

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию Чареевой Полины Владимировны
на тему: «Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te в температурном
интервале 350-550°C и зарядовое состояние Pt в бинарных соединениях»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертационная работа Чареевой Полины Владимировны посвящена решению проблемы установление фазовых отношений в системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C, разработке методических аспектов роста кристаллов дихалькогенидов Pt и изучению зарядовых свойств Pt в зависимости от атомного окружения. В диссертации приводятся результаты экспериментов по синтезу фаз и фазовых ассоциаций, построены изотермические сечения фазовой диаграммы системы Pt-Bi-Te при 350, 450 и 550°C, определен парциальный атомный заряд Pt методами квантовой химии. Эти исследования полностью соответствуют специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых (химические науки).

Хотя существует множество данных о составе природных висмутотеллуридов платины, фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te до сих пор остаются неизвестными. Для получения недостающей информации необходимо провести исследования фазовых отношений в системе Pt-Bi-Te в искусственно созданных условиях. Экспериментальные данные о границах стабильности (термической устойчивости, области гомогенности) фаз и их фазовых отношениях позволят прогнозировать стабильные минералы и минеральные комплексы в естественных условиях и лучше понимать условия их образования. Кроме того, информация о фазовых отношениях в системе Pt-Bi-Te может быть использована для разработки новых методов получения крупнозернистых фаз, представляющих интерес для физиков, технологов, геологов и кристаллографов.

Актуальность выбранной темы.

Платина – это стратегически важный и критически значимый элемент, который широко применяется в высокотехнологичных отраслях промышленности. Несмотря на то, что кларковое число платиноидов относительно низкое, в магматических системах они способны к концентрированию и образованию крупных и суперкрупных месторождений. Большинство месторождений Pt, как и других платиноидов, имеют магматическое происхождение. При этом в присутствии полуметаллов платина склонна к образованию минералов с As, Sb, Te и Bi, что уменьшает её рассеяние в сульфидные минералы. Достаточно распространёнными собственными минералами Pt являются её теллуриды и висмутиды. Формы нахождения платины в горных породах определяют обогатимость руд, технологии извлечения платины. Помимо этого, существует проблема «рассеянной» платины. Вхождение платины в распространённые сульфиды известно, но форма. Несмотря на то, что содержание «рассеянной» Pt в рудообразующих сульфидах, например, в пирите или пирротине, может достигать сотен ppm, конкретная форма нахождения «рассеянной» Pt (твёрдый раствор, наночастицы и т.д.) в минерале-матрице часто остается неизвестной. Поэтому тема диссертации является новой и актуальной.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Впервые установлены фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C (давление собственного пара). Раствор-расплавным методом получены пригодные для проведения физических и кристаллографических исследований кристаллы высоко- и низкозамещенного твёрдого раствора ss-PtTe₂ и беспримесного PtTe₂. Установлены закономерности изменения зарядового состояния и электронной плотности валентных орбиталей Pt в зависимости от химического состава бинарных соединений. Найдены корреляции между парциальным атомным зарядом Pt и основными параметрами XANES области рентгеновского спектра поглощения и определен заряд Pt в кристаллах синтетического аналога Pt-содержащего пирита на их основе.

Практическая значимость работы. Сведения о фазовых взаимодействиях в системе Pt-Vi-Te важны для понимания и прогнозирования возможных сочетаний известных в природе и потенциальных новых висмутотеллуридов Pt. Полученные синтетические аналоги минералов системы Pt-Vi-Te могут быть использованы для изучения их кристаллической структуры, термодинамических и физических свойств. Количественное описание влияния степени окисления Pt на параметры XANES спектра позволит определять парциальный заряд Pt как в её собственных минералах или синтетических фазах, так и в случаях, когда Pt находится в рассеянной форме в каком-либо минерале-хозяине. Это, в свою очередь, поможет определить форму нахождения Pt. Закономерности изменения заряда Pt и электронной плотности на её валентных орбиталях позволят прогнозировать свойства новых функциональных материалов.

