

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ерёминой Татьяны Александровны на тему: «Кислородные соединения каркасного 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

Диссертационная работа Т.А. Ерёминой посвящена комплексному исследованию ряда синтетических соединений с однородными тетраэдрическими и смешанными анионами каркасного (в том числе микропористые цеолитные и цеолитоподобные) и слоистого типа. Соединения получены гидротермальным синтезом в сложных многокомпонентных системах, по своим *PT*-условиям соответствующих интервалу образования среднетемпературных гидротермальных жил.

В работе описаны 10 новых химических соединений, из которых четыре могут быть отнесены к новым структурным типам. Интересно, что борофосфат бария $\text{Ba}_8(\text{Ni}, \text{Mn})_4[\text{BP}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2]_4$ и германат калия $\text{K}_4(\text{Ge}^{4+}_{0.85}\text{I}^{5+}_{0.12}\square_{0.03})_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$ содержат кубановые кластеры, аналогичные таковым в минералах со структурным типом фармакосидерита и ситинакита, что подчёркивает значимость данной работы с точки зрения дизайна новых структур и материаловедения. В диссертации показаны схемы вхождения Rb, В и OH-групп в кристаллические структуры фельдшпатоидов и цеолитов, а также их влияние на общую симметрию, что, безусловно, определяет её важную минералогическую значимость. Авторский вклад подчёркивается наличием 2-х работ, в которых Т.А. Еремина выступает в роли первого автора.

Несмотря на широкие вариации химических систем в которых проводился синтез, характерной чертой работы является глубокий кристаллохимический анализ, с применением самых современных подходов (оксоцентрированный подход в кристаллохимии, тополого-симметричный анализ, анализ координационного окружения атомов, а также использование разбиений пространства с помощью метода Вороного-Дирихле). Автор методически подходит к определению симметрии изучаемых соединений для чего используются данные не только о числе и интенсивности рефлексов, нарушающих правила погасаний, но и параметры Флэка, а также широкий набор программ, включающий в себя PLATON, VESTA и ATOMS. Более того, выводы о не/центросимметричности образцов были проверены с помощью экспериментов по генерации второй оптической гармоники. В своей диссертации Т.А. Еремина использует наиболее современные эмпирические и теоретические методы исследований (порошковый и монокристалльный рентгеноструктурный анализ, микронзондовый анализ и электронная микроскопия, оптическая спектроскопия, анализ структурной сложности и топологический анализ), что в

сочетании с продвинутыми подходами к интерпретации полученных данных ведёт к получению выдающихся данных. Другим важным достоинством является наличие у диссертанта отличного художественного вкуса, иллюстрации в работе выполнены на высшем уровне.

Научная новизна работы состоит в выделении новых критериев для экспресс-диагностики анионоцентрированных комплексов в структурах силикатов свинца, а также получении согласованных данных о строении и химическом составе новых соединений с «антицеолитными» структурами. Работа в полной мере опубликована в рецензируемых, в том числе международных, изданиях и была многократно представлена на конференциях российского и международного уровня. Следует отметить, что выводы и защищаемые положения вполне обоснованы результатами исследования.

К работе возникли следующие вопросы, замечания и пожелания:

- Объемы элементарных ячеек образцов Cs-борополлуцита при $T = 120$ и 293 К практически одинаковые – $2198.5 \text{ \AA}^3$ и $2196.6 \text{ \AA}^3$ – т.е. отсутствует термическое расширение. Данный факт представляет значительный интерес, но он нигде детально не обсуждается.

- Объем элементарной ячейки синтетического гидроксиканкринита приведен с ошибкой – для параметров $a = 12.6521 \text{ \AA}$, $c = 5.1417 \text{ \AA}$ он должен составлять $\sim 712.8 \text{ \AA}^3$ (в работе приводится значение $V = 1563.4 \text{ \AA}^3$). Кроме того, гидроксилканкринит был ранее изучен методом порошковой дифрактометрии в том числе при высоких давлениях¹. Сравнение данных рентгеноструктурного анализа от монокристалла и порошка было бы крайне полезным.

