных отходов. Наверное, только специалист из области минералогии, как диссертант, могла разобраться в сложности протекания таких процессов, которым сопутствует образование большого числа побочных продуктов, несомненно влияющих на термические свойства. Отмечу, что работа Жуйци Чэнь является фактически первой в области высокотемпературной кристаллохимии, которая

оценивает тепловое расширение важных для практических применений природных оксидных фаз с f-элементами. Минералы частично имитируют реальные матрицы для захоронения РАО, так как содержат в своем составе широкий спектр f-элементов и подвергаются воздействию излучения на протяжении миллионов лет. На основании полученных в рамках работы результатов диссертант делает ряд выводов о потенциальной применимости на практике тех или иных аналогов минералов для обозначенных приложений. Это подчеркивает практическую важность диссертационной работы. Это говорит о **практической значимости** исследований и востребованности результатов. Полученные результаты свидетельствуют о **научной новизне** работы.

К достижениям и «изюминкам» работы можно отнести выявленную последовательность превращений в браннерите, структурную преемственность между тетрагональной и моноклинной элементарными ячейками в переходе α - β -фергусонита (Y) и др.

Не вызывает сомнения личный вклад Жуйци Чэнь, который включает подготовку проб, самостоятельное выполнение ряда исследований, а также интерпретация результатов. Это подтверждается тем фактом, что она является первым автором во всех, кроме одной, опубликованных статьях. Диссертантка показала очень высокий квалификационный уровень и использовала разнообразные методы исследования сложных по составу соединений.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 165 страницы, включая 99 рисунков, 47 таблиц и библиографию из 255 наименований. В первой главе (обзор литературы) изложены минералогические характеристики изучаемых образцов минералов и рассматриваются кристаллохимические особенности этих минералов, приводятся основные сведения о физических свойствах материалов, включая тепловое расширение и магнитные свойства. Во второй главе описаны методы исследования и способы расчетов, использованные в данной работе. В третьей главе представлены результаты комплексных исследований метамиктных образцов минералов и термическая эволюция, которую претерпевают эти минералы. В четвертой главе рассматривается поведение раскристаллизованных фаз и тепловое расширение, расчет коэффициентов теплового расширения для 6 минералов. Глава 5 посвящена синтезу новых кричтонитоподобных соединений и их физическим свойствам. Описание методик синтеза каждого соединения, а также результаты порошковой рентгеновской дифракции приведены в приложениях.

Несмотря на многочисленные достижения, есть несколько вопросов и замечаний. Остановимся на некоторых из них, относящихся в основном к терморентгенографии, поскольку этому методу уделено в работе много внимания:

1. **Относительно методики терморентгенографии.** Поскольку изучались процессы трансформации метамиктных минералов, учитывали ли кинетику протекания этих процессов? Соответственно, как рассчитывали среднюю скорость нагревания в терморентгенографии? К сожалению, такие данные для терморентгенографии отсутствуют.
2. Насколько сопоставимы результаты термического анализа и терморентгенографии? Как оценивали температуру термического превращения в обоих методах? Например, с. 39, рис. 10. «Признаков рекристаллизации до 625 °С не наблюдается». Выше появляются пики браннерита, чуть выше рутила, около 800 °С – U_3O_8 , около 900 °С – UO_2 . По данным ДСК кристаллизация наблюдается при 670 °С.
3. Почему на рис. 11 не приведены данные по изменению содержания рутила? Оно постоянно? Кстати, содержание браннерита при высокой температуре около 95% и выше, а при охлаждении становится 90%, как интерпретирует диссертантка эти данные?
4. При описании химических процессов принято приводить химические реакции. Возможно ли написать химические реакции процессов? Например, при термических превращениях браннерита.
5. С. 40-42, п. 3.1.4, рис. 13 и текст к нему. Рисунок демонстрирует классический механизм анизотропии термического расширения в плоскости моноклинности по С.К. Филатову – структура расширяется по малой диагонали плоскости ac , при условии уменьшения тупого угла β – изложено нечетко.
6. С. 68-69. **Полиморфный переход α - β -фергусонита (Y).** Как структурно интерпретирует автор «вторую стадию структурной трансформации»? И можно ли относить этот переход к переходу второго рода, если регистрируется скачок объема?

Сделанные замечания, конечно, не затрагивают существа данной работы. Диссертационная работа производит хорошее впечатление. Замечания и вопросы не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы в целом. По теме диссертации опубликовано 6 статей в научных изданиях, индексируемых в базах «Scopus» и «Web of Science», представлены, а также тезисы ряда докладов.

С учетом всего вышесказанного полагаю:

Содержание диссертации Жуйци Чэнь на тему: «Природные и синтетические оксидные фазы с f-элементами: рекристаллизация, кристаллохимия и свойства» соответствует специальности 1.6.4. «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, либо изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны.

Нарушений пунктов 9, 11 Порядка присуждения Санкт-Петербургским государственным университетом ученой степени кандидата наук, ученой степени доктора наук соискателем ученой степени мною не установлено.

Диссертация соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук, установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и рекомендована к защите в СПбГУ.

Член диссертационного совета

Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,
Главный научный сотрудник лаборатории структурной химии оксидов,
Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
– Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

Бубнова Р.С.

Дата 20.03.2025

Подпись Бубновой Р.С.
удостоверено



О.В. Крутлова