Диссертационная работа объемом 150 страниц состоит из оглавления, введения, трех глав, выводов, благодарностей, списка цитируемой литературы, состоящего из 165 наименований, публикаций автора по теме диссертационного исследования и 4 приложений. Основная часть работы занимает 109 страниц и содержит 12 таблиц и 69 рисунков, нумерация таблиц и рисунков сквозная. В приложениях находятся 18 таблиц и 18 рисунков.

Во введении сформулирована актуальность темы работы, поставлены цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость, а также представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Фазовые отношения в системе Pt-Vi-Te в температурном интервале 350-550°C» проведен обзор литературных данных по фазовым диаграммам бинарных систем Pt-Vi, Pt-Te и Vi-Te, составу природных висмутотеллуридов Pt; приведены сведения о минералах данной системы. Приводится подробная методика синтеза фаз, исследования продуктов опытов и результаты синтеза с их обсуждением. Результаты проведенных экспериментов оказались неоднозначны и сложны в интерпретации. Ни один из образцов не получился однофазным. Кроме того, в области, богатой Pd и Vi, система перестает

быть квазитройной. Следует отметить тщательность проработки изотермических сечений фазовых диаграмм.

Во второй главе «Получение кристаллов платиновых фаз» описываются несколько вариаций раствор-расплавного метода получения кристаллов, методики и результаты по росту кристаллов высокозамещенного и низкозамещенного твердого раствора ss-PtTe₂, а также кристаллов беспримесной фазы PtTe₂.

Для полученных кристаллов беспримесного дителлурида Pt, методом дифракции низкоэнергетических электронов (LEED) была подтверждена совершенная (1x1) гексагональная структура без каких-либо поверхностных загрязнений. Качество полученных кристаллов беспримесного PtTe₂ позволило измерить теплоемкость и исследовать зонную структуру методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES). Материалы этой главы полностью обосновывают первое и второе защищаемые положения.

В третьей главе «Зарядовое состояние платины», путём комбинации методов рентгеновской спектроскопии поглощения и квантово-химических вычислений, определено зарядовое состояние Pt в ее бинарных соединениях и его влияние на параметры XANES спектра. По установленным корреляциям между парциальным атомным зарядом Pt в халькогенидах и параметрами XANES спектра был определен заряд Pt в кристаллах синтетического Pt-содержащего пирита. Установленные корреляции параметров спектральных особенностей и парциального атомного заряда Pt могут служить простым инструментом для определения состояний (зарядового состояния и геометрии на атомном уровне) Pt в природных минералах различного состава и их синтетических аналогов. Выводы из этой главы полностью обосновывают третье защищаемое положение.

Таким образом, **выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, представляются обоснованными.**

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, определяется большим объемом экспериментальных данных, решением методических

вопросов экспериментальными методами. Исследования выполнены с использованием современной аппаратуры и современными методами.

В целом, текст диссертации обладает внутренним единством и свидетельствует о большом личном вкладе автора в науку. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации. Большой объем экспериментальных исследований позволил получить новые и оригинальные данные. Теоретические обобщения работы имеют огромное значение для понимания поведения платины в природных процессах.

Вместе с тем, работы вызывает ряд замечаний:

1. На рис. 12 на стр. 25 опечатка. Химическая формула минерала пильзенита - Vi_4Te_3 , а на рисунке указана формула Vi_4Te_5 .

2. Диссертант отмечает, что при изучении образцов с высоким содержанием висмута часто приходилось сталкиваться с распадом насыщенного теллуридом расплава висмута на практически чистый висмут и какой-либо теллурид висмута, который существует при температуре ниже температуры отжига. Как автор определяла состав исходного теллуридо-содержащего расплава висмута?

3. Во второй главе, посвященной получению монокристаллов, не описаны условия получения твердого раствора PtTe_2 с низким содержанием Vi .

Однако эти замечания не снижают общей высокой оценки работы. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения «О присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», а также оформлена согласно требованиям Положения «О совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова».

Таким образом, соискатель Чарева Полина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Официальный оппонент: доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, заведующий кафедрой геохимии геологического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

БЫЧКОВ Андрей Юрьевич

19 мая 2025 года

Контактные данные: тел.: 7(495)9391239, e-mail: andrewbychkov@rambler.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Адрес места работы: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

геологический факультет.

Тел.: 7 (495) 939-1239

А.Ю. Бычкова

19.05.2025 г.