

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Ильи Викторовича Корнякова на тему: «**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВЫХ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ**», 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 Ильи Викторовича Корнякова «Синтез и кристаллохимия новых минералоподобных соединений двухвалентной меди», посвящена исследованию кристаллохимии кислородсодержащих минералов меди и стереохимии катионов Cu^{2+} .

Актуальность темы исследования не вызывает сомнения, так как медь является одним из самых важных промышленных металлов, характеризуется огромным минералогическим и кристаллохимическим разнообразием, а также играет большую роль в биологических системах. Многие минералы двухвалентной меди образуются при коррозии бронзовых памятников и предметов материальной культуры и, соответственно, являются основными минеральными компонентами, образующейся на них патины. Их используют в качестве пигментов при реставрации картин. Оксосоли двухвалентной меди обладают интересными магнитными свойствами. Именно на синтетическом аналоге медного минерала гербертсмитита было несколько лет назад экспериментально подтверждено существования спиновой жидкости – нового магнитного состояния вещества.

Автор выполнил большой объем работы, используя как теоретический, так и экспериментальный подходы. Соответственно, диссертация четко делится на 2 части. В первой теоретической соискатель описывает кристаллохимические особенности Cu^{2+} -центрированных координационных геометрий, как наиболее распространенных среди минералов меди (октаэдрической, тетрагонально-пирамидальной, тригонально-бипирамидальной и плоско-квадратной), так и редко встречающихся (тетраэдрической, семикоординированной, тригонально-призматической). Более полно по сравнению с предшественниками характеризует координационные переходы: *тетрагональная пирамида / тригональная бипирамида* ↔ *плоский квадрат* и *[4+2]-вытянутый октаэдр* ↔ *тригональная бипирамида*. Приводит структурный обзор основных способов полимеризации двухвалентной меди и делает вывод о неравномерном распределении координационных геометрий в минералах. Важно отметить, что несмотря на то, что кристаллохимия кислородсодержащих соединений двухвалентной меди широко исследовалась за рубежом (Burns, Hawthorne 1995, 1996; Hathaway 1984; Murphy, Hathaway 2003; Halcrow 2013), полученные И.В. Корняковым результаты несомненно имеют самостоятельное научное

значение, а собранная им статистика позволяет уточнить распределение длин связей во всех наиболее распространенных координационных геометриях двухвалентной меди (октаэдрической, тригонально-бипирамидальной, тетрагонально-пирамидальной, плоско-квадратной) и обновить значения соответствующих средних длин связей и их стандартных отклонений.

Во второй части работы приводятся результаты экспериментальных исследований, которые были сфокусированы на изучении кристаллохимии уже известных минералов и получении новых минералоподобных соединений. Автор провел синтез методами химических транспортных реакций и ассоциированного с ним твердофазного синтеза в вакууме и изучил полученные продукты методами рентгеноструктурного анализа, преимущественно монокристалльного. Кроме того, для всех полученных соединений по методу С.В. Кривовичева были рассчитаны параметры структурной сложности. В результате этой части работы были получены двадцать два новых соединения и выявлено тринадцать новых структурных типов. Впервые синтезированы и изучены пять новых соединений (и три новых структурных типа) с кластерами $\{[MCu_{12}O_8](AsO_4)_8\}$. На примере семи новых соединений изучена роль катионов щелочных металлов и галоген-ионов в ванадатных и фосфатных членов семейства аверьевита. На примере четырех новых соединений, с каркасами $\{[Cu_3O](T_5+O_4)_2\}^{2-}$ ($T = V, P, As$), оценена роль размерности полимеризации тетраэдров OCu_4 . Получены новые полиморфы диселенита меди и рубидиевого трихлорида меди, а также Rb-содержащий аналог пономаревита.

Теоретическая и практическая значимость работы И. В. Корнякова заключается в том, что изучение условий кристаллизации и кристаллических структур полученных соединений, позволило не только расширить представления о кристаллохимии двухвалентной меди, но и предсказать возможность нахождения полученных структурных типов в природе, как, например, новых минералов с кластерами $\{[MCu_{12}O_8](AsO_4)_8\}$. В процессе работы получено первое перовскитовое соединение $\varepsilon\text{-RbCuCl}_3$, кристаллическая структура которого базируется на 4H-упаковке слоев $RbCl_3$. Результаты монокристалльного рентгеноструктурного анализа синтезированных соединений меди (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, межатомные расстояния) включены или будут включены в базы структурных данных (ICSD, AMCSD). Выявленные в процессе работы кристаллохимические закономерности целесообразно использовать в лекционных курсах «Кристаллохимия», «Минералы как перспективные материалы» и др. для студентов Института Наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета. Самым ярким из имеющих прикладное значение результатов работы является полученное при изучении фазообразования ванадатных и фосфатных членов семейства аверьевита изменение первой координационной сферы катионов Cu^{2+} , и ассоциированное с ним изменение углов $Cu-O-Cu$ внутри кагомэ решетки, что, потенциально, имеет принципиальное значение для установления механизма магнитных свойств ряда синтезированных соединений: $KBr)Cu_5O_2(VO_4)_2$, $K_4Cu_{2+}Cu_{+2}Cl_8 \cdot 2H_2O$.

Основные результаты диссертационной работы И.В. Корнякова достаточно полно представлены в публикациях автора. По теме диссертации опубликовано шесть статей в реферируемых научных журналах из списка ВАК, пять из которых включены в международные системы цитирования Scopus и Web of Science. Все результаты апробированы на представительных Международных и Российских конференциях.

В целом, можно констатировать, что диссертация И.В. Корнякова является законченным научным исследованием, отличительной особенностью которого является гармоничное сочетание теоретических и экспериментальных подходов. Несомненным достоинством работы является широта и глобальность решенных диссертантом задач, сложность их выполнения и впечатляющий объем проведенных статистических и экспериментальных исследований. Достоверность всех полученных результатов и сделанных на их основе выводов не вызывает сомнения. Особо хочется отметить прекрасное представление работы, которая четко структурирована, написана хорошим русским языком, практически не содержит ни орфографических, ни стилистических ошибок и изумительно иллюстрирована.

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

1. Две из трех задач, стоявших перед соискателем, связаны с теоретической (статистической) частью его работы, результаты которой, как уже было отмечено выше, несомненно, имеют самостоятельное научное значение. Они изложены в главе 1, которая по объему (~ 40 стр.) близка к экспериментальной главе 2. Остается непонятным, почему по статистической части нет ни одного защищаемого положения?
2. Вызывает вопросы четвертое защищаемое положение. В чем его смысл и научная новизна?
Метод химических транспортных реакций давно и широко используется для кристаллизации в различных системах. Его эффективность и большой потенциал не вызывает сомнения.
3. Во введении и главе 1 автор достаточно полно обсуждает основные места формирования кислородсодержащих минералов двухвалентной меди, не забывая даже о патинообразовании на бронзовых памятниках и предметах материальной культуры, но все-таки забывает о минералах двухвалентной меди, образующихся в результате биоминерализации, среди которых наиболее широко распространен оксалат меди мулуит.

Диссертация Ильи Викторовича Корнякова на тему: «Синтез и кристаллохимия новых 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 Илья Викторович Корняков 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 нарушены.

Член диссертационного совета

Доктор геол.- мин. наук,
профессор, профессор



Ольга Викторовна Франк-Каменецкая

03.05.2022