

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу Сийдры Олега Иоханнесовича «Кристаллохимия кислород-содержащих минералов и неорганических соединений низковалентных катионов таллия, свинца и висмута», представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Диссертация посвящена **актуальной** проблеме строения, образования и/или синтеза кислородсодержащих соединений низковалентных катионов таллия, свинца и висмута. Большинство таких соединений характеризуется высокой токсичностью и сравнительной лёгкостью образования, что приводит к их широкому распространению в отходах деятельности человека. Кроме того, ряд изученных и аналогичных им фаз обладают ценными функциональными свойствами, в частности, нелинейно-оптическими, ионной проводимости, сегнетоэлектрическими и др.

Научная значимость работы определяется важностью знаний о кристаллической структуре и условиях образования рассматриваемых соединений для выяснения условий и механизмов накопления тяжёлых элементов в антропогенных отходах, закономерностях локализации неподелённых электронных пар в кристаллической структуре, связанных с ними химических и физических особенностях веществ, а также расширением наших знаний о минеральном разнообразии природных и антропогенных систем. В этом плане значимость вклада диссертанта в минералогию (10 открытых минералов и антропогенных фаз), кристаллографию (50 впервые установленных структур) и материаловедение (синтез 32 новых соединений) трудно переоценить.

Практическая значимость работы состоит, прежде всего, в выявлении условий локализации тяжелых металлов в природных и антропогенных системах, получении новых соединений Tl, Pb и Bi с функциональными свойствами и, главное, определении принципов и основных подходов к синтезу таких соединений.

Работа построена на **добротной фактурной основе**, потребовавшей от автора не только умения работать со сложным материалом (обычно это мельчайшие кристаллы природных и синтезированных фаз, слагающие полифазные порошковатые массы), используя самые современные методы минералогических и кристаллографических исследований (электронная микроскопия, микронзондовый анализ, монокристалльный рентгеноструктурный анализ, анализ обратного пространства, терморентгенография, ИК-спектроскопия и др.), но и интерпретировать полученные результаты с применением как традиционных, так и новаторских подходов.

Работа прекрасно иллюстрирована и насыщена первичным материалом, достаточным для полноценного использования данных автора в дальнейших исследованиях. Её структура отличается от традиционной, когда каждое защищаемое положение подытоживает рассматриваемый в данной главе или разделе материал, – здесь мы имеем, скорее, «западный вариант»: серию отдельных статей по общей теме с кратким введением и ещё более кратким заключением, из всей совокупности которых и вытекают основные выводы, представленные в виде защищаемых положений.

Первое защищаемое положение, опирающееся на весь массив представленных в диссертации данных, фиксирует важную кристаллохимическую роль неподелённой пары электронов в атомах таллия, свинца и висмута, активизируемую присутствием в структуре сильных льюисовских оснований, прежде всего, дополнительных атомов кислорода или

гидроксильных групп. Более того, именно наличие такой пары и определяет во многом большое разнообразие кислородных структур рассматриваемых металлов с дополнительными (гидр)оксо-комплексами. Весьма эффектен вывод о связи между стереохимической активностью неподелённой электронной пары в атомах Tl, асимметрией и объёмом таллий-кислородных полиэдров (табл. 16) в трёх минералах с Толбачика (мархинините, карповите и евдокимовите). К сожалению, в дальнейшей части работы эксцентриситет координационных полиэдров Tl, Pb и Bi не указывается, и не ясно, имеется ли эта связь в других изученных автором минералах и синтетических соединениях, где также зафиксировано «сильное искажение», «меньшая симметричность» и другие отклонения полиэдров от «нормальной» формы?

Второе защищаемое положение отстаивает эффективность активно развиваемого диссертантом анионоцентрированного подхода к описанию кристаллических структур с сильными льюисовскими основаниями и, само по себе, не вызывает никаких возражений. Вместе с тем, вывод автора о «неправильности и непрозрачности» выделения катионоцентрированных полиэдров в структуре соединений низковалентных тяжёлых металлов в сравнении с их «единственно-правильным» (стр. 270) анионоцентрированным вариантом выглядит надуманным, поскольку в данном случае это просто альтернативные методы графического представления одной и той же совокупности атомов: в одном случае удобен первый вариант, в другом – второй, а в третьем – оба. Большая часть представленных в работе кристаллических структур также построена одновременно из анионоцентрированных (Tl, Pb, Bi,...) и катионоцентрированных (Si, S, C,...) полиэдров (в случае хлороксифита и риктурнерита даже использован термин «модульная структура»). Другое дело, если бы были привлечены данные о поведении катионной и анионной подрешёток при химических взаимодействиях (например, в процессе окисления магнетита кислородная подрешётка неподвижна, а более мелкие атомы железа диффундируют сквозь неё к трещинкам спайности и к поверхности, образуя мартит).

