

«Утверждаю»
Директор ИГ Коми НЦ РАН
академик А. М. АСХАБОВ

21 октября 2014 г.

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОТЗЫВ ИГ КОМИ НЦ РАН

На диссертацию ЧЕРНЯТЬЕВОЙ Анастасии Петровны «КРИСТАЛЛОХИМИЯ РЯДА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ И СУЛЬФАТОВ СО СМЕШАННЫМИ АНИОННЫМИ РАДИКАЛАМИ», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Рецензируемая работа посвящена кристаллохимии и минералогии природных фосфатов и сульфатов со смешанными анионными радикалами, а также синтетических диортофосфатов переходных металлов.

Актуальность темы диссертационной работы, по мнению соискателя, обусловлена тем, что изучение минералов со смешанными анионными радикалами позволит выяснить принципы структурной организации вещества в химически сложных природных системах. Проведение подобных исследований, безусловно, приводит к получению новых данных, анализ которых значительно расширяет наши знания о структурно-химическом разнообразии минерального мира. В связи с этим не вызывает сомнения фундаментальность такого рода работ. По мнению автора, проведенные ею исследования имеют не только важный фундаментальный аспект, но и имеют прикладное значение. Это связано с тем, что изучение подобного типа минералов и соединений актуально с точки зрения создания матриц для иммобилизации радиоуклидов (радиоактивного цезия).

Суммируя вышеперечисленное, следует отметить, что **актуальность** выбранной Чернятьевой А.П. темы диссертации **не вызывает сомнений**.

Целью работы автором поставлено получение новых сведений о кристаллохимии и минералогии ряда фосфатов и сульфатов со смешанными анионными радикалами на основе экспериментального изучения кристаллохимии ряда природных объектов, а также синтетических диортофосфатов переходных металлов.

Поставленная Чернятьевой А.П. **цель работы является очень важной** для развития и пополнения новыми данными кристаллохимии и минералогии. Однако сама формулировка цели не раскрывает в полной мере всего объема поставленных автором задач. Из приведенной формулировки следует, что основная цель – «познание ради познания». Необходимо было бы внести больше конкретики в формулировку цели работы.

Основные задачи, решаемые автором работы, **сформулированы четко и в полной мере отражают поставленную цель**. Они заключаются в изучении кристаллических структур ряда новых и плохо изученных фосфатов и сульфатов современными методами рентгеновских исследований (рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа), в проведении высокотемпературных синтезов, в выявлении топологических особенностей изученных кристаллических структур и выявлении топологических связей между ними и известными соединениями. Следует отметить **широкий комплекс современных методов структурных исследований**.

Новизна темы диссертации заключается в том, что с участием автора определены новые минеральные виды: стеклит, вендидаит, уайтит-CaMnMn; уточнены кристаллические структуры каттиита, гирвасита и броншtedтита; получено пять новых соединений, каждое из которых принадлежит к новому структурному типу неорганических веществ.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что результаты определения эталонных кристаллохимических характеристик минералов и неорганических соединений включены или будут включены в банк кристаллоструктурных данных Inorganic Crystal Structure Database и могут быть использованы для изучения корреляции типа состав-строение-свойства. Результаты работы могут быть использованы в лекционных курсах по кристаллографии и кристаллохимии минералов и неорганических соединений.

Работа состоит из введения, 3-х глав, основных выводов и списка литературы. Она изложена на 168 страницах текста, включая 47 таблиц, 26 иллюстраций и библиографический список, содержащий 179 наименований. Выдвинуто 3 защищаемых положения.

В первой главе (самой объемной) подробно описываются кристаллохимические особенности природных фосфатов со смешанными анионными радикалами. Начинается глава с истории концепции смешанных анионных радикалов, и по литературным данным автор суммирует основные принципы, необходимые для выделения, отличия и условий формирования смешанных радикалов. Далее, по обзору литературных данных, рассматриваются основные представления о кристаллохимии фосфатов. Описывается гетеровалентный изоморфизм (приводятся примеры по изоморфному замещению анионных радикалов). Особое значение уделяется процессам образования фосфатов. В данном подразделе главы отмечается открытие диссертанткой с соавторами нового минерала группы джансит-уайтит из пегматитов месторождения Хагендорф (Бовария). Особый раздел в главе отведен принципам кристаллохимической классификации фосфатов (литературный обзор).

В подразделе 1.3 приводятся результаты по определению кристаллической структуры нового минерала из щелочного пегматита уайтита-CaMnMn. По мнению автора, происхождение данного минерала, так и других вторичных фосфатов, связано с перекристаллизацией триплита и фторапатита, в результате воздействия гидротермального раствора, обогащенного алюминием. Приводятся данные рентгеноструктурного эксперимента по уточнению структуры минерала. Эти данные,

наряду с полученной эмпирической формулой (по результатам микронзондового анализа), подтвердили предположения автора о том, что минерал является новым видом из группы минералов - джансит-уайтит).

Далее приводятся результаты уточнения кристаллических структур таких фосфатов, как гирвасит (водный фосфат-карбонат натрия, кальция и магния), бонштетит (фосфат-карбонат натрия и железа) и каттеит (22-гидрат фосфата магния).

Данная глава очень информативна, поскольку в ней приводится большой объем литературных данных, а также представлены результаты собственных исследований диссертантки, проводившихся в группе соавторов.

Во второй главе диссертации дано подробное описание кристаллохимии природных сульфатов со смешанными анионными радикалами. Начинается глава литературным обзором, описывающим формы нахождения серы в природе, геохимические особенности серы, природные минералы этого класса.

