

**ЗАКЛЮЧЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.067.02 НА
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ
ИМ. В. С. СОБОЛЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ НАУК**

Аттестационное дело _____

Решение диссертационного совета от 2 декабря 2020 г. № 02/6.

О присуждении **Кузнецову Артему Борисовичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Диссертация **«Кристаллизация, структурные особенности и оптические свойства новых редкоземельных боратов»** по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография», принята к защите 24 сентября 2020 г., протокол № 02/5 диссертационным советом Д 003.067.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3) приказ № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель **Кузнецов Артем Борисович**, 1991 года рождения, В 2017 году с отличием окончил магистратуру геолого-геофизического Новосибирского государственного университета по направлению «геология» со специализацией «геохимия». В 2020 году окончил очную аспирантуру при ФГБУН Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

Диссертация выполнена в ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Научный руководитель – кандидат геолого-минералогических наук **Кох Константин Александрович** работает в лаборатории роста кристаллов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук в должности старшего научного сотрудника.

Официальные оппоненты: 1) **Якубович Ольга Всеволодовна**, ведущий научный сотрудник кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» (г. Москва), – доктора геолого-минералогических наук; 2) **Корольков Илья Викторович**, научный сотрудник лаборатории кристаллохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), кандидат химических наук **дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук, (г. Черноголовка), в своем положительном заключении, подписанном **Чареевым Дмитрием Александровичем**, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником и **Сетковой Татьяной Викторовной**, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником, указала, что представленная диссертационная работа является весьма актуальным, имеющим генетическое значение и практическую значимость, исследованием и отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант А.Б. Кузнецов заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Соискатель А.Б. Кузнецов имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации - 17, из них 8 статей опубликованы в рецензируемых научных изданиях:

1. Kokh, A. E., **Kuznetsov, A. B.**, Pestryakov, E. V., Maillard, A., Maillard, R., Jobard, C., Kononova, N. G., Shevchenko, V. S., Kragzhda, A. A., Uralbekov, B., Kokh, K. A., Growth of the complex borates $Y_xR_ySc_{2+z}(BO_3)_4$ ($R = Nd, Pr, x + y + z = 2$) with huntite structure. Crystal Research and Technology (2017), 52, (8).
2. **Kuznetsov A.B.**, Ezhov D.M., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Rashchenko S.V., Pestryakov E.V., Svetlichnyi V.A., Lapin I.N., Kokh A.E., Flux growth and optical properties of $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$ nonlinear crystal, Materials Research Bulletin, 107 (2018) 333-338.
3. **Kuznetsov A.B.**, Ezhov D.M., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Uralbekov B., Bolatov A., Svetlichnyi V.A., Lapin I.N., Simonova E.A., Kokh A.E., Nonlinear optical crystals $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ ($R = Nd, Yb$), growth and properties, Journal of Crystal Growth, 519 (2019) 54-59.
4. Uralbekov B., Shevchenko V., **Kuznetsov A.**, Kokh A., Kononova N., Bolatov A., Kokh K. Novel compounds in the $MMeR(BO_3)_2$ borate family ($M =$ alkali metal, $Me =$ alkaline earth metal, $R =$ rare-earth element): Syntheses, crystal structures and luminescent properties, Journal of Luminescence, (2019), 116712
5. **Kuznetsov, A. B.**; Kokh, K. A.; Kononova, N. G.; Shevchenko, V. S.; Rashchenko, S. V.; Uralbekov, B.; Svetlichnyi, V. A.; Simonova, E. A.; Kokh, A. E., Growth and Crystal Structure of $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ Borate and Its Tb^{3+} Doped Green-Emitting Phosphor. Journal of Luminescence 2020, 217, 116755.
6. **Kuznetsov A.B.**, Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kaneva E.V., Uralbekov B., Svetlichnyi V.A., Kokh A.E., Synthesis and growth of new rare earth borates $KCaR(BO_3)_2$ ($R = La, Pr$ and Nd), Journal of Solid State Chemistry, (2020), 282, 121091.
7. **Kuznetsov A.**, Kokh A., Kononova N., Shevchenko V., Uralbekov B., Ezhov D., Svetlichnyi V., Goreiavcheva A., Kokh K., New scandium borates $R_xLa_ySc_z(BO_3)_4$ ($x+y+z=4, R=Sm, Tb$): Synthesis, growth, structure and optical properties, Materials Research Bulletin, (2020), 126, 110850.
8. **Kuznetsov A.B.**, Kokh K. A. , Kononova N. G., Shevchenko V. S., Rashchenko S. V., Ezhov D. M., Jamous A. Y., Bolatov A., Uralbekov B., Svetlichnyi V. A. and Kokh

