



ОТЗЫВ

о докторской диссертации

ЗОЛОТАРЕВА АНДРЕЯ АНАТОЛЬЕВИЧА

„ КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ”

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Отзыв написан членом диссертационного совета, доктором геолого-минералогических наук, проф. Е.В. Галускиным, Институт Наук о Земле, Факультет Естественных Наук, Силезский Университет в Катовицах, Польша.

Prof. dr hab. inż. Evgeny Galuskin, Institute of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Silesia, Katowice, Poland.

Диссертационная работа Андрея Анатольевича Золотарева объединяет цикл исследований структур уникальных природных титаносиликатов – редких минералов щелочных магматических и метасоматических пород. Часть изученных А. А. Золотаревым титаносиликатов является новыми минералами.

Актуальность темы. Углубление и расширение знаний о минеральном составе Земной коры, является одним из важнейших направлений фундаментальных геологических исследований. Большое значение в таких исследованиях имеет открытие и изучение новых минералов и редких разновидностей минералов, часто характеризующихся необычными химическими и физическими свойствами. Минералы нередко играют роль прототипов при создании инновационных технологических материалов. Титаносиликаты с микропористой структурой не являются исключением, они могут служить прототипами материалов для иммобилизации радиоактивных отходов, ионно-обменных материалов, катализаторов, сорбентов, инженерных композитов и т.п.. Кроме прикладного значения изучения новых природных материалов, есть еще одно важное значение открытия новых минералов - это приоритет первооткрывателя. Количество открытых новых минералов является критерием уровня минералогических исследований в стране и отдельно взятом институте или университете. Уникальные структуры титаносиликатов, описанные в этой диссертации, являются прекрасным примером сложных структур и могут, без сомнения, использоваться в учебной работе со студентами старших курсов геологических вузов.

Научная новизна. В отличие от большинства докторских диссертаций в области геологии, когда у рецензента появляется проблема в определении „новизны” полученных результатов, в случае докторской диссертации Андрея Анатольевича Золотарева такой проблемы нет. Решены структуры целого ряда новых минералов: чильманита-(Ce), батиеваита-(Y), червинскиита и хайнтита-(Y). Чильманит-(Ce) и батиеваита-(Y) принадлежат к новым структурным типам. Получены принципиально новые результаты по структурам шкатулкалита и ильмайокита, причем последний является третьим по сложности структуры среди известных минералов. Систематизированы многочисленные данные по модульным структурам минералов групп ловозерита и лабунцовита, а так же нептунита и батисита. Для минералов группы лабунцовита обнаружены эффекты диффузного рассеяния, связанные с эффектами упорядочивания структуры. Получены новые данные по поведению структур астрофиллита, лобановита, бафертисита в высокотемпературных экспериментах.

Практическая значимость работы. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании инновационных материалов, таких как кристаллические матрицы для иммобилизации радионуклидов. Данные исследования новых и редких минералов попадают в многочисленные минералогические, физические и химические базы данных, которыми пользуется большое количество ученых и коллекционеров минералов. Генетические (типоморфные) особенности





исследованных минералов могут быть использованы при планировании поисковых полевых работ на геологических объектах определенного происхождения. Часть исследований проводилось на музейном материале, что несомненно помогло систематизировать и упорядочить коллекционный материал.

Личный вклад соискателя. По теме диссертации опубликовано 23 статьи и 30 абстрактов в материалах международных и российских конференций. В большинстве статей автор диссертации является первым автором. Несомненной является ведущая роль А.А.Золотарева в большинстве структурных исследований минералов.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа общим объёмом 226 страниц включает 75 рисунков, 78 таблиц, и список литературы из 362 позиций.

В первой главе **”Кристаллохимические особенности новых минералов,”** автор приводит результаты исследования новых минералов. Глава состоит из 4 разделов.

В разделе **1.1 ”Кристаллохимические особенности нового минерала чирвинскиита, $(\text{Na}, \text{Ca})_{13}(\text{Fe}, \text{Mn}, \square)_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{Zr}, \text{Ti})_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{OH}, \text{O}, \text{F})_{12}$,** приводятся результаты исследования нового минерала. Чирвинскиит характеризуется новым типом структуры близкой к структуре минералов группы велерита. В этом разделе автор приводит разнообразные данные исследования, которые являются обязательными при описании нового минерала по правилам Комиссии по Новым Минералам, Классификации и Номенклатуре при Международной Минералогической Ассоциации (CNMNC-IMA).

