

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института вулканологии и сейсмологии
Дальневосточного отделения Российской
академии наук



член-корреспондент РАН,
доктор геол.-мин. наук

А.Ю. Озеров

24 декабря 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института вулканологии и сейсмологии

Дальневосточного отделения Российской академии наук

на диссертационную работу Гришаева Василия Юрьевича «Кристаллохимия новых минералоподобных селенитов с одно- и двухвалентными катионами металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Актуальность темы исследования связана с востребованностью создания новых материалов, при разработке которых, синтез и исследование кристаллических структур новых соединений является основным этапом. Соединения, содержащие селенит-анион, зачастую обладают нецентросимметричными и/или полыми структурами и могут являться прототипами для функциональных материалов с нелинейными, ионообменными и каталитическими свойствами, имеющими широкое практическое применение. Для предсказания, моделирования и получения таких материалов необходима разработка кристаллохимических принципов, лежащих в основе построения кристаллических структур новых соединений.

Немаловажно, что многие эксперименты по получению соединений выполнены автором с использованием метода химической газотранспортной реакции, что в природе подобно процессам дегазации вулканических систем, которые недостаточно изучены. Также автором показано, что фазы, получаемые методом газотранспортной реакции, могут быть получены и другими методами синтеза и наоборот, аналоги минералов, образовавшихся в зонах окисления, могут быть получены методом газового транспорта, что может быть востребовано при интерпретации минералообразующих процессов. Важно и то, что в работе автором разработана методика синтеза аналогов минералов, что

позволяет получить их в достаточном количестве для исследования полезных свойств и лежит в основе использования минералов как промышленных материалов. В работе затронуты такие традиционно минералогические вопросы как изучение кристаллических структур полиморфных модификаций, что в данном случае необходимо для предсказания и моделирования свойств материалов.

Диссертация состоит из четырех глав, приложения, списка иллюстративного материала, введения и заключения. Объем работы составляет 118 страниц. Текст исследования проиллюстрирован 44 рисунками и 21 таблицей. Список использованных источников включает 160 наименований.

Во **Введении** обосновывается актуальность работы, даны цели, задачи, описание методов исследования, теоретическая и практическая значимость. Приведены защищаемые положения, обоснованность и достоверность результатов.

В **первой главе** приведен анализ литературных данных. В первую очередь указываются химические свойства селена и его геохимическое поведение. Далее рассматривается минералогия селена, где описываются условия минералообразования и перечисляются минералы, обнаруженные в местах с соответствующими условиями. При этом автором сделан акцент на элементах, часто встречающихся вместе с серой и селеном – медь и свинец, описана их роль в минералообразовании и кристаллохимии селенитов. Вторая часть **первой главы** посвящена кристаллохимии селена. Основной акцент автор делает на наличие неподеленной электронной пары, что обуславливает особенности кристаллических структур селенсодержащих соединений. В данной подглаве описаны различные кристаллохимические формы четырехвалентного селена и их роль в кристаллической структуре соединений. Стереохимическая активность селена может проявляться совместно с другими «неполновалентными катионами», влияя на их положение в структурных блоках и определяя свойства соединения. Отдельное внимание автор уделяет кристаллохимии меди и свинца как элементам, встречающимся вместе с селеном в природе и отмеченным далее в работе. Последний абзац содержит данные о синтетических соединениях, содержащих селен, медь и свинец, изученных в рамках схожих исследований.

Вторая, третья и четвертая главы диссертации посвящены нескольким семействам новых соединений, полученных по трем различным протоколам синтеза.

Во **второй главе** описывается синтез и кристаллические структуры соединений, полученных из сильно кислых водных растворов. Первая серия соединений – две новые полиморфные модификации состава $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$, в которых полиморф II изоструктурен ранее описанному К-доминантному аналогу, а полиморф III по

структурной конфигурации близок к полиморфу I, отличаясь от него более высокой упорядоченностью катионов натрия. Слои, описанные в полиморфе III наследуются в новых соединениях, полученных автором с этилендиаммонием и пиперазином, что говорит о гибкости слоев гидроселенитов двухвалентных металлов и возможности введения в межслоевое пространство других органических катионов. Изучены вариации химического состава и кристаллических структур данного семейства соединений с двухвалентными катионами Mn, Co-Zn, Cd и анионами Cl, Br, NO₃. Вторая серия соединений – фазы состава KNO₃•3H₂SeO₃ и NaHSeO₃•3H₂SeO₃, обладающие структурой без центра симметрии и для которых обнаружены нелинейно-оптические свойства в виде сигнала генерации второй гармоники в 5-6 единиц кварца.

Третья глава диссертации посвящена соединениям, содержащим катионы двухвалентного свинца. Автором было получено три новых соединения. Два из них, Pb₂(ReO₄)₂(SeO₃)•2H₂O и Pb₂(ReO₄)₂(HPO₃)•2H₂O, являются изоструктурными. Автором подчеркнута структурная аналогия анионов селенита и фосфита, где неподеленная электронная пара селена играет схожую кристаллохимическую роль, что и водород, координирующий катион фосфора. Третье соединение Pb₄(SeO₃)₃(NO₃)₂•2H₂O сложено из слоев селенита свинца, соединенных в каркас через нитратные мостики. Структура данного соединения содержит обширную систему полостей, образованных неподеленными электронными парами селена и свинца, что может иметь применение в ионообменных материалах.

