

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Тараса Леонидовича Паникововского на тему: «КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ВЕЗУВИАНА», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Диссертационная работа Тараса Леонидовича Паникововского «Кристаллохимия минералов группы везувиана», посвящена исследованию химического и структурного разнообразия широко распространенных в природе минералов группы везувиана. Существенный интерес мирового научного сообщества к этой минеральной группе связан, в первую очередь, со сложностью их кристаллического строения, разнообразием вариаций состава, минеральных парагенезисов и условий образования, а также с многочисленными возможностями их применения: в качестве геохронометров, матриц для иммобилизации радионуклидов, адсорбентов (например, в устройствах промышленного удаления ржавчины), световых проводников и при создании новых материалов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами.

Автор выполнил большой объем экспериментальной работы (провел исследование 170 образцов минералов, отличающихся по составу и происхождению), применил широкий спектр современных физико-химических методов изучения вещества (рентгеноструктурный анализ, твердотельный ЯМР, дифференциальную сканирующую калориметрию, Мёссбауэровскую, фотоэлектронную и ИК-спектроскопии и др.) и успешно справился с решением, поставленных перед ним актуальных в научном и практическом отношении задач: осуществил минералогическую и кристаллохимическую характеристику редких и необычных разновидностей минералов группы везувиана, получил новые сведения об их типоморфных особенностях; существенно расширил представления о малоизученных схемах гетеровалентного изоморфизма этой группы минералов, о природе их структурной устойчивости; проанализировал особенности химических деформаций, возникающих в результате катионного упорядочения в низкотемпературных разновидностях этой минеральной группы; на основе полученных и литературных данных провел систематизацию информации по кристаллическим структурам минералов группы везувиана и по сути разработал основы современной номенклатуры минералов этой группы с учетом требований Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации.

Достоверность всех полученных результатов и сделанных на их основе выводов не вызывает сомнения.

Основными научными достижениями Т.Л. Паникововского можно считать:

PK 09/2 - 12 от 13.04.2020

1. Пополнение группы везувиана новыми членами: циприном, магнезиевезувианом, алюмиевезувианом, миланридеритом и манаевитом-(Ce).
2. Выявление ключевых закономерностей ионных замещений минералов этой группы в различных кристаллографических позициях и установление механизмов кооперативной кристаллохимической адаптации структуры к ним.
3. Создание фундаментальной основы современной номенклатуры минералов группы везувиана.

Практическая значимость работы Т.Л. Паникоровского заключается в том, полученные результаты уточнения кристаллических структур (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, межатомные расстояния), а также соответствующие порошковые дифрактограммы включены или будут включены в базы структурных и порошковых данных ICSD, AMCSD и PDF. Выявленные кристаллохимические закономерности могут быть использованы в лекционных курсах «Кристаллохимия», «Минералы как перспективные материалы» и др. для студентов Института наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета. Полученные сведения о структурной устойчивости и пределах изоморфных замещений могут быть полезны при моделировании процессов минералообразования и создании новых функциональных материалов на основе везувиана. Кроме того, материалы диссертации могут быть использованы для точного определения видовой принадлежности и температуры кристаллизации конкретных образцов минералов группы везувиана при петрографических и топоминералогических исследованиях.

Основные результаты диссертационной работы Т.Л. Паникоровского полно представлены в публикациях автора — изложены в 12 научных статьях в журналах из списка ВАК (7 из которых включены в международные системы цитирования Scopus и Web of Science), а также апробированы на многочисленных Международных и Российских конференциях.

В целом, можно констатировать, что по широте и глобальности поставленных задач, сложности, объему и детальности проведенных исследований и, главное, значимости полученных результатов работа Т.Л. Паникоровского практически соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Замечания, которые представлены ниже, касаются, в основном, формы и качества ее представления:

1. В главе 1 «Минералогическое, петрологическое и структурное многообразие минералов группы везувиана», которая, по-видимому, задумана, как обзор литературы (кстати, это нигде не указано), много ссылок на авторские работы, а в главе 3 «Минералы группы везувиана», которая, по-видимому, задумана, как раздел Результаты, достаточно много литературных данных (иногда, как в случае таблицы 9, не понятно, свои это данные или литературные). Таким образом, литературные и оригинальные данные четко не разделены и, в результате, ситуация на момент начала данной работы полно не охарактеризована.
-

