

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Ереминой Татьяны Александровны «Кислородные соединения каркасного и слоистого строения со смешанными анионными группировками и крупными катионами: новые структурные типы и кристаллохимический анализ»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

**Актуальность.** Диссертационная работа Ереминой Татьяны Александровны направлена на развитие кристаллохимии кислородных соединений с крупными катионами: выявление соединений с новыми структурными типами, полученных гидротермальным синтезом, расшифровку их анализ кристаллических структур силикатов свинца, сопоставление и развитие современных подходов к описанию кристаллических структур. В работе структурно охарактеризовано 10 фаз преимущественно при пониженной температуре, из них шесть – новых фаз, среди которых выявлено четыре новых структурных типа. Основное внимание уделено развивающимся направлениям в кристаллохимии – кристаллохимии с комплексами из анионоцентрированных тетраэдров, в частности рассмотрены структуры силикатов свинца, и структур с антицеолитными каркасами. Приятно отметить, что диссертантка проявила эрудицию в относительно новых и активно развиваемых направлениях кристаллохимии.

Бораты, боросиликаты, силикаты и соединения других классов, изучаемые в диссертации, показали себя как перспективные нелинейно-оптические, лазерные и люминесцентные материалы, они используются в качестве активной среды для создания твердотельных лазеров, как RGB-люминофоры в светодиодах белого свечения (wLED) и т. д., что обуславливает актуальность поиска и изучения новых фаз с целью разработки на их основе перспективных материалов.

**Объектами исследования** были преимущественно минералоподобные кристаллические фазы разных классов химических соединений, полученные гидротермально – силикаты, германаты, бораты, боросиликаты, алюмосиликаты, борофосфаты, силикатогерманаты и т. д. В соответствии с целями и задачами исследования в работе использован широкий **спектр методов:** монокристалльный и порошковый рентгенодифракционные, рентгеноспектральный микроанализ, оптические методы (измерение генерации второй гармоники и пр.).

**Научная новизна работы и значимость результатов.** По сути, диссертация направлена на развитие современных направлений кристаллохимии. Полученные автором научные структурные результаты являются новыми – обнаружено 6 новых

фаз, структурно характеризованы 10 кристаллических фаз, среди них выявлено четыре новых структурных типа, два из них с редко встречающимися пространственными группами по данным (Урусов, Надежина, 2009), один – уникальный оксоцентрированный каркас  $\text{Pb}_4(\text{O}(\text{OH})_2)[\text{SiO}_4]$ , другой – слоистый разупорядоченный силикатокарбонат  $\text{Pb}_{19,4}\text{Na}_{1,9}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}](\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{12,7} \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ . Расшифровку обеих структур можно отнести к структурным изюминкам работы – в первой впервые обнаружен комплекс из трех тетраэдров  $\text{OPb}_4$ , соединенных по ребрам, из таких комплексов формируется оксоцентрированный каркас.

Силикатам свинца уделено в работе особое внимание. К одним из достоинств работы можно отнести кристаллохимический анализ с целью выделения катионоцентрированных и анионоцентрированных полиэдров методом валентных усилий, сходящихся на атомах кислорода в 7 структурах силикатов свинца, и используя анализ полиэдров Вороного-Дирихле. Заложен еще один кирпичик в анионоцентрическую кристаллохимию.

**Практическая значимость результатов.** Результаты работы существенно расширяют представления о структурных особенностях кристаллов при их альтернативных описаниях и перспективах их практического использования. Новые структурные данные депонированы в международную базу неорганических кристаллических структур ICSD и Кембриджскую базу структурных данных CSD. Полученные в диссертационной работе результаты вошли в курсы, читаемые автором магистрантам кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ и студентам направления «Физика, химия и механика материалов» филиала МГУ в г. Душанбе. Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и использования в профильных организациях, в частности в ИОНХ РАН, ИГЕМ РАН, ГЕОХИ РАН, ИНХ СО РАН, ИГМ СО РАН, ИМ УрО РАН, ИХТТ УРО РАН, ИХС РАН, НГУ, СПбГУ и др. организациях.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.** Основные результаты, представленные в диссертации, получены с использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, выполненных независимо на современной аппаратуре (рентгеноструктурный анализ, порошковая рентгеновская дифракция, рентгеноспектральный анализ и т. д.) Их анализ и интерпретация сомнений не вызывают. На этом основании научные положения, основные результаты и выводы диссертации представляются обоснованными и принципиальных возражений не вызывают.