В разделе **1.2 ”Кристаллохимические особенности нового минерала чильманита-Се, $\text{Ce}_2\text{TiO}_2(\text{SiO}_4)(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ ”** представлены результаты исследования нового минерала чильманита-Се. Чильманит-(Се) является катион-дефицитным аналогом тундрита-(Се), $\text{Na}_2\text{Ce}_2\text{TiO}_2(\text{SiO}_4)(\text{CO}_3)_2$, редкого гетерофиллосиликата, обнаруженного Семеновым (1963) в Ловозерском щелочном массиве.

В разделе **1.3 ”Кристаллическая структура высокоиттриевого хайнита-(Y)”** находятся результаты изучения кристаллической структуры высокоиттриевого хайнита-(Y). Уточнена кристаллическая структура высокоиттриевого хайнита-(Y) из нефелин-полевошпатового пегматита массива Сахарйок, Кольский полуостров. Хайнит-(Y), $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{Y}, \text{REE})\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OF}_3$ - это Са-Na слоистый титано- цирконосиликат сложного состава относящийся к группе ринкита супергруппы сейдозерита, в основе структуры которого лежат *НОН* блоки.

В разделе **1.4. ”Кристаллическая структура нового минерала батиеваита-(Y), $\text{Y}_2\text{Ca}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$,** приводятся данные изучения нового минерала, который был открыт при исследовании редкоземельной минерализации нефелин-сиенитового пегматита в щелочном массиве Сахарйок, Кольский полуостров, Россия. Батиеваит-(Y) как и высокоиттриевый хайнит-(Y) относится к группе ринкита супергруппы сейдозерита. Батиеваит-(Y) можно рассматривать как Na-дефицитный Y-аналог хайнита-(Y) $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{Y}, \text{REE})\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OF}_3$ или катион-дефицитный аналог фоюита-(Y), $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OF}_3$, нового богатого Y минерала группы ринкита супергруппы сейдозерита.

Глава 2. ”Новые структурные данные,” В главе представлены результаты структурных исследований редких минералов шкатулкаита и ильмаюкита.

В разделе **2.1. ”Кристаллическая структура шкатулкаита, $\text{Na}_{10}\text{MnTi}_3\text{Nb}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_6(\text{OH})_2\text{F} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,** приводятся результаты исследования кристаллической структуры Ti-Nb-диортосиликата, названного по месту находки, крупнейшего пегматита ”Шкатулка,, в Ловозерском щелочном массиве (Кольский п-ов). Минерал утвержден CNMNC-IMA в конце 90-х годов прошлого века, однако его структура не была полностью изучена. Шкатулкаит относится к супергруппе сейдозерита, поскольку его структура состоит из *НОН* или *ТС* блоков. Шкатулкаит является членом группы лампрофиллита. Наиболее близкими минералами к шкатулкаиту являются вуоннемит и эпистолит.





В разделе 2.2. "Кристаллическая структура ильмайокиита,, представлены данные структурного исследования уникального минерала ильмайокиита, обнаруженного в знаменитой жиле Юбилейная, гора Карнасурт, Ловозеро. Минерал характеризуется необыкновенно сложной структурой и нестабилен в атмосферных условиях, что делает изучение его состава и структуры методически очень трудным заданием, с чем автор диссертации прекрасно справился.

Глава 3. "Влияние упорядочения катионов на симметрию структур минералов,, состоит из трех разделов.

Раздел 3.1. "Катионное упорядочение в минералах группы лабунцовита,, посвящен изучению минералов группы лабунцовита. В рамках исследования катионного упорядочения в титаносиликатах было изучено катионное упорядочение и особенности дифракции минералов группы лабунцовита. Некоторые минералы группы характеризуются 2-мерным катионным упорядочением в *C-D* позициях (приводящим к удвоению параметра *c*) и образованием сверхструктуры, что фиксируется наличием дополнительных слабых рефлексов на дифракционной картине. В то же время анализ особенностей диффузионного рассеяния этих рефлексов позволяет судить о степени *C-D* упорядочения. Все известные минералы группы лабунцовита можно разделить на две подгруппы по их симметрии: моноклинные и ромбические. При этом структуры достаточно большого количества минеральных видов группы лабунцовита основаны на однотипном тетраэдро-октаэдрическом каркасе. Автором предлагается упрощенная номенклатурная схема для минералов группы лабунцовита.