Четвертая глава диссертации, посвящена нескольким соединениям из разных семейств, относящихся к безводным селенитам переходных и тяжелых металлов, полученным методом химического газового транспорта. **Четвертая** глава разделена на 3 подглавы. В первой подглаве описывается соединение Cd₇Cu₂(SeO₃)₈Br₂, сходное по составу с минералом бернситом KCdCu₇O₂(SeO₃)₂Cl₉, открытым на fumarолах зоны ареального вулканизма вулкана Плоский Толбачик. Кристаллическая структура нового соединения является модификацией структуры селенита кадмия, построенной по принципу «гость-хозяин». Таким образом данное соединение может положить начало ряду соединений с магнитными свойствами. Вторая подглава посвящена соединению Bi₅(Se₂O₅)(SeO₃)₅Cl₃, полностью уникальному по сочетанию катионной и анионной части. Наличие двух разных типов анионов: селенита и диселенита способствует построению каркаса, состоящего из жестких слоев. Последний раздел содержит сразу три новых соединения, одно из которых является структурным аналогом слабо охарактеризованного минерала саррабусита. Кристаллические структуры всех соединений данного раздела демонстрируют принцип «химических ножниц», в котором решающую роль играют

неподеленные пары селена и свинца. Автором отдельно отмечено, что структура синтетического аналога саррабусита $Pb_5Cu^{2+}(SeO_3)_4(Br,Cl)_4$ решена более достоверно, нежели структура минерала, а также содержит новый тип смешаннолигандного кристаллохимического окружения катиона двухвалентной меди. Новое соединение $Pb_5Cu^+_4(SeO_3)_4Br_6$, полученное в работе, относится к новому структурному типу. Для другого нового соединения $Pb_8Cu^{2+}(SeO_3)_4Br_{10}$ характерны редкий тип координации меди и наличие структурных единиц с более сильной и более слабой связью.

В **Заключении** автор в достаточно полном виде сформулировал и обосновал новизну выполненного исследования и перечислил основные результаты.

Автором работы проделана существенная систематическая работа по получению и структурной характеристике соединений из класса селенитов, что отражается в синтезе 24 новых соединений и описании 12 новых структурных типов. Основным достижением работы является разработка кристаллохимии большого числа соединений, синтезированы и подробно изучены несколько минералоподобных серий соединений, охвачен широкий спектр методов синтеза и исследований.

К огрехам работы стоит отнести недостаточно внимательно подготовленный текст по части повторений и форматирования текста; использования аббревиатур на английском; наличия аббревиатур в защищаемом положении; разного написания одного минерала *см.* аллохалькоселит, некорректного формата литературных ссылок в тексте; отсутствия раздела со списком опубликованных работ диссертанта. К недостаткам работы стоит отнести низкое качество части рисунков, используемых в диссертации и недостаточную визуализацию, обсуждаемых в тексте структурных моментов, то есть, например, описание словами структурных единиц без их вынесения на рисунок. При подготовке отзыва мы усомнились в корректности отнесения полос на инфракрасном спектре соединения $(NaCl)[Cu(HSeO_3)_2]$ -II при $2829-2292\text{ см}^{-1}$ к колебаниям O–H (стр. 25, рис. 2.6) и просим диссертанта прокомментировать этот момент. Еще хотелось бы получить более подробное описание индекса искажения, рассчитанного в работе, поскольку формула расчета индекса или ссылки на первоисточник не приводится. Также мы не можем не отметить, что корректное название вулкана, упоминающегося в тексте, должно быть Плоский Толбачик, а не «Толбачик». Высказанные замечания не умаляют уровень и объем проделанной диссертантом работы.

Диссертация Гришаева Василия Юрьевича «Кристаллохимия новых минералоподобных селенитов с одно- и двухвалентными катионами металлов» является систематическим и законченным научным исследованием, выполненном на высоком уровне, ее содержание соответствует специальности 1.6.4. Минералогия,

кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Несмотря на то, что синтезированные соединения, в основной своей части, неорганические и минералоподобные, в работе наблюдается существенный уклон в химическую часть, поэтому защита по химическим наукам представляется более, чем оправданной.

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, а также изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны, а именно, выполненное исследование является существенным вкладом в решение фундаментальных и прикладных задач, связанных с получением и исследованием новых материалов.

Диссертация соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, установленным приказом от 19.11.2021 №11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и рекомендована к защите в Санкт-Петербургском государственном университете, а ее автор В.Ю. Гришаев заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Отзыв рассмотрен на расширенном заседании лаборатории минералогии Института вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук и одобрен в качестве официального отзыва ведущей организации (протокол № 10 от 16 декабря 2024 года).

Отзыв составила

Житова Елена Сергеевна, кандидат геолого-минералогических наук, зав. лаборатории минералогии, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук

Адрес: Россия, Камчатский край, г. Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа Б.И., д. 9. Тел.: (4152) 20-20-44

Я, Житова Елена Сергеевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



Подпись

Житовой Е.С.

зав.отделом.

Зав. ОК ИВВС ДВО РАН

Житова Е.С.