ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Некрасовой Дианы Олеговны на тему: «Новые сульфатные неорганические соединения с переходными металлами: кристаллохимия и физические свойства», 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 – изучению новых минералов и их синтетических аналогов как вероятных материалов с уникальными свойствами, перспективно применимыми для новых технологических решений. Природные соединения, как правило, более устойчивы термодинамически, чем синтетические, поэтому именно такие соединения имеют шансы быть прототипами устойчивой синтетики с заданными свойствами. Диссертация выполнена на стыке минералогической кристаллографии и неорганической химии в рамках двустороннего соглашения между СПбГУ и университетом Лилля (Франция).

Диссертация состоит из Введения, восьми глав и Заключения, иллюстрируется 83 рисунками, 23 таблицами и 27 приложениями. Список литературы содержит 75 источников. Текст диссертации без приложений занимает 160 страниц.

Цель работы заключалась в кристаллохимической характеристике ряда сложных безводных сульфатов – аналогов редких минералов, недавно открытых в фумарольных отложениях вулкана Толбачик. Задачи исследования сводились к синтезу сульфатов, расшифровке их структур с применением порошковой и монокристальной дифрактометрии, других методов, и расчетного моделирования. Для некоторых соединений проведены исследования электрохимического и магнитного поведения.

Практическая значимость работы неочевидна. Потенциально часть синтезированных соединений может быть использована в технике, но реализация потенциала требует дополнительных экспериментов и содействия ученых смежных специальностей. Кроме того, привлечение в качестве аргументации практической применимости простых сульфатов в производстве целлюлозы, пигментов и пр. не имеет отношения к тем соединениям, которые изучала претендент.

Научная новизна работы определяется участием автора в описании нового минерального вида гликинита. Также автором усовершенствованы методы синтеза. К новым выводам привело использование электрохимических свойств сульфатов и детализация их структур.

Несомненным достоинством диссертации является использование комплекса современных аналитических методов и программных продуктов для интерпретации структур сложных безводных сульфатов, а также стремление автора обосновать работу возможным применением изученных синтезированных веществ в качестве новых функциональных материалов, использующих электрохимические и магнитные свойства. Результаты работы опубликованы в 6 статьях в журналах, входящих в БД WoS, Scopus и список ВАК, а также докладывалась на многочисленных конференциях, в том числе международных.

Основным недостатком работы является ее мозаичная структура, в которой отдельные главы слабо связаны между собой, что видно уже из оглавления. Природные минералы и синтетические соединения исследованы различными комплексами методов, сквозным из которых является только рентгеноструктурный. Из текста диссертации не ясно, почему спектры электронно-спинового резонанса, электрохимические исследования и определение теплоемкости и магнитных свойств выполнены только для отдельных объектов. При написании разных разделов автор использует разную терминологию для обозначения структурных элементов, даже в такой «родной» для нее области, как описание кристаллических структур.

Много смысловых повторов. Помимо того, что в диссертации есть специальные главы Введение и Заключение, такие же разделы предваряют и завершают все главы. Написаны эти разделы по-разному, их объем различается и несет разную смысловую нагрузку. Например, во Введении к диссертации делается попытка обосновать практическое применение результатов, однако, только в главе 4 появляется раздел, посвященный устройству аккумуляторов и батарей и достаточно запутанного объяснения, каким образом безводные сульфаты могут быть в них использованы. Уместнее эту информацию было бы изложить в сжатом виде в начале диссертации с акцентом на том, что в диссертации электрохимические реакции были рассмотрены для возможного аналога уже исследованного соединения $Na_2Fe(SO_4)$ со ссылкой на работы Single et al., 2015 и Ri et al., 2018. Сущность метода BVEL описана не в Методике, а в главах 4 и 5, причем в главе 5 более подробно.

В обосновании актуальности работы выдвигается тезис о том, что природные минералы могут служить прототипами устойчивых синтетических фаз. Выбор в качестве прототипа синтетики сульфатной минерализации вулкана Толбачик критикуем, т.к. безводные природные сульфаты щелочных и переходных металлов неустойчивы в условиях атмосферы, о чем и сама автор пишет в главе 2.

Методическая часть (глаа 2), с одной стороны, изложена достаточно подробно, с другой – не содержит важных сведений о количестве проведенных экспериментов, сходимости и воспроизводимости их результатов.

В главе 2 следовало бы указать лаборатории, в которых выполнялись анализы, более подробно объяснить пробоподготовку для измерения магнитных свойств и теплоемкости, получения ИК-спектров. Не совсем ясно, что за углерод-sp имелся в виду: аморфный или неупорядоченный графит. В тексте присутствуют тавтологии: 1М раствор – это одномолярный раствор и есть, пояснение здесь не нужно. Автор ошибочно полагает, что «пики» цинка и меди нельзя разделить на энергодисперсионном спектре – они разделяются (Kα1, Kβ1, Lα1, Lβ1, кэВ) для Cu 8.05, 8.91, 0.93, 0.95, для Zn 8.64, 9.57, 1.01, 1.03, соответственно. Выбор металлических цинка и меди в качестве эталонов для WDA анализа сульфатов (кислородных соединений) неудачен. Помимо того, что эти металлы достаточно быстро окисляются, играет роль эффект матрицы. Для какой цели использован металлический молибден – неясно. Список эталонов, которые использовались для анализа EDS, WDS, не соответствует катионному составу синтезированных веществ. Какие стандарты были взяты для определения Na, Ca, K, Rb, Cs?

