

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу А.П. Чернятьевой
«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

Диссертационная работа Анастасии Петровны Чернятьевой посвящена рентгеноструктурному исследованию кристаллической структуры ряда природных и синтетических **фосфатов и сульфатов со смешанными анионными радикалами**. Казалось бы, что в кристаллохимию фосфатов, изучаемую многими поколениями кристаллохимиков во всем мире, трудно внести что-либо новое, тем не менее диссертанту удалось синтезировать и определить структуры ряда новых соединений, кристаллизующихся в 5 новых структурных типах фосфатов, что несомненно является фундаментальным вкладом в их кристаллохимию. Это в очередной раз подтверждает, что имеющиеся знания даже для такого, казалось бы хорошо изученного класса соединений, каким является класс неорганических фосфатов, далеко не полны. Кристаллохимическое исследование наряду с синтетическими фосфатами минералов фосфатов и сульфатов со смешанными анионами из различных месторождений внесло определенный вклад в минералогию. Из вышесказанного следует, что проведенное А.П. Чернятьевой исследование, несомненно, является **актуальным**

Фундаментально-прикладной аспект работы состоит в определении режимов синтеза новых фосфатов. **Практическая значимость** работы обусловлена показанной возможностью использования новых синтезированных фосфатов для создания устойчивых и нерастворимых матриц для иммобилизации радионуклидов, в частности изотопов цезия. **Степень обоснованности и достоверности** полученных сведений о структуре исследованных соединений не вызывает сомнений, о чем свидетельствуют низкие значения факторов расходимости между полными наборами экспериментальных и расчетных данных (интенсивностей дифрагированных рентгеновских лучей), их публикации в реферируемых научных журналах и многократная апробация на российских и международных конференциях.). **Научная новизна** работы определяется тем обстоятельством, что значительная часть исследованных соединений являются оригинальными.

Все защищаемые в диссертации положения и выводы имеют свое обоснование в результатах проведенных исследований.

Диссертация состоит из «Введения», в котором определены цель работы и основные защищаемые положения, описаны объекты и методы исследования и использовавшиеся приборы, трех глав, в которых изложены синтез и результаты определения структур шести синтетических фосфатов со смешанными анионными радикалами, пять из которых кристаллизуются в новых структурных типах, а также результаты уточнения структуры и состава шести фосфатных и сульфатных минералов из различных месторождений. Для каждого исследованного минерала приведено его краткое геохимическое описание по литературным данным. Также в диссертации приведены 26 рисунков, 45 таблиц, в том числе с относительными координатами атомов и основными валентными расстояниями, и список литературы.

В первой главе дано описание принципов кристаллохимической классификации фосфатов, химических и геологических аспектов образования природных фосфатов и результатов уточнения структур четырех различных фосфатных минералов. Для фторичного фосфата -минерала уайт-спирита сделано предположение о его генезисе в результате взаимодействия первичных фосфатов фторапатита и триплита в матрице гидротермального раствора, обогащенного алюминием. По результатам проведенного микронзондового анализа и рентгеноструктурного определения автором сделан вывод, что исследованный минерал является новым видом в джансит-уайтитовой группе.

Проведение низкой температурной съемки (-100 оС) минерала гирвасита $(\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$ позволило автору получить громадный экспериментальный материал (измерено свыше 55000 отражений), на основании которого были определены позиции всех атомов водорода в структуре минерала гирвасита и тем самым установлена правильная кристаллохимическая формула этого минерала, которая отличается от ранее принятой отсутствием в его составе гидроксильных групп и протонированных групп $(\text{PO}_3\text{OH})^{2-}$. Кроме того, для оценки структуры данного минерала автор использовала формулу, выведенную ее научным руководителем д.г.-м.н. С.В. Кривовичевым, позволяющую количественно оценить сложность атомной структуры. На основании этой оценки, гирвасит относится к структурно-сложным минералам.

После уточнения кристаллических структуры еще двух минералов: бонштедтита $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ и каттиита, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{22}$ для последнего также были определены позиции всех атомов водорода молекул воды, что позволило полностью определить систему водородных связей в нем. Был проведен топологический анализ структур с использованием, в том числе, диаграмм связности.

