

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Шевелевой Резеды Марсовны на тему: «КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МОЛИБДАТОВ, АРСЕНАТОВ И ФОСФАТОВ МЕДИ», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по научной специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Представленная диссертационная работа Шевелевой Резеды Марсовны, несомненно, **актуальна**. По сути, эта междисциплинарная работа направлена на создание природоподобных технологий синтеза и получение перспективных материалов на примере синтетических аналогов арсенатов, фосфатов и молибдатов. Соответственно цель данной работы – кристаллохимическое исследование серии синтетических и природных арсенатов, фосфатов и молибдатов меди в широком интервале температур обуславливает выбор разнообразных методов исследования вещества – рентгеноструктурный монокристалльный анализ в широком диапазоне температур, камера Гандольфи, терморентгенография, ДСК, электронная микроскопия, ИК и Рамановская спектроскопия, оптические методы. При этом основными методами являются методы рентгеновской дифракции при различных температурах. Полученные структурные данные не являются конечной целью работы, а служат решению поставленных в работе задач: так, изучение упорядочения атомов мышьяка и фосфора в кристаллической структуре минералов изоморфного ряда филипсбергит – кипушит привело к уточнению классификации и систематики минералов группы кипушита, в результате установлен новый арсенатный минеральный вид голдхиллит $\text{Cu}_5\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, относящийся к этой группе; на основе рентгеноструктурных экспериментов, выполненных в широком интервале температур, исследован характер термических структурных преобразований и установлен механизм анизотропии термического расширения ряда синтетических аналогов минералов меди.

Научная новизна результатов очевидна – установлен новый минерал голдхиллит; впервые исследовано термическое поведение по данным дифракции моно- и поликристаллов в широком интервале температур, термического анализа синтетических аналогов водных и безводных минералов молибдатов, арсенатов и фосфатов (синтетических аналогов линдгрениита $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$, купромолибдита $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$, ламмерита $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, либетенита $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, смеси синтетических аналогов люджибайта, псевдомалахита и рейхенбахита, являющихся полиморфами $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, а также соединения $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ -III и $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$), полученных гидротермальным синтезом; а также изучены фазовые превращения трех арсенатов методом отжига и закалки.

Работу отличает высокий уровень рентгеноструктурных исследований, особенно термических уточнений структуры, их глубокий анализ и корректная интерпретация полученных данных, которые легли в основу защищаемых положений и выявленных закономерностей. Наиболее яркими и убедительными представляются следующие результаты: (1) Изученные молибдаты, арсенаты и фосфаты меди с гидроксильными группами при нагревании превращаются в аналоги минералов с дополнительными кислородными анионами, которые характерны для фумарольных высокотемпературных ассоциаций (линдгрениит и ссеничит → купромолибдит; оливениит → козыревскит с последующим переходом в эриклаксманит; корнваллит, корнубит и клиноклаз → поповит; корнетит → антиповит; либетениит и смесь полиморфных модификаций (люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита) → антиповит и фосфатный аналог эриклаксманита). (2) Автором установлено, что в молибдатах и арсенатах тетраэдры $[AsO_4]$ и $[MoO_4]$, и анионоцентрированные цепочки являются жесткими структурными единицами; а полиэдры Cu и сочленения таких полиэдров – наиболее гибкими. Последнее заключение очень важно. (3) Выявлено, что характер анизотропии теплового расширения кристаллической решетки линдгрениита, ссеничита, купромолибдита, эвхроита и ламмерита определяется расположением в структуре длинных ($> 2 \text{ \AA}$) и коротких ($< 2 \text{ \AA}$) связей $\langle Cu-O \rangle$, в то время как термическая анизотропия соединения $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$ и частично дегидратированной модификации эвхроита в большей степени определяется шарнирными и угловыми деформациями внутри медных полиэдров и между ними.