На диссертацию и автореферат поступило 14 отзывов (все положительные) от: 1) к.г.-м.н. Пискунова Наталья Николаевна, старший научный сотрудник ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 2) д.ф.-м.н. Надолинный Владимир Акимович, главный научный сотрудник ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 3) д.ф.-м.н., профессор Борисов Станислав Васильевич, главный научный сотрудник ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 4) к.х.н. Николаев Руслан Евгенивич, старший научный сотрудник ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 5) к.х.н. Шлегель Владимир Николаевич, заведующий лабораторией ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 6) к.х.н., профессор Надилов Рашид Казимович, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 7) к.х.н. Кузнецов Сергей Викторович, ведущий научный сотрудник ФГБУН федеральный исследовательский центр «институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН», 8) д.х.н., профессор Федоров Павел Павлович, главный научный сотрудник ФГБУН федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН», 9) д.х.н. Мальцев Виктор Викторович, заведующий лабораторией кристаллографии и роста кристаллов кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 10) д.г.-м.н. Жимулев Егор Игоревич, старший научный сотрудник института геологии и минералогии СО РАН, 11) д.х.н., Профессор Кузмичева Галина Михайловна, Физико-технологический институт Российского технологического университета. 12) д.х.н. Бубнова Римма Сергеевна, главный научный сотрудник ФГБУН Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 13) д.х.н. Завражнов Александр Юрьевич, профессор ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, 14) д.г.-м.н. профессор Никитина Лариса Петровна, главный научный сотрудник института геологии и геохронологии докембрия РАН.

В отзывах отмечено, что работа производит весьма благоприятное впечатление. Все основные результаты отражены в четко сформулированных защищаемых положениях. Автор использовал комплекс методов для изучения фазовых равновесий в исследуемых системах, что подтверждает достоверность полученных результатов, которые имеют как научную, так и практическую значимость. К несомненному достоинству работы можно отнести ее междисциплинарность. Результаты, полученные Кузнецовым А.Б. являются совершенно новыми и представляют большой интерес для специалистов, занимающихся ростом и исследованием кристаллов боратов.

Основные замечания и предложения по автореферату и диссертации касаются следующего:

1. Из отзыва Кузмичевой Г.М.

Необходимо обратить внимание на терминологию:

«Для соединения $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ открыто существование низкотемпературной

модификации с пространственной группой $C2/c$, разработаны методики синтеза и выращивания кристаллов соединений группы $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$. $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$ — фазы или внутренние твердые растворы (можно просто твердые растворы), а не соединения. Отсюда (см. замечания ниже) может быть некорректная интерпретация их с точки зрения полиморфизма.

«Известно о существовании как минимум 6 полиморфных модификаций» (стр. 47). Чтобы доказать, что это именно полиморфные модификации, надо знать реальный состав фаз: полиморфы должны иметь одинаковые или очень близкие составы. Такого доказательства нет в диссертации. То, что описано в диссертации, это изменение симметрии с изменением состава твердого раствора замещения.

«Возможно, фазовые переходы для $RSc_3(BO_3)_4$ ($R = La-Nd$) могут быть связаны с несовершенством состава, т.е. с частичным замещением скандия или другого элемента в этой позиции редкоземельным элементом» (стр. 48). Без комментариев.

«Кристаллы $RSc_3(BO_3)_4$, допированные La и Y , .. Кристаллы, допированные лантаном, имеют состав $Sm_{0,33}La_{0,69}Sc_{2,98}(BO_3)_4$ » (стр. 74). Во-первых, в данном случае это не допирование, а образование твердых растворов (есть существенная разница между этими двумя понятиями). А, во-вторых, структурные эффекты при допировании и образовании твердых растворов разные.

Согласно приведенному составу по $Sm_{0,33}La_{0,69}Sc_{2,98}(BO_3)_4$, в позиции Sc должен находиться ион редкоземельного металла. Какого? В тексте диссертации это не обсуждается. Судя по всему, это состав шихты, а не реальный состав. А какой реальный состав? Этот вопрос относится ко всем твердым растворам семейства хантита. В литературном обзоре диссертант описал только два твердых раствора скандоборатов семейства хантита с Lu и La , Y и La . Остался непонятным такой выбор систем, так как известно очень большое число работ с разными сочетаниями редкоземельных ионов, их синтез и структурные исследования, в том числе, и с распределением катионов по позициям структуры.

В табл. 8 даны составы твердых растворов $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$ с $x=0.78, 0.80, 0.83, 0.86, 0.85$ (пр. гр. $C2/c$) и с $x=1.04, 1.05$ (пр. гр. $P321$) (вероятно, это составы шихты), в табл. 2 (ПРИЛОЖЕНИЕ), приведены результаты структурных исследований с $x=0.78$. Какая точность определения исходных составов, и как они соотносятся с реальными составами? Желательно прокомментировать состав $Sm_{0,78}Sc_{3,22}(BO_3)_4$ (табл. 8) и уточненный состав этого же образца, приведенный в табл. 2 (ПРИЛОЖЕНИЕ).

