

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Корнякова Ильи Викторовича на тему:
«Синтез и кристаллохимия минералоподобных соединений двухвалентной меди»,
представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук
по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические
методы поисков полезных ископаемых

Диссертация посвящена актуальной теме – соединениям Cu^{2+} , электронные свойства которой обуславливают значительное минералогическое разнообразие таких соединений в природе, потенциальную возможность создания на их основе материалов с уникальными магнитными свойствами, а также их важную роль в биологических системах.

Диссертация состоит из Введения, двух объемных глав (частей) и Основных результатов, иллюстрируется 51 рисунком, 6 таблицами и 26 приложений. Список литературы содержит 520 источников. Текст диссертации без приложений занимает 143 страницы.

Цель работы (Изучение минералов меди и стереохимии катионов Cu^{2+} с использованием теоретического и экспериментального подхода) и ее задачи сформулированы как «процесс» (изучение). Такая формулировка неудачна, т.к. не показывает, какие конкретно результаты предполагалось достичь. Тем не менее, в процессе «изучения» автор достиг значимых результатов, сформулированных в виде защищаемых положений.

Научная новизна заключается в обновлении средних геометрических параметров координационных полиэдров Cu^{2+} на основе статистической обработки значительного массива кристаллохимических данных. В диссертации впервые охарактеризованы 22 новых химических соединения классов арсенатов, фосфатов, ванадатов и оксогалогенидов, в структуру которых входит Cu^{2+} .

Практическая значимость работы состоит в усовершенствовании технологии и успешном синтезе соединений меди методом химических транспортных реакций. Отдельно стоит отметить прекрасно иллюстрированный обзор природных минералов Cu^{2+} и координационной геометрии Cu^{2+} , которые можно использовать при чтении курсов лекций по минералогии, кристаллохимии и геохимии магистрантам и аспирантам геологических (минералогии, кристаллографии) и химических специальностей.

Защищаемые положения сформулированы четко и убедительно доказаны текстом диссертации, кратко резюмированы в заключительном разделе.

Первая глава посвящена обзору имеющихся сведений о стереохимии Cu^{2+} и анализу кристаллохимических особенностей ее соединений. Поскольку важным свойством Cu^{2+} является проявление эффекта Яна-Теллера, подробно рассматривается сущность этого явления. В приложении к главе также содержится наиболее полный, на момент написания диссертации, список минералов Cu^{2+} , а в самом тексте – обзор их структур. Вторая глава посвящена синтезу и характеристике кристаллических структур полученных соединений. В приложениях приведены условия синтеза, морфологические и кристаллохимические характеристики полученных соединений.

Результаты работы опубликованы в 6 статьях в журналах списка ВАК, из которых 5 входят в БД WoS и Scopus, а также докладывалась на конференциях, в том числе международных.

Диссертация производит впечатление самостоятельного, законченного произведения. Структура ее достаточно логична и последовательна. Несомненным достоинством работы является ее стройное изложение на хорошем научном языке. Стиль описания сложных физических явлений свидетельствует о глубоком понимании автором их сущности. Особо следует выделить скрупулезное рассмотрение всех возможных геометрий Cu^{2+} и цепочки их возможных взаимных переходов.

Замечания, не затрагивающие сущность проведенного исследования, сводятся к следующему:

Из работы неясно, каким методом анализировался химический состав синтезированных соединений, и анализировался ли вообще. Если анализы проводились, то на каком оборудовании и какие стандарты использовались.

Экспериментальная часть работы, в первом приближении, была ориентирована на синтез соединений, структурно сходных с весьма редкими минеральными фазами, описанными в fumarолах вулкана Толбачик, с возможностью изучения их свойств, особенно связанных с проявлениями эффекта Яна-Теллера. Однако, в рамках диссертации по специальности 1.6 было бы полезно сопоставление природных и синтезированных соединений сопроводить обоснованным прогнозом находок аналогов синтезированных фаз в каких-либо геологических обстановках.

Описание координационных полиэдров Cu^{2+} и их искажений было бы полезно предварить соответствующим рисунком.

Глава 2 начинается описанием методики синтеза и рентгеноструктурных исследований. Было бы полезно выделить эту информацию в отдельный раздел.

Открытие нескольких новых структурных типов соединений Cu^{2+} , которые, судя по всему, были получены при синтезе случайно, вызывают вопросы о том, какие именно параметры синтеза приводят к кристаллизации тех или иных структурных типов каждого соединения. Только ли химический состав шихты влияет на их формирование? Из текста работы и приложений не ясно, удалось ли с достаточной долей вероятности обозначить эти параметры. В этой связи было бы уместно показать количество экспериментов по каждому соединению, сколько из них были удачными и какова воспроизводимость удачных опытов.

Диссертацию очень бы украсили фотографии изученных монокристаллов. Их размер позволяет получить как фото на СЭМ, так и, на максимальных увеличениях, при помощи оптико-микроскопических приборов.

В разделе 2.1.3 (кристаллохимия семейства щуровскиита) описано два соединения, отличающиеся соотношением К и Си, причем в одном случае эти соотношения дробные и коэффициент при Си показан с точностью до тысячных долей, в то время как коэффициент при К – только до сотых, а фосфора и вообще до целых. Какой метод анализа химического состава минерала позволил с такой точностью рассчитывать формульные коэффициенты?

Наличие молекулярной воды в структуре $K_4Cu^{+2}Cu^{2+}Cl_8 \cdot 2H_2O$ и одновременно H_2O и (OH) в $RbCu_3(SeO_3)Cl_4(OH) \cdot 3H_2O$ было бы уместно подтвердить методами ИК-спектроскопии. Также немаловажна устойчивость полученных соединений.

В тексте присутствуют единичные опечатки. На всех рисунках структур лучше было бы приводить легенду, а не описывать в подрисуночной подписи, каким цветом обозначены какие атомы. На рис. 48 белый водород практически не видно.

Вместо слова «характеризация» с точки зрения русского языка лучше было бы употребить «характеристика».

Однако, несмотря на замечания, учитывая объем проведенных экспериментов и высокий уровень исследования, диссертация Корнякова Ильи Викторовича на тему: «Синтез и кристаллохимия минералоподобных соединений двухвалентной меди» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Корняков Илья Викторович 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, заместитель директора по научным вопросам

Южно-Уральского федерального научного центра

минералогии и геоэкологии Уральского отделения

русской академии наук.

Белогуб

Елена Витальевна

Научная специальность по защищенной диссертации:

25.00.05 – Минералогия, кристаллография

Адрес: 456317, Россия, Челябинская обл., г. Миасс,

территория Ильменский заповедник.

Контактный телефон: +7(3513)298098*202

e-mail: belogub@mineralogy.ru



23 апреля 2022 г.

Подпись Белогуб Е.В.

заверено

главой комиссии

по кандид.

Г.А. Корняков