Раздел 3.2. "Номенклатура группы ловозерита,,. В разделе приводятся принципы систематики и номенклатуры группы ловозерита. В группе ловозерита по симметрии выделяют тригональные, ромбические и моноклинные минералы. Общая кристаллохимическая формула имеет вид: $A_3B_3C_2M[Si_6O_{18}]$, где $A = Na, H_2O$; $B = Na, H_2O$; $C = Mn, Ca, Na$; $M = Ti, Zr, Fe^{3+}$. Минералы группы ловозерита – акцессорные минералы нефелиновых сиенитов, впервые обнаруженные и детально описанные в 40-60-х годах прошлого века в Ловозерском, Хибинском и Илимауссакском массивах. Автор приводит пять критериев расчёта формул минералов группы ловозерита и выделения в ней минеральных видов.

Раздел 3.3 "Кристаллохимические особенности нептунита, $KNa_2Li(Fe,Mg,Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$,,. В разделе уместна широкая дискуссия на тему минералов группы нептунита с использованием авторских результатов исследования нептунита из пород Хан-Богдинского массива щелочных гранитов, Южная Монголия.

Раздел 3.4. "Кристаллохимические особенности батисита, $Na_2BaTi_2(Si_4O_{12})O_2$ ".

Раздел посвящен структурным исследованиям батисита - цепочечного титаносиликата, структурно и химически связанного с нунканбахитом, $KNaBaTi_2(Si_4O_{12})O_2$ и щербаковитом, $K_2NaTi_2(Si_4O_{12})O(OH)$.

Глава 4. "Высокотемпературная кристаллохимия слоистых титаносиликатов,, состоит из трех разделов.

В разделе 4.1. "Высокотемпературная кристаллохимия астрофиллита, $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$,, представлены результаты высокотемпературных структурных, химических, термических и спектроскопических исследований слюдоподобного астрофиллита, являющегося архетипом одноименной супергруппы минералов. На основе результатов структурных температурных исследований автор делает вывод, что термическое поведение астрофиллита описывается следующими реакциями: $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$ и $Fe^{2+} + F^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$, т.е. определяется процессами окисления железа.

В разделе 4.2. "Высокотемпературная кристаллохимия бафертисита, $Ba_2Fe^{2+}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$,, приводятся данные высокотемпературных структурных исследований бафертисита - минерала принадлежащего к семейству гетерофиллосиликатов супергруппы сейдозерита.

В разделе 4.3. "Высокотемпературная кристаллохимия лобановита, $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$,, представлены результаты комплексных высокотемпературных исследований лобановита – минерала, принадлежащего к группе девитоита, супергруппа астрофиллита. Лобановит структурно и химически близок к астрофиллиту, что





объясняет длительную историю описания и утверждения минерала; ранее он был известен как магнезиоастрофиллит.

В главе **”Заключение,,** автор в 13 пунктах коротко представляет наиболее важные результаты исследований, представленных в докторской диссертации.

Представленная диссертационная работа объединяет результаты исследований, большая часть которых была опубликована в виде статей в ведущих минералогических и физических журналах, которые проходили профессиональное рецензирование.

