

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Анастасии Петровны Чернятьевой «Кристаллохимия ряда природных и синтетических фосфатов и сульфатов со смешанными анионными радикалами», представленной на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

В представленной соискателем диссертационной работе рассматривается широкий ряд сложных как впервые описанных, так и известных, но малоизученных кристаллических структур. Работа развивает сложившееся в последние годы направление расшифровки сложных структур кристаллов, для описания которых не всегда достаточно классического кристаллохимического формализма. Автор успешно демонстрирует уникальные возможности современного экспериментального и теоретического кристаллографического инструментария, в том числе пионерские. Это касается экспрессной расшифровки структур неустойчивых соединений, структурный анализ малоразмерных объектов, использование новых подходов к моделированию структур (диаграммы связности, количество информации, содержащейся в кристаллической структуре и др.). Подходы, используемые в работе, важны и актуальны для решения задач синтеза новых материалов с нестандартными прикладными свойствами. Они с успехом использованы для расшифровки и уточнения сложных, в т.ч. впервые описанных структур соединений разных классов (фосфаты, сульфаты), содержащих смешанные анионные радикалы. Расшифровка новых структур и корректировка некоторых имеющихся представлений, данные в работе, обуславливают ее научную новизну.

В качестве ярких «плюсов» работы можно отметить проведенную на высоком уровне обработку большого фактического материала, полученного непосредственно автором, высокий современный технологический уровень, грамотное комплексирование сложных аналитических методов анализа вещества.

В первом разделе работы (введение) автор приводит общие сведения о диссертации. Второй раздел содержит обзор современных представлений о кристаллохимии фосфатов и их распространенности в природных системах, после которого представлены оригинальные результаты автора по расшифровке структуры уайтита- $\text{CaMnMn}$ , гирвасита и уточнения структур бонштедтита и каттиита. Второй раздел посвящен обзору кристаллохимии сульфатов со смешанными анионными радикалами, их места в природе и расшифровке структур новых минералов вендидаита и стеклита. Третий раздел экспериментальный, посвящен экспериментам по синтезу фосфатов со смешанными анионными радикалами, осуществленным автором работы. В заключении приведены основные выводы.

Структура диссертации логична, последовательность изложения полностью отражает структуру проведенного научного исследования. Работу украсило бы присутствие отдельной главы, обобщающей использованные экспериментальные методики, т.к. в текущем виде они распределены между глав, что заставляет автора иногда повторяться в технических описаниях.

В первой части обоснования актуальности работы автор формулирует не столько саму актуальность, сколько причину и научную новизну работы. Вторая часть обоснования актуальности, характеризующая фундаментальный аспект работы, возражений не вызывает.

Защищаемые положения диссертации, в целом, корректны и обоснованы данными работы. Первые два защищаемых положения не вызывают возражений. Формулировка третьего защищаемого положения вызывает к уточнению понятий «гибкость» и «приспособляемость» в отношении ионного радикала. Имеет ли автор ввиду исключительно статистическое разнообразие конфигураций изученных радикалов или же речь идет о различных и измеряемых характеристиках радикала, которые могут быть использованы для оценки его способности к образованию определенных структур и, таким образом, предсказания существования гипотетических соединений с его участием?

#### Вопросы и замечания, касающиеся отдельных элементов работы.

1. Автор в ряде положений недостаточно конкретизирует «практический интерес» работы, касающийся задачи иммобилизации радионуклидов. К сожалению, применительно к радионуклидам данный вопрос затронут автором лишь формально. Так, фраза «может представлять определенный интерес с точки зрения разработки новых кристаллических матриц для захоронения радионуклидов» (стр. 118 и 129) не обоснована ни примерами ни данными по устойчивости фаз. Интересно, могут ли иметь значение рассматриваемые структуры для иммобилизации тяжелых токсичных металлов, не относящихся к радионуклидам? Было бы желательно наличие обобщений, касающихся «гибкости» и разнообразия Cs-содержащих структур, особенностей их синтеза и его предсказуемости, устойчивости соединений (особенно в свете иммобилизационных свойств), прогноза мобильности ионов.
2. Структурные разновидности каттиита в тексте автореферата и диссертации поочередно именуются «политипами» и «полиморфами», неясно – понимает ли автор эти два термина как синонимичные или имеет в виду, что политипия является одним из проявлений полиморфизма.
3. При обосновании актуальности работы автор обходит стороной причины выбора именно данного «ряда» соединений, которым посвящено исследование. Что определяло его?
4. Скрупулезно относясь к качеству представления структурных кристаллографических и кристаллохимических данных, автор допускает меньшую аккуратность в использовании минералого-геохимических понятий. Так, при описании уайтита не указано его присутствие на рис. 2 («псевдоморфоза уайтита») и в уравнении химического баланса. Понятия геохимии

(кларки, классы элементов, генетические типы месторождений элементов) автор опускает, минералогическая терминология использована в ряде случаев вольно («агломерат», «минеральный класс фосфатов, арсенатов, ванадатов» - с.15, «минеральный класс фосфатов, арсенатов, сульфатов» - с. 17). Автор, анализируя разнообразие минерального состава фосфатов, апеллирует к правилу фаз Гиббса, но оно имеет дело с химическим равновесием, что не доказано для поздних минеральных ассоциаций пегматитового минералообразования.

Некоторые замечания технического характера вызывает описание аналитических методик (РЭМ, ЭЗМА): эмпирическая формула уайтита-CaMnMn не содержит указаний на позицию Mn<sup>3</sup>, использованную при расшифровке структуры (с. 34, табл. 2). Ряд английских терминов не приведен в русских вариантах.

Несмотря на указанные недочеты, работа в целом написана обстоятельным профессиональным языком, результаты исследований грамотно представлены и оформлены. Можно констатировать, что цель работы достигнута, а поставленные задачи выполнены. Новизна и практическая значимость нашли отражение в защищаемых положениях и выводах работы. Все перечисленные выше вопросы и замечания носят второстепенный характер и не снижают общего высокого качества диссертации и обоснованности защищаемых положений. Диссертационная работа А. П. Чернятьевой «Кристаллохимия ряда природных и синтетических фосфатов и сульфатов со смешанными анионными радикалами» полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Официальный оппонент, к.г.-м.н.,  
доцент, доцент кафедры минералогии,  
кристаллографии и петрографии  
федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования  
«Национальный минерально-сырьевой  
университет «Горный»»

Морозов Михаил Владимирович

199106, Россия, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, д. 2

Телефон (812) 328-82-47

Email docentmorozov@mail.ru



Подпись: М.В. Морозова

начальник отдела  
исполнительного производства Е.Р. Яновицкая

23" 3 12 2014 г.