

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Борисова Артема Сергеевича на тему: «Кристаллохимия и свойства фумарольных сульфатных минералов и их синтетических аналогов», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография.

Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Цель работы Артема Сергеевича Борисова сформулирована следующим образом – исследование кристаллохимии и физико-химических свойств фумарольных сульфатных минералов и их синтетических аналогов. Объектами исследования являются весьма разнообразные соединения: безводные природные сульфаты – продукты вулканических возгонов; гидратированный сульфат-хлорид магния и калия (каинит); синтетические сульфат-галогениды переходных металлов. Соответственно построена и диссертационная работа. Она состоит из традиционного введения, краткой первой главы, названной “Актуальность минералогического и кристаллохимического исследования сульфатов” и последовательного изложения результатов исследования трех вышеперечисленных разновидностей сульфатов.

Глава 2 носит название “Эволюция фумарольных сульфатных минералов при изменении физико-химических обстановок”. Первая часть этой главы представляется чрезвычайно интересной по постановке задачи. Объектами исследования в ней являются безводные сульфаты, являющиеся непосредственными продуктами вулканических возгонов: эвхлорин $KNaCu_3(SO_4)_3O$, халькоцианит $Cu(SO_4)$, долерофанит $Cu_2(SO_4)O$, алюмоключевскит $K_3Cu_3Al(SO_4)_4O_2$, а также ительменит $Na_2CuMg_2(SO_4)_4$, образующийся при участии вулканических газов. Для всех перечисленных минералов были проведены лабораторные эксперименты, моделирующие процесс их низкотемпературной гидратации и последующей дегидратации при нагревании образовавшихся фаз. Установлено различное течение процесса гидратации, приводящее к смеси гидратированных сульфатов (в случае эвхлорина), классическому образованию одного кристаллогидрата (что вполне ожидаемо для халькоцианита), образованию основных сульфатов меди (долерофанит), сульфатов магния (ительменит), аморфных Al-содержащих фаз (алюмоключевскит). Это, действительно, очень интересные результаты экспериментального моделирования возможного хода процессов преобразования минералов (в одних случаях обратимого, в других – необратимого) в различных физико-химических условиях. В качестве небольшого замечания можно отметить, что форма представления результатов могла бы быть более наглядной, если бы все изученные процессы гидратации и дегидратации были

представлены в виде химических реакций и в такой форме обобщены в отдельном небольшом разделе.

Далее в той же главе следует параграф, посвященный кайниту – отличающемуся от предыдущих безводных сульфатов минералу, который также встречается в фумарольных минеральных ассоциациях, но все же более известен как минерал эвапоритовых отложений. Собственно и в работе Артема Сергеевича объектом исследования служит образец из месторождения солей Вильгельмсхалл, Саксония-Анхальт, Германия. Задачей автора является уточнение кристаллической структуры и изучение термического поведения, и эти задачи, несомненно, выполнены. Однако ранее (на с. 13) сказано, что в работе дополнительно уточнена истинная химическая формула кайнита $KMg(SO_4)Cl \cdot 2.75H_2O$. В связи с этим возникает следующее замечание. Кайнит является давно и хорошо известным минералом с общепринятой формулой $KMg(SO_4)Cl \cdot 3H_2O$ – именно такая формула указана в справочниках и словарях. Состав кайнита неоднократно определялся методом химического анализа при экспериментальном изучении фазовых равновесий в водно-солевой системе $K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ при различных температурах (работы классиков физической химии водно-солевых систем д'Анса и Мейергоффера (лаборатория Вант-Гоффа), Йенеке, Курнакова и его учеников, сотрудников Всесоюзного НИИ Галургии и других отечественных и зарубежных химиков). Этими авторами проводилось тщательное изучение состава кристаллизующихся в системе твердых фаз, причем точность применяемых при этом классических методов химического анализа весьма высока. Во всех этих работах формула кайнита не вызывала сомнений. Автором диссертационной работы уточнено количество молекул воды, в результате чего, например, на сайте mindat.org рядом с традиционной формулой $KMg(SO_4)Cl \cdot 3H_2O$ содержится указание “Borisov et al. (2022) propose the formula $KMg(SO_4)Cl \cdot 2.75H_2O$ ”. Разумеется, разница между числом молекул 3 и 2.75 очень мала, и можно допустить, что в ходе предыдущих анализов твердой фазы имело место округление до 3, но в любом случае изменение формулы минерала нуждается в детальном обосновании. Между тем в тексте диссертации формула $KMg(SO_4)Cl \cdot 2.75H_2O$ приводится как данность, без комментариев и без изложения предыстории. Ни в коей мере не подвергая сомнению результаты, полученные диссертантом, хотелось бы все же видеть детали – коль скоро уточняется давно известная и общепринятая формула. Как именно она была уточнена? Почему возникло сомнение в ее привычном варианте? Проводился ли химический анализ?

Следующая часть диссертации посвящена синтезу и кристаллохимическому исследованию ряда безводных сульфатов и сульфат-галогенидов, содержащих катионы

Следующая часть диссертации посвящена синтезу и кристаллохимическому исследованию ряда безводных сульфатов и сульфат-галогенидов, содержащих катионы щелочных и переходных металлов. Синтезированы и структурно охарактеризованы двенадцать новых синтетических аналогов белоусовита, шесть новых сульфатов меди и щелочных металлов со стехиометрией саранчинита и ительменита. Здесь нельзя не восхититься огромным объемом экспериментальной работы выполненной Артемом Сергеевичем! Небольшой вопрос – возможна ли, по мнению автора, гидратация синтезированных соединений (по аналогии с теми процессами, которые рассматривались в первой части работы для безводных минералов), т.е. насколько они устойчивы в условиях окружающей среды? Какова их растворимость? Эти свойства изучаемых соединений, вероятно, следует учитывать, если они рассматриваются в качестве прототипов новых материалов.

Высказанные замечания ни в коей мере не снижают общей высокой оценки диссертационной работы, которая, несомненно, соответствует уровню кандидатской диссертации. Основные результаты диссертации А.С. Борисова изложены в семи статьях в авторитетных журналах. Объем проведенной работы, использование современной инструментальной базы, полученные автором оригинальные данные не оставляют сомнения в том, что перед нами серьезное научное исследование, обладающее существенной новизной и выполненное на очень высоком уровне. Все защищаемые положения не вызывают возражений. Текст написан хорошим научным и литературным языком, прекрасно иллюстрирован.

Диссертация Борисова Артема Сергеевича на тему: «Кристаллохимия и свойства фумарольных сульфатных минералов и их синтетических аналогов» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Борисов Артем Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по научной специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук,
доцент, профессор кафедры геохимии
Института наук о Земле СПбГУ

23.10.2022



Чарыкова М.В.