Диссертация написана хорошим языком и имеет качественную графику, но тем не менее у меня есть ряд замечаний, часть из которых имеют дискуссионный характер. Так на странице 14 представлена формула $A_{13}B_2C_2D_3(T_2O_7)_4X_{12}Y_2$, для которой описано заполнение большинства позиций, но позиция Y осталась не охарактеризована. На странице 15 (первый абзац) представлена ошибочная формула $Na_8Ca_5Fe_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4$, должно быть - $Na_8Ca_5Fe_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6$. При интерпретации КР (Рамановских спектров) данных червинскиита (страница 17, Таблица 2, рис. 3) не следует интерпретировать группу Si_2O_7 как источник колебаний, колебания Si-O в этом случае должны рассматриваться для групп („квасимолекул,,): (Si-O-Si) и (SiO₃). Линии 704 и 729 см⁻¹ на КР-спектре червинскиита не связаны с колебаниями в группе Si_2O_7 и скорее всего связаны с M-O колебаниями мелких катионов в октаэдрических позициях. Линии 2918 и 3073 см⁻¹ не принадлежат червинскииту и, вероятней всего, это влияние эпоксидного клея, который использовался при изготовлении препарата. Я думаю, что предложенная схема записи формулы чильманита-(Ce) (страница 25) не совсем правильная, так как представление аниона как (HCO₃)⁻ может ошибочно указывать на связь C-H, тогда как это группа (CO₂OH)⁻. Так же английское название этого минерала будет читаться большинством, как ”кильманит,,. Видимо нужно было при утверждении минерала в CNMNC-IMA финское написание заменить на английское „chihlmanite” вместо „kihlmanite”. На спектре FTIR чильманита-(Ce) (страница 37) линия 1385 см⁻¹ отвечает колебаниям C-O в группе HCO₃, тогда как; имеющая более высокую частоту; линия 1520 см⁻¹ не может отвечать колебаниям C-O(H) в HCO₃. Интересно, проверял ли автор возможность замещения части углерода бором. На Рамановском спектре чильманита-(Ce) (рис. 12) линия 1069 см⁻¹ отвечает C-O колебаниям в группе CO₃, а не в HCO₃. Протонирование одного из кислородов в группе CO₃ влияет на увеличение соответствующего расстояния C-O, что должно давать линию при более низких частотах (около 1020 см⁻¹). Линии 916 см⁻¹ и 964 см⁻¹ на Рамановском спектре чильманита-(Ce) требуют дополнительного объяснения и дополнительных исследований. В разделе 1.3 не хватает сравнения хайнита-(Y) с его моноклинным полиморфом - ринкитом-(Y) (Pautov et al. 2019). На спектрах обоих нептунитов (Рис. 43, страница 124) наблюдается расщепление линии, только на спектре (б) линии располагаются очень близко (нужно было увеличить фрагмент спектра с линиями и разложить спектр на индивидуальные пики). При понижении симметрии в случае упорядочивания атомов по позициям, которое в природных фазах редко является полным, Рамановское правило выбора активных мод не является строгим критерием увеличения количества пиков (расщепления). На появление дополнительных пиков на спектрах нептунита может влиять характер изоморфных замещений в позициях структуры.

Сделанные выше замечания не влияют на оценку высокой научной ценности диссертации А.А. Золотарева, которая представляет собой выполненную на высоком научном и техническом уровне исследовательскую работу с большим количеством принципиально новых результатов. Это и не удивительно, так как А.А. Золотарев является представителем известной кристаллографической школы Северной Научной Столицы (лидер Проф. С.В. Кривовичев). Как уже было отмечено выше, результаты работы были опубликованы в ведущих зарубежных и российских журналах с высокими индексами цитирования, рекомендованных ВАК РФ. Научная новизна, актуальность, практическая ценность, обоснованность и достоверность полученных результатов и их интерпретация, а также выводы, сделанные автором диссертации, не вызывают сомнения и заслуживают самой высокой оценки.





Диссертация полностью соответствует требованиям к докторским диссертациям по специальности 25.00.25 – минералогия, кристаллография, так как содержит принципиально новые данные и является значительным вкладом в современную минералогию и кристаллографию.

Диссертационное исследование А.А.Золотарева "Кристаллохимия природных титаносиликатов,, удовлетворяет всем требованиям, предъявляемых ВАК РФ к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения научной степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.25 – минералогия, кристаллография.

Я, имея опыт рецензирования докторских диссертаций коллег из Европы, хочу подчеркнуть, что диссертация А.А. Золотарева полностью отвечает требованиям, выдвигаемым к докторским работам (или их аналогам) в европейских странах. Единственным незначительным формальным замечанием является то, что в докторской диссертации повторяются некоторые объекты исследования, которые также были рассмотрены в кандидатской диссертации А.А.Золотарева. Европейская докторская диссертационная работа базируется исключительно на работах опубликованных после получения соискателем кандидатской степени.



Signed by /
Podpisano przez:

Evgeny Galuskin
Uniwersytet Śląski

Date / Data: 2020-
09-29 16:32

Евгений Вадимович Галускин

Доктор Геолого-минералогических Наук,
Профессор,
Институт Наук о Земле,
Факультет Естественных Наук,
Силезский Университет, Польша

