

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Волкова Анатолия Сергеевича на тему:
«Влияние минерализаторов на гидротермальный синтез
кислородосодержащих соединений двух- и трехвалентных металлов»
по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография»

Гидротермальный синтез новых кристаллических фаз является методом, который непрерывно расширяет наши представления о кристаллических структурах. Это возможно благодаря двум важным особенностям метода. С одной стороны, скорость кристаллизации при повышенных температурах достаточна для получения кристаллических структур. С другой стороны, гидротермальный эксперимент позволяет создать высокие концентрации компонентов в растворе, превышающие равновесные соотношения на порядки величин. Сочетание значимых скоростей роста и кинетических факторов позволяет получать большое разнообразие кристаллических фаз, зачастую метастабильных, которые невозможно синтезировать другими методами. Такие фазы зачастую обладают полезными свойствами для техники и, кроме того, обогащают наши представления о кристаллографии.

Соответственно, использование минерализаторов, хорошо растворимых соединений, которые вводятся в систему для увеличения растворимости, образования комплексных соединений, корректировки окислительно-восстановительных условий и кислотности, во многом определяет характер процесса и позволяет управлять ростом кристаллов. Исследование влияния минерализаторов на синтез в многокомпонентных системах является актуальной междисциплинарной задачей в области минералогии, геохимии, кристаллографии, химии неорганических материалов и физики твердого тела. Таким образом, выбранная тема «Влияние минерализаторов на гидротермальный синтез

кислородосодержащих соединений двух- и трехвалентных металлов» является актуальной.

Основная цель работы Волкова А.С. заключается в выявлении влияния минерализаторов на кристаллогенезис в многокомпонентных гидротермальных системах с двух- и трехвалентными металлами для оптимизации синтеза новых функциональных материалов и оценки генетической связи с их природными структурными аналогами. Для достижения этой цели он последовательно проводил экспериментальные исследования с использованием различных анионов: силикатов и германатов, боратов, фосфатов, иодатов. Проведено огромное количество экспериментов с различными минерализаторами для каждой системы. Необходимо отметить, что для оптимизации подбора минерализаторов использовались сведения о геохимических ассоциациях для каждого элемента. Этот подход позволил уменьшить перебор веществ, используя ассоциации элементов, встречающиеся в природных условиях.

Использование минерализаторов и установленных закономерностей кристаллогенезиса обеспечили успешный синтез свыше 60 кристаллических силикатов, силикато-германатов, боратов, фосфатов, ванадатов и йодатов, среди которых 40 новых соединений, в том числе 16 аналогов минералов. Некоторые из них являются перспективными материалами с нелинейно-оптическими (йодаты Bi, Ba, Tb; бораты Ce, Gd), ионопроводящими (силикат Na-Tb, фосфат Na-Ni, борофосфат Li-Al) и магнитными (фосфаты Mn, Ni, ванадаты Mn) свойствами. Такие результаты позволяют заключить, что степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность является высокой и соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Высокий уровень результатов отразился в списке публикаций по теме диссертации А.С. Волкова. Он является соавтором 20 статей в журналах, индексируемых международными базами данных, в том числе 8 в изданиях, входящих в высший квартиль. Такие публикации показывают новизну

научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Структура диссертации не вполне традиционна: текст работы состоит из введения, двух глав, общих выводов, заключения и списка литературы. Во введении сформулированы цель и задачи работы, обоснована актуальность темы и новизна полученных результатов. В главе 1 «Литературный обзор» даны общие сведения о химии, геохимии и минералогии изучаемых соединений. Рассмотрены особенности гидротермального синтеза и генезиса минералов классов силикатов и боратов, йодатов и фосфатов.

Глава 2 содержит основное содержание работы. В ней последовательно приведено описание используемого оборудования, методики и условий гидротермального синтеза, результатов экспериментов по каждой системе и обсуждение результатов. В разделе «Основные результаты и выводы» сформулированы основные достижения работы, которые шире, чем выносимые защищаемые положения. В разделе «Заключение» кратко сформулированы основные выявленные закономерности кристаллогенеза. Список литературы содержит 131 источник, включая статьи, в которых соискатель является соавтором. Необходимо отметить, что принятый автором стиль ссылки на источники по порядку цитирования и обозначения в тексте ссылки только номером библиографической ссылки допустим, но крайне неудобен читателю. В дальнейшем рекомендуется использовать ссылку, включающую имена авторов и год.

Работа написана хорошим научным языком, содержит много уместных иллюстраций. Приведены авторские фотографии полученных кристаллов, изображения структур со ссылками на статьи.

К работе имеется ряд замечаний:

1. В работе указывается, что минерализаторы добавляются для корректировки Eh и pH, есть упоминание об измерении pH до и после опыта, но не описана методика определения. Но в работе не обсуждается pH растворов, за исключением боратной системы. Однако и здесь присутствует

неопределенность: с одной стороны заявляется, что минерализаторы подбирались для задания значений 7-8 (стр. 42), а в обсуждении указан диапазон 6-7 (стр 44).

2. Во многих экспериментах компоненты минерализаторов входят в структуру полученных фаз. Можно ли в данном случае называть такой элемент минерализатором? Представляется, что необходимо более четко проводить разделение компонентов в экспериментальных системах. Необходимо какое-то пояснение различия минерализаторов и основных компонентов системы.

3. Среди задач работы заявлено установление корреляции между типом минерализатора, составом, структурой и свойствами синтезированных соединений в силикатных, боратных, фосфатных и йодатных системах. Корреляционная зависимость представляет собой статистическую взаимосвязь двух или более случайных величин и предполагает математическую обработку результатов. Такой математической обработки в работе нет, взаимосвязь выявляется только на качественном уровне. Таким образом, эта задача в работе не решена.

4. В работе есть данные по кристаллическим структурам различных лантанидов, но не проведено сравнительного анализа зависимости полученных кристаллических структур и свойств элементов. Было бы важно провести такое исследование для элементов с разным ионным радиусом, а также скандия. В представленной работе такое исследование проведено лишь частично.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в

Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Волков Анатолий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

Официальный оппонент:

доктор геолого-минералогических наук,
профессор кафедры геохимии геологического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

Бычков Андрей Юрьевич

15 ноября 2018 года

Контактные данные:

тел.: 7(495)9391239, e-mail: andrewbychkov@rambler.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, 1 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» геологический факультет

Тел. (495) 939-10-00; info@rector.msu.ru; www.msu.ru

Подпись Быčkoвa А.Ю. заверяю

Зав. канцелярией



М.Г.Вебер

подпись, печать