Судя по тексту, попытка синтеза из газов, предпринятая для воспроизведения минералообразующей системы фумарол, не увенчалась успехом, в результате чего был сделан выбор в пользу твердофазных реакций и синтезу из водных растворов. В методической главе рассмотрен синтез сульфатов различными методами. Следовало бы либо обсудить достоинства и недостатки методов и конечный выбор тех, которые применены в работе, либо ограничиться описанием использованных методов. Вызывают недоумение ссылки 2019, 2021 г.г. на работы, в которых указывается, что безводные сульфаты нестабильны на воздухе и термически. Это общеизвестные факты, а не открытия последних пяти лет.

Термогравиметрический анализ описан весьма многословно, однако спорные моменты не пояснены. Так, возникновение новых фаз при нагреве исходных смесей, и в описании методики, и в частных главах автор подтвердила терморентгеноструктурным исследованием и исследованиями при помощи дериватографии. Однако, экзотермические эффекты, часто соответствующие образованию новых фаз, на приведенных графиках ДТА (рис. 1) отсутствуют. Эти моменты требуют пояснения, тем более, что в последующих главах кристаллизация новых фаз интерпретируется как эндотермическими, так и экзотермическими эффектами. В главе 4 экзотермический эффект, зафиксированный при охлаждении вещества, автор связала с рекристаллизацией, а в главе 6 с перекристаллизацией увязан эндотермический эффект. Автор описывает процесс

дегидратации при низкой температуре и из этого делает вывод о легкой гидратации вещества, хотя причинно-следственная связь в данном случае может быть неочевидной. При интерпретации термограмм, приведенных в главе 2 и иллюстрированных рис. 1, какие семь молекул воды и какого соединения (сульфата кобальта или цезия?) имеются в виду? Каким образом ДТА и ТГА можно проводить при фиксированной температуре 550 градусов? Это опечатка?

Глава 3, посвященная гликиниту, практически копирует опубликованную статью и плохо связана с другими главами.

Глава 4, синтез $Na_2Cu(SO_4)_2$. Методика синтеза изложена неудачно. Автор указывает, что монокристаллы выращены путем «медленного охлаждения расплава по аналогии с образованием саранчинаита в результате высокотемпературных эксгаляционных процессов» (стр. 211) в фумаролах. Но ведущим процессом минералообразования в фумаролах является кристаллизация из газов. На следующей странице указано, что порошок $Na_2Cu(SO_4)_2$ синтезирован методом соосаждения из водного раствора с последующей дегидратацией двойного сульфата. Логичнее было бы описать сначала получение искомого соединения в виде порошка, а затем, с обоснованием цели получения монокристалла, показать синтез из расплава. Не вполне ясно, как гидратация исходных веществ для опыта могла быть причиной образования примеси сульфата натрия в продуктах синтеза. Автор сначала пишет, что на дифрактограммах синтезированных продуктов присутствовали неидентифицированне пики примесей, а в следующих фразах – что примесь представлена Na_2SO_4. На каком основании сделан этот вывод? Кривые ДТА на рис. 9 следовало бы сопроводить данными терморентгеноструктурного исследования. Окраска соединения $Na_2Cu(SO_4)_2$ обязана не спектру отражения (стр. 40, первый абзац снизу, первая строка), а спектру пропускания. Автор весьма подробно описала прибор для изучения нелинейно-оптической активности вещества, но с базовыми понятиями в тексте путаница. В описании результатов электрохимического эксперимента с $Na_2Cu(SO_4)_2$ не указано, какое соединение использовано в качестве электролита. Неясно также, почему метод BVEL, результаты применения которого показывают отсутствие взаимосвязанных путей миграции натрия в структуре, не применили до того, как проводить электрохимические эксперименты.

Глава 5. Стр. 51. Выражение «кристалл неправильной формы» не конкретно. Описание термического поведения смеси исходных веществ при синтезе содержит много предположений, а в некоторых случаях вообще неясно, что автор имела в виду. На стр. 52, второй абзац сверху – что подразумевается под фразой «не наблюдалось массы 48»? На рис. 22 повторяется обозначение NaZn. Раздел 5.11 (Обсуждение) демонстрирует не обсуждение результатов, а декларацию намерений о дальнейшем изучении сульфатов рассмотренной в главе системы.

