

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Марковски Мишела на тему: «Кристаллохимические особенности новых соединений с селенитными и теллуридными анионами», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертационная работа Мишела Марковски посвящена кристаллохимии ряда новых соединений, содержащих селенит- и теллурирт-ионы. Всего автором синтезировано и исследовано 18 новых соединений, из которых 11 относятся к новым структурным типам. По теме работы опубликовано 6 статей в авторитетных международных журналах. Объем выполненной работы с использованием современной инструментальной базы и высокий уровень публикаций не оставляют сомнения в том, что перед нами серьезное научное исследование, обладающее существенной новизной.

Диссертация состоит из введения, краткого литературного обзора (Глава 1) и трех глав, в которых изложены собственно результаты работы диссертанта – кристаллохимические особенности синтезированных им соединений. В Главе 2 объектом исследования являются безводные теллуриды меди, в Главе 3 – кислые селениты меди и щелочных металлов, в Главе 4 – не содержащие меди кислые селениты. При этом содержание каждой главы (или раздела внутри Главы 3) соответствует одной из шести опубликованных статей М.Марковски и соавторов. Все они построены аналогичным образом: сначала излагается методика синтеза, затем описание монокристалльного рентгеноструктурного эксперимента и кристаллических структур синтезированных соединений. В трех случаях из шести приводятся также ИК-спектры и в одном случае – результаты изучения магнитных свойств. Этот факт, кстати, вызывает первый вопрос – почему именно для определенных (не для всех) синтезированных соединений были выполнены эти дополнительные исследования? В частности, для кислых селенит-нитратов меди и щелочных металлов приведены ИК-спектры, а для селенит-галогенидов – нет.

Помимо большого объема экспериментальной работы, выполненной диссертантом, нужно отметить разнообразие освоенных им методов синтеза, моделирующих процессы минералообразования в различных геологических обстановках. В связи с этим возникает вопрос – возможно ли в принципе образование в природных условиях соединений, подобных тем, которые составляют предмет исследования? Какие физико-химические параметры минералообразующей среды для этого необходимы и известны ли они для геологических систем? В особенности этот вопрос относится к кислым селенитам – ведь для их образования требуются очень специфические условия – низкое значение pH и избыточное по отношению к меди содержание селена.

Следующий вопрос касается химического анализа синтезированных фаз. Во введении сказано, что выполнялся “микронзондовый полуколичественный химический анализ”, но конкретные данные в работе не приводятся. Для некоторых из синтезированных соединений указано, что микронзондовый анализ не выявил “наличия элементов с атомным номером больше 11 (Na)”, кроме тех, которые входят в формулу

соединения. Но хотелось бы более детальной информации. Особенно это относится к таким сложным формулам как, например, $\text{Cu}^{+1.7}\text{Cl}_{3.7}[\text{Cu}^{2+}_4\text{O}(\text{TeO}_3)_2]$ или $\text{Li}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_{1.5}\cdot\text{CuCl}_2$. Как рассчитывались коэффициенты в формуле? Подтверждалось ли каким-то образом количество кристаллизационной воды?

Помимо этих вопросов есть несколько замечаний по тексту Введения, которое написано в стилистическом отношении несколько небрежно.

1. Цель работы сформулирована как “Выявление кристаллохимических и физико-химических особенностей новых соединений, содержащих катионы Se^{4+} и Te^{4+} со стереохимически активной неподеленной парой электронов”. Очевидно, что речь идет об атомах селена и теллура в степени окисления +4. Формулировки типа “катионы Se^{4+} ”, возможно, допустимо использовать при описании структуры в соответствующем контексте, но в данном случае лучше говорить либо о теллурит- и селенит-ионах, либо об атомах $\text{Se}(+4)$ и $\text{Te}(+4)$. Не очень понятно и о каких физико-химических свойствах идет речь.

2. В разделе Актуальность автор пишет: “Многие из кислородсодержащих соединений с этими низковалентными катионами в сочетании с переходными элементами, имеют уникальные физические свойства и демонстрируют богатое кристаллохимическое разнообразие”. Аналогичное замечание о “катионах” Se и Te. И какие именно уникальные свойства имеются в виду?

3. Первая задача на с.4 сформулирована следующим образом: “Разработка методов синтеза кислых селенитов меди с щелочными и щелочно-земельными металлами”. Но в работе речь идет о синтезе кислых селенит-галогенидов и селенит-нитратов меди и щелочных металлов (Глава 3) и о синтезе кислых селенит-хлоридов K, Cs и Ca, не содержащих меди (Глава 4).

Высказанные замечания не затрагивают существа диссертационной работы, которая по постановке задач, объему проведенных исследований, высокому уровню полученных результатов, несомненно, соответствует уровню кандидатской диссертации.

Диссертация Марковски Мишела на тему: «Кристаллохимические особенности новых соединений с селенитными и теллуритными анионами» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Марковски Мишел заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

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

Чарыкова М.В.

27.01.2022