**Структура диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и основных выводов, списка литературы (125 ссылок). Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 40 рисунков и 27 таблиц.

**Содержание диссертации.** В диссертации представлена неклассическая структура работы – отсутствует глава, содержащая обзор литературы, кратко обзор литературы дается в каждой главе. Такой подход целесообразен и облегчает восприятие материала, учитывая разнообразие объектов.

В **первой главе** описаны методы синтеза и исследований полученных образцов. Метод синтеза – гидротермальный, методы исследования – классические рентгендифракционные методы – рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, также рентгеноспектральный анализ, генерация второй гармоники, оптическая спектроскопия; основной метод – рентгеноструктурный анализ.

**Вторая глава** посвящена структурам с цеолитными каркасами: излагается уточнение кристаллических структур Rb-боролейцита и борополлуцита при комнатной и пониженной температуре по монокристалльным данным, обсуждаются результаты, также описывается уточнение кристаллических структур синтетического гидроксильного канкринита и синтетического анальцима.

В **третьей главе** описываются структуры с антицеолитными каркасами: расшифровки структур нового кубического бората  $\text{Yb}_3[\text{BO}_3](\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ , нового кубического борофосфата  $\text{Ba}_8\{\text{Ni}^{2+}_{0.7}\text{Mn}^{2+}_{0.2}\text{Fe}^{3+}_{0.014}\square_{0.086}\}_4[\text{BP}_3\text{O}_{10.9}(\text{OH})_{2.1}]_4$  и К-германата  $\text{K}_4\{\text{Ge}^{4+}_{0.85}\text{I}^{5+}_{0.12}\square_{0.03}\}_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$  и обсуждаются их результаты.

В **четвертой главе** говорится о структурах с оксоцентрированными комплексами, даны результаты расшифровки уникальной структуры  $\text{Pb}_4(\text{O}(\text{OH})_2)[\text{SiO}_4]$ , представлены результаты анализа оксоцентрированных силикатов свинца методами валентных усилий и полиэдров Вороного-Дирихле.

Последняя **пятая глава** посвящена расшифровке кристаллических структур и тополого-симметричному анализу новых силикатов свинца со смешанными анионами. Приводится обсуждение результатов.

#### **Вопросы, пожелания, замечания.**

1. **Стр. 128 и др.** Просьба к диссертантке пояснить о каких 10 новых соединениях идет речь. Ведь Rb-боролейцит, борополлуцит, анальцим и канкринит были давно известны, по-видимому, их не следует называть новыми.
2. Неудачным представляется почти дословное повторение защищаемых положений и научной новизны. Более того, защищаемые положения повторяются дважды (с. 8–10 и 10–11).
3. **Гл. 2.** Результаты уточнения борополлуцита сомнений не вызывают. Однако при таком смещенном от стехиометрии составе борополлуцита можно было ожидать анализа причин дефицита цезия. В работе (Bubnova et al., 2004) образец борополлуцита получали кристаллизацией из расплава на воздухе, также показаны

значительные потери массы, обнаруженные при прокаливании при высокой температуре и последующем хим. анализе, а также методом термогравиметрии (несколько циклов). Поскольку хорошо известна летучесть цезия, его недостаток в структуре естественен (Bubnova et al., 2004). Более того, в следующей статье [Krzhizhanovskaya et al., Micropor. Mesopor. Mater. **116** (2008) 569–574] показано, что в результате этих потерь начинает формироваться цеолитоподобная фаза CAS-типа  $\text{CsBSi}_5\text{O}_{12}$ . Однако остается неясным по какой причине при гидротермальном синтезе фиксируется недостаток цезия и бора? Тем более, что известен минерал кирхгоффит  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$  со стехиометрией строго 1:1:4.

*Относительно Rb-боролейцита.* Поскольку во введении была поставлена задача «исследование влияния температуры на симметрию структур Rb-боролейцита», то почему автор не обсуждает полиморфный переход  $I-43d \leftrightarrow Ia-3d$  [Krzhizhanovskaya et al. Cryst. Res. Technol. **41** (2006) 285–292] и соответственно структуру высокотемпературного полиморфа  $Ia-3d$ -Rb-боролейцита [Кржижановская и др. ЖСХ **59** (2018) 2074–2079]?