Глава 6. Введение к главе акцентировано на магнитных свойствах сульфатов, в то время как сама глава содержит описание синтеза и характеристике структур. При описании результатов монокристальной дифрактометрии хотелось бы более подробного объяснения, на чем основано использование матрицы двойникования (-1 0 -1) (0 -1 0) (0 0 1), что это обозначает и какие вообще двойники характерны для изученных соединений? Описание структур сумбурно, многословно. Только благодаря иллюстрациям удается понять, что же именно имеется в виду. Словосочетание «отражения были повторно проинтегрированы», по-видимому, соответствуют повторной индексации отражений. В начале раздела 6.4. (синтез поликристаллических образцов) автор почему-то возвращается к описанию структуры с анализом расстояний между структурными единицами. В разделе 6.6. вдруг неожиданно возникает мысль о том, что термическое поведение синтетического $Na_2Cu_3O(SO_4)_3$ может что-то сказать об образовании подобного соединения из вулканических газов. Никакого обсуждения этой мысли в главе нет. В параграфе, комментирующем данные терморентгенографических исследований, указана кристаллографическая ось *α11*. На графике изменения параметров рис. 45 такой оси нет.

Желательно было бы согласовать между собой данные текста, рис.. 45 и таблицы 1 на стр.87. Неясно, зачем использовалась ИК-спектроскопия. Причина внедрения в середину главы 6 пояснений физического смысла явления магнетизма неясны. Этот раздел в сокращенном виде был бы уместен во Введении, или в обсуждении. В описании ориентировки векторов магнитного момента электронов (спинов) в структуре $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ при низких температурах автор пишет, что четыре спина ориентированы вверх, а два – вниз. А каким направлениям решетки соответствуют верх и них в рассматриваемом случае? Были ли проведены измерения магнитных свойств синтезированных веществ или автор ограничилась расчетами?

Глава 7. Как и во всех предыдущих главах, повторяются ведение и фрагменты сведений, касающихся методики. В заключении к главе указано, что «Образование той или иной фазы контролируется термодинамическими состояниями и фазовыми диаграммами». Однако, что подразумевается под «термодинамическим состоянием» не ясно, ни одна фазовая диаграмма в работе не приведена. Цель проведения трудоемких экспериментов так и осталась неочевидной.

Глава 8. Во введении к главе «показаны результаты синтеза структурной характеризации…». Смысл фразы ускользает, как впрочем и смысл обсуждения безводных сульфатов меди в фумаролах, в то время как следовало бы акцентировать внимание на сульфатах рубидия. Раздел 8.2, посвященный геохимии рубидия в вулканических обстановках избыточен – в диссертации больше нигде не используются и не обсуждаются данные о распространенности элементов в различных геологических обстановках. Более того, содержания Rb ~13 ppm ничтожны. Объяснение, как при таких содержаниях достигаются условия для формирования собственных минералов заслуживает особого рассмотрения и термодинамического моделирования. Обсуждение геохимии вулканитов, изотопных исследований и геодинамической позиции центров вулканизма в зоне субдукции Камчатки не имеет отношения к цели работы. Положительная корреляция Rb-K характерна не только для вулканитов Курило-Камчатского региона, но и вообще для магматических пород природного происхождения. В тексте много некорректных геологических терминов. В целом, «геохимический» раздел ничего не добавляет к диссертации. Утверждение о «сотнях» новых минералов из фумарол Толбачика явно завышено, в 2018 г. их было 123 (Pekov et al., 2018).

В разделе 8.5 только лишь на основании того, что авторам не удалось синтезировать интересующие минеральные фазы из газов, делаются выводы о том, что в природе они образовались из расплавов. Это утверждение не доказывается и не обосновывается полученными результатами. Легкость или сложность синтеза никоим образом не может быть перенесена на природные системы без дополнительных исследований. Автору следовало бы ограничиться обсуждением достоинств и недостатков различных методов синтеза сульфатов, т.к. для этого имеется и наработанный материал и хорошее владение литературой. В структуре главы присутствуют разделы 8.5 «Дискуссия и заключительные выводы» и отдельно 8.6 «Заключение». Цель такого дробления неясна.

Стиль изложения в русском варианте диссертации носит черты дословного перевода с английского языка. Это привело к стилистическим огрехам в целом, несогласованию падежей в ссылках на рисунки и таблицы, неоднозначности некоторых словосочетаний и сумбурности пояснений к результатам исследования электрохимических и магнитных свойств. Некоторые таблицы в русском варианте текста содержат как русские, так и английские слова. Например, нельзя получить «чистые поликристаллические образцы путем уточнения кристаллических структур». Стилистически неверно использовать слово «синтез» во множественном числе, в контексте раздела более подходящий вариант - «опыты». Английскому characterization соответствует русское «характеристика», а не «характеризация». Автор использует неожиданную величину концентрации «ч./млн». Как в англоязычной литературе, так и русскоязычных источниках эта величина обозначается ppm, в русскоязычной среде также

применяется обозначение г/т (грамм на тонну). Для обозначения полиэдров в одной из глав применяются термины «гексамер», «тетрадодекамер» и т.п., очень редко употребляемые в литературе, посвященной кристаллическим структурам.

Однако, несмотря на многочисленные замечания, учитывая значительное количество проведенных экспериментов, можно считать, что диссертация Некрасовой Дианы Олеговны на тему: «Новые сульфатные неорганические соединения с переходными металлами: кристаллохимия и физические свойства» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Некрасова Диана Олеговна 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 российской 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
заверяю
главный специалист
по кадрам Коротковa Г.Н