Третье защищаемое положение рассматривает топологию кластеров OPb_4 -тетраэдров в кристаллических структурах оксосолей Pb в качестве производной от «сплошного» слоя таких тетраэдров в структуре глэта. При удалении части тетраэдров возникает большое разнообразие структур, усиливающееся возможностью вхождения в образовавшиеся пустоты галогенов и других анионов. Для описания таких структур диссертант, помимо анионоцентрированного подхода и традиционного для школы профессоров С. К. Филатова и С. В. Кривовичева метода графов, использует метод «квадратных ячеек», аргументируя это полезностью для моделирования сложных структур посредством клеточных автоматов (с чем нельзя не согласиться). Но поскольку в диссертации такого моделирования нет, все эти построения, к сожалению, остались «вещью в себе» (хотя, возможно, они послужат основой для последующего моделирования...). Кроме «топологической» составляющей, в этом защищаемом положении определены условия синтеза оксогалогенидов свинца, которые, вообще говоря, вполне могли бы составить и самостоятельное положение. В этой связи хотелось бы отметить большое разнообразие использованных автором способов получения новых соединений: гидротермальный синтез, высокотемпературный твёрдофазный синтез, кристаллизацию из растворов, расплавов и возгонов и др., что и позволило определить обобщённую схему синтеза новых оксогалогенидов свинца.

Четвёртое защищаемое положение дополняет и развивает первое положение, наиболее важным следствием которого можно считать образование достаточно крупных полостей, в которых локализуются неподелённые электронные пары атомов Tl, Pb и Bi,

обуславливая галофильность и некоторые важные функциональные свойства таких веществ (в частности, ионную проводимость). В этой связи обращает на себя внимание замечательный раздел по кристаллохимии соединений ряда $Pb_3O_2Cl_2-Pb_3O_2Br_2$, в котором подробно рассмотрены причины нелинейного изменения параметров элементарной ячейки вследствие селективного распределения галогенов по позициям, в свою очередь, определяемого стереохимической активностью неподелённых электронных пар атомов свинца.

Сделанные замечания не влияют на общую высокую оценку диссертации О. И. Сийдры «**Кристаллохимия кислород-содержащих минералов и неорганических соединений низковалентных катионов таллия, свинца и висмута**». Тема диссертации актуальна. Диссертация О. И. Сийдры представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой впервые установлено большое количество новых структурных типов, открыты новые минералы с тяжёлыми металлами в низких степенях окисления, разработаны новые методы синтеза различных материалов, выявлены факторы, способствующие проявлению стереохимической активности неподелённых электронных пар катионов тяжёлых металлов. Сделанные в работе выводы и обобщения важны для дальнейшего развития минералогии и кристаллохимии. Защищаемые положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, надёжно обоснованы и достоверны. Степень опубликованности научных результатов высока (33 статьи в международных журналах и 7 статей в российских журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов докторских диссертаций). Автореферат и публикации автора в ведущих зарубежных и отечественных журналах достаточно полно отражают основное содержание диссертации. Текст работы логично структурирован и грамотно изложен. Диссертация соответствует заявленной теме 25.00.05 – минералогия, кристаллография, по которой представлена к защите.

По актуальности, научной новизне и практической значимости представленная к защите диссертация О. И. Сийдры полностью удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук, и полностью соответствует «Положению о присуждении ученых степеней» (п. 9-14), утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г. О. И. Сийдра, несомненно, заслуживает присвоения ему искомой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Официальный оппонент:

Иванюк Григорий Юрьевич,

доктор геолого-минералогических наук,
заведующий лабораторией комплексного
анализа уникальных рудоносных систем
федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Геологический институт
Кольского научного центра Российской академии наук»,
г. Апатиты Мурманской области, ул. Ферсмана, 14,
тел. (81555)79628, e-mail ivanyuk@geoksc.apatity.ru



19 февраля 2016 г.