- В работе глава 3 посвящена так называем «антицеолитам» - соединениям с положительно заряженным каркасом. К сожалению, из-за отсутствия четкого определения этого термина (введенного в обиход сравнительно недавно), возникает некоторое недоумение в трактовке диссертантом ряда структур. Например, если для соединения $\text{Yb}_3[\text{BO}_3](\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ выделение катионного каркаса из атомов Yb является обоснованным благодаря возможности выделения соответствующих натуральных тайлингов, то для Ва-борофосфата приводится лишь крайне сложная на вид сетка, образованная атомами Ва. В чем преимущество данного подхода при описании структуры Ва-борофосфата? Кристаллическая структура $\text{K}_4\{\text{Ge}^{4+}_{0.85}\text{I}^{5+}_{0.12}\square_{0.03}\}_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$, которая также приводится в данной главе, вообще не описывается в качестве «антицеолита», а вот

¹ Oh, J.E., Clark, S.M., Monteiro, P.J.M. (2011). Determination of the bulk modulus of hydroxycancrinite, a possible zeolitic precursor in geopolymers, by high-pressure synchrotron X-ray diffraction. Cement and Concrete Composites, 33, 1014-1019

структура нового соединения $\{\text{Pb}_4\text{O}(\text{OH})_2\}[\text{SiO}_4]$, описываемого в главе 4, вероятно, может быть представлена как «антицеолит» (т.к. содержит положительно заряженный каркас).

- Мотив катионного каркаса в структуре $\{\text{Pb}_4\text{O}(\text{OH})_2\}[\text{SiO}_4]$ (Рис. 9) не имеет ничего общего с содалитом, так как гранный символ *sod*-тайла (Рис. 9б) – $[4^6.6^8]$, а гранный символ фрагмента катионного каркаса в структуре $\{\text{Pb}_4\text{O}(\text{OH})_2\}[\text{SiO}_4]$ (Рис. 9а) – $[3^8.4^6]$.

- Кристаллическая структура силикатогерманата свинца $\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_3(\text{OH})]$ уточнена в рамках ацентричной пр. гр. *P*-6, хотя отсутствие сигнала ГВГ четко указывало на присутствие центра симметрии. С чем это связано?

- Аппарат OD (“order-disorder”) теории использовался и ранее при описании кристаллических структур силикатов свинца². В данной работе представлено модулярное описание серии апатита-назонита-ганомалита выполнено с использованием аппарата OD (“order-disorder”) теории. К сожалению, диссертанту не удалось в полной мере реализовать его и предложить соответствующий группойд. Выделение назонитовых (N) и апатитовых (A) модулей в структуре $\text{Pb}_{21}[\text{Si}_7\text{O}_{22}]_2[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$ представляется необоснованным из-за полного несоответствия тетраэдрических кремнекислородных мотивов в структурах собственно назонита и апатита. Более того, в реальности зеркальная плоскость *m* в “А”-модуле в структуре $\text{Pb}_{21}[\text{Si}_7\text{O}_{22}]_2[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$ отсутствует из-за стерических ограничений

- Химические формулы изученных соединений систематически записаны некорректно, например $\text{Rb}(\text{B}_{0.333}\text{Si}_{0.667})_3\text{O}_6$ (правильно следует записывать как $\text{Rb}(\text{Si}_{0.667}\text{B}_{0.333})_3\text{O}_6$ или, более точно, как $\text{Rb}(\text{Si}_{2/3}\text{B}_{1/3})_3\text{O}_6$).

Сделанные замечания не умаляют всех достоинств данной работы, а диссертация и автореферат полностью соответствуют как друг другу, так и Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете. Таким образом, соискатель Ерёмина Татьяна Александровна несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 25.00.05. – минералогия, кристаллография.

11 декабря 2020 г

Доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН
Председатель ФИЦ КНИГ РАН

Кривовичев Сергей
Владимирович

² Kato, K. (1980). Die OD Crystallographica, B36, 2

und Bleis

Кандидат геолого-
минералогических наук,
заведующий Лабораторией
природоподобных технологий и
техносферной безопасности
Арктики ФИЦ КНЦ РАН

Паников Тарас
Леонидович

Кандидат геолого-
минералогических наук, старший
научный сотрудник Лаборатории
природоподобных технологий и
техносферной безопасности
Арктики ФИЦ КНЦ РАН

Аксенов Сергей
Михайлович