2. Методическая глава 2 представлена очень сумбурно и неполно. По сути, не описана идеология исследования (подходы), во многих случаях не сформулированы задачи конкретных методов (например, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) и не обсуждена последовательность их применения, не указано, какие составы (из 170) какими методами исследованы, что не позволяет получить полное представление о целесообразности применения всех методов и реально выполненном объеме экспериментальной работы. Раздел 2.1. называется «Структура работы», но это название не соответствует его содержанию. Характеристика исследованных образцов в этом разделе дана не по составу, не по типу месторождений, а по источнику получения (см. рис. 33), а в конце раздела написано, что «Наиболее интересные в химическом и структурном плане образцы изучались комплексом дополнительных спектроскопических методов», а про основной рентгеноструктурный метод автор вообще забыл написать. В начале раздела 2.3. «Обработка и интерпретация данных» написано: «Обработка полученных данных осуществлялась, в основном, при помощи ...таких-то компьютерных программ...». Что анализировали, что определяли, остается только догадываться.
 3. Есть вопросы к определению пространственной группы исследуемых кристаллов (результатам анализа их диссимметризации относительно группы $P4/nnc$). Выбор одной из трех групп ($P4/nnc$, $P4/n$, $P4nc$). проводился автором в соответствии с количеством и интенсивностью рефлексов, нарушающих соответствующие правила погасания. При этом автор не учитывал возможность появления кратных (ложных) отражений и возможность отличить группу $P4/n$ от двух других, сравнивая интенсивность отражений, связанных элементами симметрии лауэвского (дифракционного) класса. Учет этих моментов позволил бы во многих случаях сделать выбор группы более однозначным. Например, на стр. 87 автор пишет, что группу $P4/nnc$ исследуемого кристалла везувиана нарушают 128 рефлексов. Однако «слабая интенсивность данных рефлексов, вкупе с отсутствием разницы в заселённости $Y1A$ и $Y1B$ позиций (при уточнении структуры в пр. гр. $P4/n$), а также большое число позиций с отрицательными факторами теплового расширения при уточнении структуры в пр. гр. $P4nc$, указывают на результирующую симметрию $P4/nnc$ ». Это не совсем корректный вывод. Если эти рефлекссы не являются ложными, что надо проверить экспериментально, это может указывать только на слабую степень диссимметризации, которой можно пренебречь при уточнении, так как это за пределами возможности РСА.
 4. Сквозь всю работу автор, опираясь на результаты американских ученых (Allen, Burnham 1992), проводит идею о том, что появление на рентгенограммах запрещенных отражений может быть связано с доменным строением кристалла. В разделе 3.7.4 он прямо пишет, что «При уточнении кристаллической структуры Mn-содержащего везувиана ...нами было обнаружено присутствие доменов с симметрией $P4nc$...». При этом не учитывается, что обнаруженные дополнительные рефлекссы могут быть кратными отражениями, а также могут быть следствием понижения симметрии кристалла ниже тетрагональной.
-

5. В главе 4 (на стр. 157) автор пишет, что «Упорядочение катионов канальных позиций в «везувиановых» модулях в низкосимметричных разновидностях исследуемых минералов ведет к изменению объема соответствующих полиэдров...». Это правильно, но надо обязательно учитывать и происходящие при этом деформации, связанных между собой полиэдров. .
6. В таблице 6 и многих других есть ссылки на статьи (Panikorovskii et al.) и (Наши данные) и получается , что материал, опубликованный в авторских статьях не входит в данную работу.
7. В работе много «слепых» рисунков. На всех порошковых рентгенограммах (см., например, рис. 77) отсутствуют индексы, линии на ИК-спектрах, экстремумы на термических кривых во многих случаях также не подписаны (см. например, рис. 39, 40, 47,61 и др.).
8. В работе часто встречаются стилистические несогласования, пропущенные слова, недописанные фразы (см. стр. 46, 49, 63, 111, 114 и др.).

Диссертация Тараса Леонидовича Паникоровского на тему: «КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ВЕЗУВИАНА» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Тарас Леонидович Паникоровский заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета

Доктор геол.- мин. наук,
профессор, профессор



Ольга Викторовна Франк-Каменецкая

11.01.2020
