ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Борисова Артема Сергеевича на тему: «Кристаллохимия и свойства фумарольных сульфатных минералов и их синтетических аналогов», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Кандидатская диссертация Артема Сергеевича Борисова представляет собой цельное, глубокое и, безусловно, очень интересное исследование особенностей строения, сравнительной кристаллохимии и свойств целого ряда природных и синтетических сульфатов - соединений с широким разнообразием структурных построек. В работе четко обозначена цель и задачи исследований, связанные с изучением кристаллических структур и свойств сульфатов фумарольного генезиса и их синтетических аналогов. Для выполнения поставленных задач использован комплекс разнообразных методов, включая порошковую и монокристальную рентгенографию, колебательную спектроскопию, электронно-зондовый микроанализ и др. Полученные новые интереснейшие результаты по гидратации и дегидратации сульфатов эксгаляционного происхождения вносят несомненный вклад в изучение эволюции минералообразования в фумарольных системах. В рамках проведенных исследований выявлены представители новых структурных типов среди синтетических аналогов белоусовита с различными щелочными катионами и атомами галогенов и среди безводных каркасных сульфатов меди и щелочных металлов. Выполненные в рамках диссертационной работы теоретические расчеты для предсказания свойств миграции ионов щелочных металлов в каркасных структурах позволили определить структурный тип, наиболее перспективный среди изученных минералов для использования в качестве материала для электрохимических приложений.

Диссертационная работа А.С. Борисова производит прекрасное впечатление. Автором выполнен большой объем работ по получению и детальной характеризации объектов исследования, полученные результаты четко систематизированы. Сделанные выводы и теоретические заключения логичны и обоснованы. Приведенные ниже замечания и комментарии к работе могут рассматриваться скорее как пожелания.

1. Стр. 13. Автор пишет: «В настоящей работе детально исследован характер водородных взаимодействий, в дополнение к чему уточнена истинная химическая формула каинита $KMg(SO_4)Cl\cdot 2.75H_2O$ (Borisov *et al.*, 2022*a*).» Однако приведенная формула не отличается от формулы этого минерала в работе (Robinson *et al.*, 1972).

2. Не совсем понятно, с какой целью переуточнялась структура эвхлорина и были ли выявлены какие-либо отличия от результатов предыдущего уточнения.

3. Автором впервые локализованы атомы водорода в структуре каинита. Так как система водородных связей в структуре этого минерала довольно сложная и имеет важное значение, было бы полезно добавить расчет баланса валентных усилий с учетом водородных связей. Они добавлены в графическую схему, однако значительно удобнее было бы видеть таблицу с суммой валентных усилий без учета водородных связей и с их учетом.

33-06-1141 от 28.10.2022г

4. В разделе, посвященном новым соединениям, структурно родственным белоусовиту, утверждается, что полученные белоусовитоподобные соединения изоструктурны. В то же время указано, что наибольшие различия проявляются в координационных окружениях одновалентных катионов, а также в геометрии слоев в структурах. Можно ли в таком случае говорить об изоструктурности? Для соединения $CsZn(SO_4)I$ искажение слоя очень существенное по сравнению со структурой $KZn(SO_4)Cl$, выступающего в роли архетипа для данного семейства соединений, координация одновалентных катионов также существенно отличается.

5. Для соединений с Cl и Br – откуда взяты параметры для расчета баланса валентных усилий?

6. При описании кристаллической структуры сульфата со смешанно-заселенной позицией щелочных металлов $K(Na,K)Na_2[Cu_2(SO_4)_4]$ утверждается, что результаты расчета валентных усилий для атома K1 дали результат чуть выше номинального валентного усилия, равного единице, что указывает на сильную химическую связь и, следовательно, локализацию. К сожалению, сами значения сумм валентных усилий не приводятся, однако в локализации катиона K не приходится сомневаться при нормальных значениях тепловых параметров и межатомных расстояний (в приложении хотелось бы видеть координаты атомов, таблицу межатомных расстояний и расчет баланса валентных усилий).

7. Не очень понятны критерии выделения типов полиэдров меди (4+1+1) и [(4+1)+1]. Для соединения $KNaCu(SO_4)_2$ приведена конфигурация [(4+1)+1], для изоструктурных $RbNaCu(SO_4)_2$ и $RbKCu(SO4)_2$ приведена конфигурация (4+1+1). Этот же вопрос относится и к другим полиэдрам меди, где атомы кислорода двух удлиненных связей Cu-O не образуют угол O-Cu-O ~180°. Так, например, в соединении $Rb_2Cu(SO_4)_2$ две удлиненные связи Cu-O существенно различаются, угол O-Cu-O явно существенно отличается от 180°, однако конфигурация полиэдра меди дана как (4+1+1).

8. При описании кристаллической структуры $K_2Cu_3(SO_4)_4$ автор пишет, что суммы валентных усилий для обоих атомов K немного выше номинального значения в 1 *в.е.* (1.08 и 1.01 *в.е.* для K1 и K2, соответственно), что может указывать на сильную химическую связь, и, следовательно, на их «крепкую» локализацию в структуре. Однако отличие от 1 тут крайне незначительно. В то же время в Таблице S27 для катиона Cs значение суммы валентных усилий 1.28, что, в общем, требует некоторых комментариев, отсутствующих в работе.

Следует еще раз подчеркнуть, что приведенные выше замечания ни в коей степени не умаляют значимости проведенных исследований, высокого качества полученных результатов и важности сделанных теоретических заключений. Изложенный в диссертации материал имеет как фундаментальную, так и прикладную значимость.

Диссертация Борисова Артема Сергеевича на тему: «Кристаллохимия и свойства фумарольных сульфатных минералов 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 Борисов Артем Сергеевич 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 Зубкова Н.В.

Подпись Зубковой Н.В заверяю
Зав. канцелярией геологического ф-та
М.Г. Вебер

02.09.2022