В главе 2 приведено описание сульфатных минералов вендидаита и стеклита и краткие сведения по геохимии серы по литературным данным. В структуре вендидаита были

определены позиции всех атомов водорода молекул воды, что позволило определить геометрию всех водородных связей, реализующихся в данной структуре. Уточнение структуры стеклита с Толбачека позволило показать, что в кристаллографической позиции алюминия статистически расположены атомы Fe в соотношении 9: 1. На основании проведенных уточнений автором был сделан вывод, что исследованные вендидаита и стеклита относятся к двум новым минеральным видам.

Глава 3, является, на взгляд рецензента, наиболее значимой и сложной частью работы, поскольку в ней приведены сведения по синтезу и результаты определения кристаллических структур шести **новых** фосфатов со смешанными анионными радикалами, полученными в системе $A_2O \cdot BO - P_2O_5$ (A-щелочной металл, B=Cu, Co.). Пять из которых кристаллизуются в 5 новых для фосфатов структурных типах.

Всего было выполнено 85 синтезов в системе $AO_2 \cdot BO \cdot P_2O_5$ (A=Na, K, Rb, Cs, B=Cu, Zn, Co), из которых только 5 оказались удачными, что характеризует как трудолюбие, упорство и мастерство диссертанта в качестве синтетика, так и то, насколько это непростая задача- получение новых фосфатов.

Высокий уровень квалификации соискателя наглядно показывают исследования полиморфной модификации ортофосфата $\alpha\text{-CsCuPO}_4$, кристаллы которого были неустойчивыми и разлагались на воздухе, что всегда вызывает сложности в расшифровке кристаллической структуры. Помимо определения структуры, обе фазы были охарактеризованы автором посредством растровой электронной спектроскопии и микронзондового анализа. Было показано, что кристаллы $\alpha\text{-CsCuPO}_4$ относятся к слоистым структурам, в которых гетерополиэдрические слои $[\text{CuPO}_4]^{1-}$ образованы плоскими квадратными комплексами CuO_4 , связанными с тетраэдрами PO_4 . Положительно заряженные ионы цезия располагаются над и под отрицательно заряженными гетерополиэдрическими слоями. Напротив, в структуре ортофосфата $\beta\text{-CsCuPO}_4$ из квадратных комплексов $[\text{CuPO}_4]^{1-}$ связанных с тетраэдрами PO_4 , реализуется трехмерный каркас с образованием достаточно широких бесконечных каналов, в которых располагаются ионы цезия.

Помимо ортофосфатов, диссертантом были определены структуры еще четырех смешанных щелочно-медных и щелочно-кобальтовых пирофосфатов, и показано, что они также кристаллизовались в слоистых либо каркасных структурах.

В работе справедливо отмечено, что широкое структурно-химическое разнообразие фосфатов определяется, в первую очередь, большой гибкостью соединений оксотетраэдров (PO_4) через мостиковые атомы кислорода как между собой, так и с другими анионными группами, встраивающимися в анионный каркас. Для синтетических

фосфатов это группы CuO_4 , CuO_5 , CoO_4 . Такая гибкость позволяет фосфатам образовывать полости и/или каналы, приспособляемые под различные катионы или молекулы, размеры которых могут варьироваться в весьма широких пределах.

Использованное для анализа топологии ряда исследованных структур их представление в виде графов и использование диаграмм связности позволили автору дать более ясное и четкое описание найденных структур и выявить сходство или различия с другими структурными типами. Например, структурное подобие $\beta\text{-CsCuPO}_4$ и цеолита ABW, или, напротив, различие между структурами минералов бонштедтита и раухита.

В целом работа представляет собой законченное научное исследование по кристаллохимии синтетических и природных фосфатов со смешанными анионными радикалами и выполнена на высоком научном уровне с использованием современной экспериментальной техники и вычислительных комплексов программ. .

Вместе с тем, как и всякая работа, диссертация вызывает ряд вопросов и замечаний, основные из которых перечислены ниже.