«Интенсивность ГВГ от интенсивности накачки для фракций 50-100 мкм кристаллов $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$ и KDP показаны на Рис.48а. Полученные данные подтверждают, что все полученные кристаллы имеют коэффициент нелинейности, выше, чем KDP» (стр. 81-82).: О какой нелинейности кристалла $Sm_{0,78}Sc_{3,22}(BO_3)_4$ идет речь? Какую гармонику изучал диссертант? В табл. 1 (ПРИЛОЖЕНИЕ) и в тексте для этого кристалла пр. гр. $C2/c$, а в табл. 2 (ПРИЛОЖЕНИЕ) уже пр. гр. Cc .

2. Из отзыва Николаева Р.Е.

На странице 8 автор пишет: « По имеющимся данным соединения с формулой $RSc_3(BO_3)_4$ существует только для $R=La-Tb$. Таким образом, известно о

существовании как минимум 5 полиморфных модификаций,». Из контекста автореферата не ясно о каких именно полиморфных модификациях идет речь?

3. Из отзыва Бубновой Р.С.

При каких значениях x существуют моноклинные твердые растворы $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$, является ли данная фаза стабильной / метастабильной, неясно при какой температуре происходит моноклинно-тригональный переход, хотя на с. 15 и говорится, что «определен диапазон температур, где она устойчива». То, что она появляется в зависимости от метода синтеза, скорее свидетельствует о ее метастабильном характере. В каком структурном типе кристаллизуется моноклинный полиморф? Какой полиморф показывает высокие значения коэффициентов нелинейной активности, моноклинный полиморф — центросимметричный (пр. гр. $C2/c$).

4. Из отзыва Надолинного В.А.

В выводе 3 в последнем предложении говорится, что проведено сравнение генерационных характеристик для кристаллов $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, с кристаллами KDP, но никакого сравнения характеристик не проведено. Никак не комментируется ни диапазон длин волн генерации, ни монохроматичность, ни мощность излучения. Кроме того, для кристаллов с формулой $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ по тексту автореферата под R подразумеваются структуры где $R = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Yb}$. Поэтому непонятно какие генерационные характеристики имеют эти кристаллы.

5. Из отзыва Мальцева В.В.

На рисунке 5 приведены сравнительные интенсивности генерации второй гармоники в зависимости от мощности накачки, однако в тексте реферата утверждается, что эта зависимость связана с размером фракции. Этот момент также требует уточнения.

В разделе, посвященном соединению $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, показана возможность допирования путем частичной замены Sc на Tb. Возможно ли существование этой структуры при полной замене Sc на Tb или другие РЗЭ?

6. Из отзыва Надирова Р.К.

Автору желательно было бы уделить внимание прикладным аспектам использования полученных в диссертации научных результатов, а также полученных новых соединений.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что Якубович Ольга Всеволодовна и Корольков Илья Викторович являются высоко квалифицированными специалистами в области кристаллографии, минералогии, кристаллохимии, рентгеноструктурного и физико-химического анализов. Оппоненты имеют многочисленные публикации в соответствующей данной диссертационной работе в сфере исследования и способны объективно оценить данную работу.

Выбор ведущей организации обосновывается тем, что направление ее научно-исследовательской деятельности полностью соответствует тематике диссертации, а специалисты могут объективно и аргументировано оценить научную и практическую значимость диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных

соискателем исследований:

1) **предложена** новая научная идея управления пересыщением путем повышения температуры в процессе выращивания кристаллов из испаряющегося растворителя, 2) **разработана** оригинальная методика синтеза люминофоров с матрицей на основе $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$, заключающаяся в прессовании порошков стехиометрического состава и последующем отжиге при 800°C , 3) **доказано**, что соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ и $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ имеют инконгруэнтный тип плавления, 4) **показано** существование низкотемпературной модификации с пространственной группой $C2/c$ для соединения $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$, 5) **разработана** методика синтеза и выращивания кристаллов соединений группы $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$, 6) **определены** структурные данные новых боратов $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ и $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$, которые были добавлены в международную базу ICSD, 7) **выявлено** сходство спектроскопических характеристик для пар соединений: $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$ – $\text{K}_7\text{CaNd}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, $\text{KCaSm}(\text{BO}_3)_2$ – $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$, 8) **показано**, что система $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ может выступать в качестве эффективного растворителя для выращивания кристаллов $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что доказаны следующие положения:

1. Низкотемпературная модификация соединения $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ кристаллизуется в пространственной группой $C2/c$ с параметрами элементарной ячейки $a=7.6908(11) \text{ \AA}$, $b=9.8066(12) \text{ \AA}$, $c=12.0022(3) \text{ \AA}$, $\beta=105.343(16)^\circ$.