Параграф 2.2. посвящен кристаллохимической структуре вендидаита – новому структурному типу минералов моноклинной сингонии. Роль диссертантки с соавторами состояла в исследовании кристаллической структуры этого минерала. Были уточнены кристаллографические данные и параметры минерала, координаты атомов, параметры атомных смещений, основные длины связей. *К сожалению результате невнимательности автора и опечатке вендидаит превратился в каттеит.*

В параграфе 2.3. представлены данные по структурным исследованиям тригонального сульфата калия и алюминия – стеклита. Было показано, что в структурном отношении стеклит – природный аналог синтетического $KAl(SO_4)_2$.

Третья глава посвящена синтезу и кристаллохимии фосфатов со смешанными анионными радикалами. Подобные работы, по мнению автора, позволяют выявить и проанализировать закономерности природного кристаллогенезиса и способствуют поиску новых соединений с полезными свойствами. Несмотря на упрощение природной системы, эксперименты позволяют моделировать физико-химическую обстановку минералообразования.

Для выполнения экспериментальных работ в системах $A_2O-CuO-P_2O_5$ (А-щелочной металл) автором была освоена методика проведения синтезов – метод кристаллизации при высоких температурах в керамических тиглях и гидротермальный синтез в тефлоновых реакционных емкостях автоклавов. Было приведено значительное количество гидротермальных синтезов и синтезов высокотемпературных, *однако, результаты экспериментов приводятся только в таблицах и не описываются в текстовой части работы, что затрудняет понимание полученных данных.*

В параграфе 3.2 приводятся результаты синтеза двух полиморфных модификаций $CsCuPO_4$ и расчеты их кристаллических структур. Основные экспериментальные и кристаллографические данные приведены в виде таблиц, а также в виде подробного письменного описания, проиллюстрированного схемами кристаллических структур. В заключение параграфа автор делает вывод о **прикладном применении результатов проведенных экспериментов – разработке новых кристаллических матриц для захоронения радионуклидов** (полученный медь-фосфатный каркас с топологией цеолита АВW обладает высокой степенью гибкости, что позволяет ему вмещать крупные катионы щелочных металлов).

Синтез и кристаллическая структура новых соединений $\text{CsNaCu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ и $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ представлены в параграфе 3.3. Данный тип соединений также может использоваться в качестве матриц для захоронения радионуклидов.

Параграф 3.4. отводится автором для описания синтеза и кристаллической структуры соединения $\text{CsNaCo}(\text{P}_2\text{O}_7)$, синтезированного методом кристаллизации при высоких температурах (прокаливании при 650°C) и медленном охлаждении до комнатной температуры. Полученные экспериментальные и кристаллографические данные сведены в серию таблиц.

В основных выводах диссертации автор перечисляет результаты, полученные в результате экспериментальных исследований, поставленных в рамках данной работы. В частности, были определены новые структурные типы минералов и неорганических соединений, не имеющих аналогов среди известных природных и синтетических веществ, а также были уточнены структуры новых и известных минералов.

Таким образом, широкий комплекс рентгеновских и минералогических исследований, а также экспериментальное изучение кристаллохимии природных и синтетических фосфатов и сульфатов со смешанными анионными радикалами позволил диссертантке выявить ряд основных принципов организации вещества в химически сложных природных системах.

К диссертации А.П.Чернятьевой имеется ряд замечаний, часть из которых отмечена выше. Помимо этого, следует отметить следующее:

- *необходимо избегать неоправданного использования в тексте сокращений, а если автор их использует, то необходимо изначально раскрывать их значение. В тексте повсеместно приводятся сокращения, например, «пр.гр», однако, при первом использовании они не раскрыты, и никто не обязан гадать, что они обозначают;*

- *все экспериментальные данные и результаты структурных исследований представлены в виде таблиц (что совершенно оправдано и целесообразно). Однако в таблицах с общим названием «Кристаллографические данные и параметры уточнения структур минералов» хотелось бы видеть более унифицированные данные, учитывая одинаковые названия таблиц. Все характеристики должны присутствовать во всех приводимых таблицах, тогда как в работе количество этих характеристик в аналогичных таблицах весьма различно.*

- *желательно исправлять орфографические и стилистические ошибки до того, как работа напечатана.*

В заключении необходимо подчеркнуть, что, несмотря на отмеченные недостатки, рецензируемая диссертация соответствует современным требованиям ВАК РФ: Проведенные исследования кристаллохимии природных и синтетических фосфатов и сульфатов со смешанными анионными радикалами являются важным вкладом в расширение наших познаний о структурно-химическом разнообразии мира минералов.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в лекционных курсах по кристаллографии и кристаллохимии, а также пополнить банк кристаллоструктурных данных Inorganic Crystal Structure Database.

Автор диссертации А.П.Чернятьева **заслуживает** присуждения ей **степени кандидата геолого-минералогических наук** по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Содержание диссертации изложено достаточно полно в автореферате и публикациях автора. Личный вклад автора в совместных публикациях с соавторами является преобладающим.

Отзыв обсуждался на заседании Ученого совета Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН (протокол № 13 от 21 октября 2014 г)

Руководитель лаборатории
структурной и морфологической кристаллографии
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института геологии Коми научного
центра Уральского отделения Российской
академии наук
к.г.-м.н
(cryst@geo.komisc.ru)

Г.Н. Лысюк

Научный сотрудник лаборатории
структурной и морфологической кристаллографии
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института геологии Коми научного
центра Уральского отделения Российской
академии наук, к.г.-м.н.
(cryst@geo.komisc.ru)

Ю.С. Симакова