Глава 1. 1.3. На мой взгляд, минералы чаще всего являются твердыми растворами и этим отличаются от синтетических соединений. В связи с условиями формирования минералов, как правило, происходит статистическое заполнение ряда симметрично-эквивалентных кристаллографических позиции (чаще всего катионных) различными, но близкими по свойствам атомами. В результате одни и тех же минералы из разных месторождений будут иметь слегка отличающийся состав. В связи с этим не ясно, при какой степени замещения одной или нескольких позиций можно говорить о новом минерале, а при какой нельзя. Например, в главе 1.3 делается вывод о выделении **нового вида** минерала с найденным составом $(\text{Ca}_{0.55}\text{Na}_{0.15}\text{Zn}_{0.3})(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})(\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.15})_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ со структурой уайтита $\text{CaMnMn}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$. Аналогично, непонятно, следует ли называть исследованные вендидаит и стеклит новыми минеральными видами.

Отметим здесь же, что рентгеноструктурный состав приведенный в таблице 2 и в тексте (стр.31), не соответствуют друг другу; число формульных единиц в табл. 1 равно 4 а не 6; вторые элементы в первых 4 позициях в табл. 2 определены в пределах погрешности и могут быть опущены, на стр. 26. в записи реакции приведена формула уайтита, а не джансита, как написано.

Мелкие замечания :

В главе 1 при описании минерала гирвасит для характеристики координации катионов Mg карбонатной группой автор упорно использует термин бидентатный вместо бидентатный. (стр.39)

1.5. (стр54) Цель работы по уточнению структуры бонштедтита $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ заявлена как устранение пробелов в описании кристаллической структуры этого минерала, которые оставались, по мнению автора, несмотря на несколько работ по ее описанию. Однако из нижеследующего текста осталось непонятным, какие именно пробелы были ликвидированы и в чем новизна полученных результатов, за исключением, конечно, использования для описания структуры графов и диаграмм связности, которые возможно можно было бы построить и по предыдущим данным.

На стр. 63 приведена ссылка на несуществующий рис бв – надо рис 10 в.

Глава 2

На стр. 66 неправильно приведена структурная формула.

Стр. 81 В заголовке приведена формула с 2 (ОН)-группами, а в тексте и выводах с 3 (ОН)- группами

Стр. 81. Ошибка в написании структурной формулы «... $\text{Fe}_{30.06}$...», по-видимому, надо $\text{Fe}_{0.06}$

Глава 3.

3.2. Синтез и крист. структура двух полиморфных модификаций CsCuPO_4 .

На стр. 112 в табл. 31 бросается в глаза явное превышение 2-х длин связей в окружении атома Cu_1 2.848 А над остальными: 1.911 и 1.976 А. Хотелось бы узнать, чем вызвано их включение в координацию.

Стр. 114. написано, что эффект Яна-Теллера – ВЫРОЖДЕНИЕ энергетических состояний в электронной оболочке переходных элементов. Напротив, эффект Яна-Теллера состоит в СНЯТИИ вырождения электронных уровней атома в кристаллическом поле.

Стр. 123 В подписях к рис. 23 переставлены подписи к рисункам (а) и (б).

Стр. 147 В табл. 47 координ. атома Cu_6 указаны 5 атомов тогда как на рис.25- дана октаэдрическая координация.

Все высказанные замечания, конечно же, не затрагивают существа работы **А.П. Чернятьевой**, которая по актуальности решаемых задач, объему проведенных исследований, степени научной новизны и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Российской Федерации, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности по специальности 25.00.05-минералогия, кристаллография, а ее автор, Анастасия Петровна Чернятьева заслуживает присуждения ей искомой научной степени.

Автореферат и публикации находятся в полном соответствии с изложенным в диссертации материалом.

Зам. директора ИХС РАН,
д.х.н.

199034, Санкт-Петербург
наб. Макарова, д.2
тел.: (812) 328-02-22
e-mail andrey.e.lapshin@gmail.com



/Лапшин Андрей Евгеньевич/

12.11.2014г.

Подпись Лапшина А.Е.
удостоверяю

Заведующий
отделом кадров



М.В. Чаруйская