2. В четверных системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ обнаружены новые соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ и $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$, которые принадлежат к структурному семейству боратов, изотипных минералу бючлииту $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$.

3. Повышение температуры при выращивании кристаллов с использованием испаряющегося растворителя позволяет эффективно управлять пересыщением, и таким образом, скоростью кристаллизации.

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования. Фазовые равновесия в системе исследовали методами твердофазного синтеза, дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа, модифицированным методом визуально-политермического анализа. **Изучено** фазообразование в четверной системе $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ и обнаружены новые соединения $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ ($R32$) и $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ ($Pbca$), для которых определены кристаллические структуры и изучены оптические свойства. **Показано** сравнение генерационных характеристик для кристаллов $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ с кристаллами KDP. **Разработана** методика синтеза и определены условия выращивания кристаллов нового бората $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики состоит в том, что исследованные материалы могут представлять прикладной интерес в качестве элементов устройств фотоники. Также, разработанные

оригинальные методики будут полезны для получения других соединений, родственных изученным.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Результаты экспериментальных работ получены с использованием методик исследования фазовых равновесий, рентгеноструктурного анализа, а также методики двухстадийного твердофазного синтеза и выращивания монокристаллов методом TSSG. Эксперименты выполнялись в резистивных печах, оснащенных терморегуляторами РПН-5. Анализ полученных образцов производился на современном сертифицированном оборудовании: оптические спектры анализировались с помощью спектрофотометра Varian Cary 100; ИК и КР спектрометров Thermo Nicolet 6700, Renishaw InVia. Генерации второй гармоники оценивалась с помощью 140 фс излучения перестраиваемого Ti:Sapphire лазера Coherent Chameleon Vision II. Состав полученных образцов измерялся на сканирующем электронном микроскопе Tscan Mira III, дифференциально термический анализ производился на дериватографе Q-1500, для монокристалльной съемки использовался монокристалльный дифрактометр STOE IPDS2T, порошковые рентгенограммы снимались на дифрактометре ARL'Xtra .

Установлена согласованность результатов исследования соискателя с данными литературных источников по указанной тематике, отражающих основные представления о структуре и физико-химических свойствах полученных соединений:

$K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ ($R=Ln, Y$) [Cox et al., 1994; Zao et al., 2012; Zao et al., 2012; Zhao et al., 2012; Atuchin et al., 2018; Atuchin et al., 2017; Zhao et al., 2017; Zhao et al., 2018; Yang et al., 2016; Han et al., 2019; Han et al., 2019],

$Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ [Zorenko, Y. V., 2009; Sardar, D. K., 2006; Dorenbos, P., 2000; Chen et al., 2015; Thompson et al., 1989; Meng et al., 2019; Li et al., 2018; Xu et al., 2017; Li et al., 2015],

$KCaLn(BO_3)_2$ [Seryotkin et al., 2010; Geng et al., 2018; Kononova et al., 2016; Shevchenko et al., 2017; Chen et al., 2015; Kokh et al., 2017; Sanders et al., 2017; Chen et al., 2015]

$SmSc_3(BO_3)_4$ [Leonyuk et al., 1974; Mills et al., 1962; Klimin et al., 2005; Fausti et al., 2006; Белоконева и др., 1988; Plachinda et al., 2008; Buchen et al., 2018; Durmanov et al., 2001; Ostroumov et al., 1998].

При выполнении работ автор использовал фактический материал около 200 экспериментов по твердофазному синтезу и выращиванию спонтанных кристаллов. Результаты исследования апробированы на научных конференциях.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в экспериментальных работах; обработке и интерпретации данных ИК и КР-спектроскопии, фотолюминесценции, данных термического и рентгеноструктурного анализа. Результаты проведенных исследований обсуждались на различных всероссийских и международных конференциях, материалы диссертации опубликованы в 17 работах, из них 8 статей в журналах из списка ВАК и Web of science, 6 тезисов докладов и 3 патента РФ.

На заседании 02 декабря 2020 г. диссертационный совет принял решение присудить Кузнецову Артему Борисовичу ученую степень кандидата геолого-минералогических наук.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 16 человек (10 членов совета присутствовало на заседании, 6 членов совета присутствовали в интерактивном режиме), из них 6 докторов наук по специальности 25.00.05, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 16, против 0.

Заместитель председателя

диссертационного совета Д 003.067.02 академик РАН



Шацкий В.С.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 003.067.02 д.г.-м.н.

Гаськова О.Л.

04 декабря 2020 г.