

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Ольги Юрьевны Шорец на тему: **«ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭКСГАЛЯЦИОННЫХ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ - МИНЕРАЛОВ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК (П-ОВ КАМЧАТКА) И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ»**, представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по научной специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертационная работа Ольги Юрьевны Шорец посвящена изучению влияния температуры на кристаллическую структуру эксгальационных сульфатов щелочных металлов — минералов вулкана Толбачик (п-ов Камчатка) и их синтетических аналогов.

Актуальность темы исследования не вызывает сомнения, так как одним из основных параметров образования и преобразования вещества Земли, прежде всего в зонах активного вулканизма, является температура и изучение термических преобразований минералов вулкана Толбачик вносит вклад в решения базовых проблем рудогенеза в связи с базальтовым вулканизмом и определения рудоносной перспективности вулканогенных формаций. Кроме того, измерения как электрических, так и тепловых свойств сульфатов щелочных металлов перспективно, так как они могут использоваться в качестве потенциальных электролитов в детекторах.

Соискатель выполнила большой объем экспериментальной работы. Она участвовала в сборе образцов минералов эксгальационных отложений вулкана Толбачик (п-ов Камчатка) и провела большое число синтезов их аналогов: получила аналог найденного ранее на Камчатке минерала добровольскийита; выполнила очень трудоемкий нетрадиционный твердофазный синтез двойных сульфатов в системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4$, получая их мономинеральные отложения непосредственно в процессе терморентгенографического исследования методом порошка. Важно подчеркнуть, что при исследовании термических преобразований природных и синтетических сульфатов О.Ю. Шорец были использованы не только порошковые, но и монокристалльные методы терморентгенографии, а также комплексный термический анализ, включающий в себя дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрию. В результате проведенного исследования О.Ю. Шорец уточнила состав и кристаллическую структуру найденного на Камчатке минерала беломаринаита и на основе уникальных монокристалльных экспериментов при 300, 500, 600 и 800 °С проанализировала ее температурные изменения. С использованием

методов порошковой рентгенографии изучила температурные превращения и тепловое расширение синтетического аналога минерала добровольскийита, а также двойных сульфатов, в том числе твердых растворов, в системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4$.

Научная новизна

Научная новизна полученных О. Ю. Шорец результатов определяется открытием с ее участием нового минерального вида беломаринаита, обнаружением неизвестных ранее закономерностей теплового расширения и полиморфных переходов природных и синтетических сульфатов щелочных металлов, а также определением кристаллических структур новых полиморфов. Обнаружены новая полиморфная модификация беломаринаита ($P\text{-}3m1$), синтетического аналога добровольскийита ($P63/mmc$) и твердых растворов на основе добровольскийита; изучены полиморфные переходы и процессы «порядок – беспорядок» в системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4$; установлено, что высокотемпературные полиморфы большинства систем сульфатов щелочных металлов, в том числе минерала добровольскийита, относятся к гексагональной пр. гр. $P63/mmc$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе результаты существенно расширяют представления о высокотемпературной кристаллохимии сульфатов щелочных металлов. Выявленные в процессе работы закономерности целесообразно использовать в лекционных курсах «Минералогия» «Кристаллохимия», «Минералы как перспективные материалы» и др. для студентов Института Наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета. Результаты монокристалльного рентгеноструктурного анализа минерала беломаринаита при разных температурах (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, межатомные расстояния) включены в базу данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Личный вклад автора

Соискатель принимала участие в двух экспедициях на действующий вулкан Толбачик (пов Камчатка). Она активно участвовала не только в сборе образцов продуктов вулканических эксгаляций, но и в изучении собранных ею и другими исследователями проб, содержащих новый минерал беломаринаит. Ею проведено большое число синтезов поликристаллических образцов аналогов сульфатных минералов, выполнен рентгенофазовый анализ всех образцов, получены массивы монокристалльных рентгендифракционных данных. О.Ю. Шорец принимала участие в расшифровке кристаллической структуры нового минерала беломаринаита, участвовала в постановке

задачи для терморентгенографических измерений, их обработке и интерпретации, а также в интерпретации данных ДСК и ТГ. Она количественно обработала около 800 дифрактограмм снятых при различных температурах и построила по ним диаграммы.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 107 наименований и приложений. Работа изложена на 125 стр., включая 57 таблиц и 57 рисунков.

В первой главе приводится обзор литературы: рассматриваются фазовые диаграммы и кристаллические структуры сульфатов щелочных металлов в системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4$, а также минералов с вулкана Толбачик.

Во второй главе описываются основные методы экспериментальных исследований, в первую очередь, метод терморентгенографии, в том числе в нестандартном варианте.

В главах 3-6 даны результаты исследования нового минерального вида беломаринаита при разных температурах, а также влияния температуры на расширение, фазовые превращения и структуру синтезированных сульфатов щелочных металлов, в том числе аналогов минералов, образовавшихся на вулкане Толбачик.

Апробация

Основные результаты диссертационной работы О. Ю. Шорец достаточно полно представлены в публикациях автора. По теме диссертации опубликовано пять статей в реферируемых научных журналах из списка ВАК, четыре из которых включены в международную систему цитирования Scopus. Полученные результаты апробированы на 10 представительных Международных и Российских конференциях.

В целом, можно констатировать, что диссертация О.Ю. Шорец является очень детальным квалифицированным интересным научным исследованием и вносит свой вклад в высокотемпературную кристаллохимию сульфатов щелочных металлов, в том числе образовавшихся в результате вулканической деятельности.

Приведенные ниже вопросы и замечания не затрагивают концептуальную значимость представленной диссертации:

1. Литературный обзор не дает полного представления об изученности кристаллохимии сульфатов щелочных металлов. В нем не обсуждаются нерешенные проблемы, не объясняется необходимость постановки данной диссертационной работы.
2. В диссертации неполно охарактеризована практическая значимость работы.

3. Не понятно, почему автор описывает условия синтеза сульфатов в разделах, посвященных результатам исследования, хотя в работе есть методический раздел (глава 2).
4. Видны следы спешки при оформлении работы. Названия однотипных разделов часто не однотипны и неполно отражают их содержание (см. например, подразделы раздела 1.3), есть мелкие орфографические ошибки.

Диссертация Ольги Юрьевны Шорец на тему: ««ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭКСГАЛЯЦИОННЫХ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ - МИНЕРАЛОВ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК (П-ОВ КАМЧАТКА) 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 Ольга Юрьевна Шорец заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не обнаружены.

Член диссертационного совета

Доктор геол.- мин. наук,
профессор, профессор



Ольга Викторовна Франк-Каменецкая

10.10.2022