

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию “Кристаллохимические особенности новых соединений с селенитными и теллуридными анионами”

Марковского Мишела,

представленную на соискание степени кандидата геолого-минералогических наук Санкт-Петербургского государственного университета по научной специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Работа Мишела Марковского посвящена двум перспективным, привлекательным с точки зрения кристаллохимии и относительно слабоизученным классам неорганических соединений – кислым селенитам и теллуристам меди и щелочных металлов. Селенитный и теллуридный анионы имеют кристаллохимическое сродство, выражающееся в резко ассиметричной координации  $\text{Se}^{4+}$  и  $\text{Te}^{4+}$  анионами кислорода. Но если координация селена практически неизменно представляет собой тригональную пирамиду, то координация четырехвалентного теллура отличается разнообразием. Оба явления наглядно демонстрируются диссертантом в представленной работе на большом массиве новых кристаллических структур.

Мишелом Марковским проделана значительная экспериментальная работа по синтезу новых кислых селенитов меди. Отдельно отмечу, что до работы диссертанта, только небольшое количество соединений этого класса было структурно охарактеризовано в научной литературе, что свидетельствует о научной новизне представляемых в работе результатов. Полученные результаты значительно расширяют представления о фазообразовании в очень кислых селенсодержащих системах. Для части соединений получены интересные морфотропные ряды, демонстрирующие изменение координации меди с увеличением радиуса щелочного катиона. Удивительно получение необычных «неорганических полимеров»  $\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ . В литературе по неорганической химии известно только несколько соединений с подобным типом организации кристаллической структуры. На образцах одного из новых селенитов Марковским детально исследованы магнитные свойства, выявлены взаимодействия Cu-Cu в медь-хлоридных цепочках.

Актуальность и практическая важность представленной работы определяются экологической составляющей выбранной тематики. Соединения селена являются высокотоксичными. Первичные минералы селена (селениды, селенсодержащие сульфиды) практически нерастворимы, однако образующиеся при их окислении селениты обладают большой миграционной подвижностью. Поведение селена в природных условиях и геохимия минеральных фаз, содержащих данный элемент, являются достаточно слабо изученными, что проявляется в практически полном отсутствии публикации по данной тематике в мировой научной литературе. Работа М. Марковского восполняет этот пробел.

К диссертанту есть несколько вопросов по тематике исследования и интерпретации полученных результатов:

1. Помимо селенитов, диссертантом получено три новых теллурита меди. Для двух из них отмечается образование оксоцентрированных комплексов. Интересно, что ни для одного из селенитов такой структурной особенности не выявлено. Как можно объяснить такой феномен?



2. Диссертантом отмечается формирование новых соединений в очень кислых условиях. Изменялись ли значения pH? Если да, то как это осуществлялось с условием таких малых объемов маточных кристаллизационных растворов?

3. В диссертации практически опущена информация о «неудачных» синтезах в избранных системах для синтеза. Идентифицировались ли побочные продукты реакции? Ведь такая информация является не менее важной по сравнению с описанием новых соединений.

4. Марковским установлен экспериментально очень интересный метод для химического «тюнинга» координационного окружения катиона двухвалентной меди в одном из рядов кислых селенитов. Почему не были измерены магнитные свойства для этих новых соединений?

5. Часть новых соединений содержат катионы меди разной валентности. Как определялась валентность катионов?

6. Помимо структурного определения, подтверждалось ли наличие лития независимым методом в одном из новых селенитов?

По теме диссертации Марковским опубликовано 6 статей, входящих в список ВАК и индексируемых в базе Web of Science. Примечательно, что две статьи вынесены на обложки выпусков журналов. Структура и текст диссертации организованы по современному принципу, где каждая глава работы соответствует опубликованной статье. В связи с этим достоверность всех результатов не вызывает сомнения.

Диссертация Марковского Мишела на тему: «Кристаллохимические особенности новых соединений с селенитными и теллуридными анионами» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Марковский Мишел заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Бубнова Римма Сергеевна

Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,

Заведующий лабораторией структурной химии оксидов,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов

Им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Тел. 8(981)1813262; [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

31.07.2022 г. *Губ*

Подпись Р.С. Бубновой

Достоверно

и.о. зав. ОК *Лев* *Халышева К.В.*