4. Гл. 3. Почему автор не предприняла попытки изучить на структурном уровне потери воды в новых фазах, содержащих структурную воду, например, новом борате иттербия  $\text{Yb}_3\text{BO}_3(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ , или в новом силикатокарбонате свинца  $\text{Pb}_{19.4}\text{Na}_{1.9}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}](\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{12.7} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ .
5. П. 4.-3. Достоинством работы, как уже говорилось, является рассмотрение альтернативных подходов. В гл. 4 использованы два параллельных альтернативных подхода к описанию структуры в катионо- и анионоцентрированных полиэдрах – метод валентных усилий связи, сходящихся на атомах кислорода и анализ геометрических характеристик полиэдров Вороного-Дирихле с помощью пакета TOPOSPro. Проанализировано 80 позиций кислорода в 7 структурах силикатов свинца. Используя значения сумм валентных усилий на атомах кислорода в тетраэдрах  $\text{OPb}_4$ , рассчитанных с применением уравнений из разных работ [Brown, Altermatt, 1985; 1992; Krivovichev, Brown, 2001; Gagne, Hawthorne, 2015] автор получила, что при расчете по уравнению из [Brown and Altermatt, 1985] суммы валентных усилий для кислорода в оксоцентрированных полиэдрах  $\text{OPb}_4$  изменяются в интервале 2.2–2.9 в.е, в катионоцентрированных – в интервале 1.6–2.2 в.е. Несколько вопросов. Смущает сумма валентных усилий на кислороде (около 3 в.е.), выглядит избыточной и требует разъяснения. Почему сумма возрастает в случае уравнения [Brown and Altermatt, 1985]? Данный вывод выполнен только для силикатов свинца, может ли он быть распространен на другие классы соединений?

6. Аналогично, относительно анализа геометрических характеристик полиэдров Вороного-Дирихле. Результаты очень интересны. Вопрос, может ли он быть распространен на другие класс соединений?
7. С. 100. Относительно экспресс-диагностики. Она целесообразна, если выполняется быстро. Желательно пояснить быстроту проведения диагностики.
8. П. 5-1. Чем вызван высокий фактор расходимости в новом сложном силикатокарбонате свинца  $Pb_4(O(OH)_2)[SiO_4]$ ?
9. **Нечеткость формулировок и другие незначительные замечания.**
- 9.1. С. 23. «Монокристаллы Rb-боролейцита и борополлуцита были получены гидротермальным методом при соотношении оксидов в системе:  $SiO_2 : B_2O_3 = 2:1:2$ ». По-видимому, что-то пропущено.
- 9.2. С. 40. «Поскольку все структуры есть постройки трехмерные, то всегда можно выделить катионный каркас...» К сожалению, нельзя согласиться со второй половиной этой цитаты.
- 9.3. Следует обозначать температуру по Кельвину латинской буквой K, а не русской К.
- 9.4. Автору следует решить какой термин будет использоваться анионцентрированные или анионоцентрированные тетраэдры, например на с. 70 встречаются «анионноцентрированных» (с лишней буквой н) и «анионцентрированного», на др. страницах также. В тексте диссертации встречаются опечатки, к чести автора, их не очень много.

Впрочем, отмеченные вопросы не снижают высокого качества исследования, они не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации, описанные выше, и на общее благоприятное впечатление от работы, выполненной на высоком научном уровне известной беловской структурной школы.

**Резюме.** Изложенный в диссертации материал представляет результаты законченного фундаментального научного исследования с перспективно поставленной задачей. Полученные новые данные по минералогии и кристаллохимии кислородных соединений существенно обогатили современные развивающиеся направления кристаллохимии не только новыми структурами, но и их анализом и подходами к описанию – возможно, это самый яркий результат работы. Построение диссертации логично и ясно, текст написан хорошим литературным языком, аккуратно оформлен. Т.А. Еремина имеет 8 публикаций по теме диссертации, из них 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в список рекомендованных ВАКом изданий, результаты доложены в докладах на различных конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация Татьяны Александровны Ереминой соответствует паспорту специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография. По новизне и актуальности полученных результатов и практической значимости диссертационная работа соответствует Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а ее автор, Татьяна Александровна Еремина, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Главный научный сотрудник  
Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН,  
д.х.н.



Р.С. Бубнова

Официальный оппонент:  
Бубнова Римма Сергеевна,  
Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия  
Главный научный сотрудник Лаборатории структурной химии оксидов  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2  
Тел. +7(812)328-07-02  
e-mail: [rimma\\_bubnova@mail.ru](mailto:rimma_bubnova@mail.ru)

Я. Бубнова Римма Сергеевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.  
30 ноября 2020 г.

Подпись Бубновой Р.С. заверяю  
Зам. директора по науке ИХС РАН



Т.П. Масленникова