Структура диссертации Шевелевой Резеды Марсовны классическая, состоит из введения, обзора литературы, главы с описанием методов синтеза (в т. ч. гидротермального) и исследования (глава 2), трех глав с экспериментальными результатами работы, заключения, списка цитируемой литературы и двух приложений. В главе 3 на основании описания и характеристики голдхиллита (монокристалльный рентгеноструктурный анализ, камера Гандольфи, электронная микроскопия, Рамановская спектроскопия, оптические методы) и анализа полученных данных в сопоставлении с филиппбергитом и кипушитом автор обосновывает установление нового минерального вида (первое защищаемое положение); в главе 4 изложены результаты идентификации и исследования термического поведения синтезированных образцов (электронная микроскопия, порошковый рентгенофазовый анализ, ИК для линдгрениита и ссеничита, а также высокотемпературные трансформации по данным порошковой терморентгенографии, ДСК и ТГА, и по данным отжига и закалки), которые приводят ко второму защищаемому положению; глава 5 посвящена термическому расширению некоторых соединений по данным порошковой терморентгенографии и монокристалльного структурного анализа при различных температурах (третье защищаемое положение).

Вместе с тем, есть несколько вопросов к содержательной части работы. Приведем некоторые из них:

1. Вспомнив фразу Ларошфуко: «Наши недостатки есть продолжение наших достоинств, и наоборот», можно обратиться к двум приведенным выше примерам достоинств данной работы, по мнению рецензента.
 - 1.1. Второе защищаемое положение – «Молибдаты, арсенаты и фосфаты меди с гидроксогруппами при нагревании преобразуются в аналоги минералов с дополнительными кислородными анионами...». Почему? Можно найти много примеров, когда в процессе дегидратации повышается степень конденсации аниона без появления дополнительного кислорода. Хотелось бы знать, как автор может объяснить этот тренд.
 - 1.2. Если анионоцентрированные цепочки являются жесткими структурными единицами, то почему не отмечается «жесткость» анионоцентрированных тетраэдров?
 - 1.3. Кстати, впервые жесткость анионоцентрированных цепей была выявлена в структуре георгбокита, о чем, если я не ошибаюсь, не упоминается в обзоре литературы.
2. Замечания и вопросы по терминологии и стилю.
 - 2.1. По мнению рецензента, автор злоупотребляет термином – «динамика», что подразумевается под этим термином? Динамика теплового расширения (с. 4, 8, 102), динамика кристаллической решетки (с. 6, 7), динамика поведения кристаллической решетки (с. 39) динамика изменения углов и длин связей (с. 99, 100, 108, 110).
И если с последними можно согласиться, хотя слово является лишним, то динамика кристаллической решетки – термин, используемый в разделе физики твердого тела, «в котором методами классической и квантовой механики изучаются движения образующих кристалл атомов (ионов, молекул) и связь этих движений с физическими свойствами кристалла.» (БСЭ). Хотелось бы задать вопрос: в чем причина изобретения новых терминов? Чем отличается «динамика» теплового расширения от теплового расширения, лишним словом?
 - 2.2. С. 12. Название параграфа «Кристаллохимия соединений меди с молибденом, мышьяком и фосфором» – представляется неудачным, создается впечатление о бескислородных соединениях меди, тогда как речь идет о кислородных соединениях – молибдатах, арсенатах, фосфатах.
 - 2.3. Неудачно и название **Таблицы 1**. «Арсенаты, фосфаты и молибдаты меди без дополнительных анионов и катионов, кроме O^{2-} аниона, OH^- - групп и молекул H_2O ». Что такое дополнительный катион?

Сделанные замечания, конечно, не затрагивают существа данной работы. Результаты работы являются новыми, оригинальными, опубликованы в индексируемых международных базах данных журналах. Достоверность полученных данных подтверждается использованием сертифицированного оборудования в Научном Парке СПбГУ, их актуальность и новизна – 4 статьями в ведущих международных профильных журналах, а также представлением результатов на международных и российских конференциях.

Диссертация Шевелевой Резеды Марсовны на тему: «КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МОЛИБДАТОВ, АРСЕНАТОВ И ФОСФАТОВ МЕДИ» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Шевелева Резеда Марсовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по научной специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Член диссертационного совета
Бубнова Римма Сергеевна

доктор химических наук
(специальность 02.00.04 – физическая химия)
Заведующая Лабораторией структурной химии оксидов (ЛСХО)
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук (ИХС РАН)
199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2
тел./факс: (812) 328-85-89; e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

25 октября 2023 г.

Подпись Бубновой Р.С.
удостоверяю



О.В. Круглова