

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию

Золотарева Андрея Анатольевича на тему:

«Кристаллохимия природных титаносиликатов»,

представленную на соискание ученой степени

доктора геолого-минералогических наук по специальности

25.00.05 - минералогия, кристаллография

Диссертация А.А. Золотарева посвящена кристаллохимии минералов титаносиликатов сложных по составу и структуре. В самом начале работы дается пояснение, что рассматриваемый ряд на самом деле шире - титано-ниобо-цирконосилкаты. Здесь сразу возникает вопрос номенклатуры рассматриваемых соединений. При просмотре формул минералов, представленных в содержании, видно, что все они титаносиликаты, т.е. построены на основе гетерополиэдрических каркасов или слоев из полиэдров титана и кремния. Есть ли хоть один «титано-ниобо-цирконосилкат» среди рассматриваемых автором соединений? В работе не приводится обзора по соединениям и минералам титаносиликатам. Отмечу, что это не является недостатком диссертации, которая построена по современному принципу в естественнонаучной области. Каждый раздел главы соответствует какой-либо опубликованной статье/статьям А.А. Золотарева. Присутствует большое количество ссылок на литературные источники, в том числе на обзорные работы. По тематике диссертации А.А. Золотаревым опубликовано 20 статей в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, а также являющихся наиболее авторитетными изданиями в области кристаллографии и минералогии. Это обстоятельство подтверждает и высокую достоверность работы, так как очевидно, что все статьи прошли многоступенчатую систему рецензирования специалистами в области кристаллографии. А неопубликованные результаты в диссертации отсутствуют. Все рисунки и схемы выверены, таблицы отформатированы. Все это практически не оставляет вопросов к экспериментальным данным, а также их интерпретации.

Актуальность выполненной работы не вызывает сомнений. Титаносиликаты - это большая группа минералов с очень интересной и сложной кристаллохимией. По большей части, встречаются титаносиликаты в щелочных породах. Часть из

09/2-02-542 от 05.10.2020 г.

рассматриваемых минералов являются индикаторами условий образования. С участием диссертанта разработана номенклатура и систематика групп ловозерита и лабунцовита. А.А. Золотаревым в разделе «Актуальность темы» приводится следующий тезис: «Кроме того, ряд синтетических аналогов гетерокаркасных микропористых титаносиликатов сегодня успешно применяются в таких технологичных сферах как катализ, сепарация газов, адсорбция, ионный обмен, в создании нанокompозитных материалов». Но приводимые ссылки свидетельствуют скорее о фундаментальном характере исследования соединений данного ряда, а не о «нанокompозитных материалах». Все это очень хорошие минералогические и кристаллохимические работы. В основном, в приводимых работах ионно-обменные опыты выполнялись на природных образцах с большим количеством примесей. Есть ли, помимо ETS-4 (зорит) и еще нескольких, примеры действительного применения на практике соединений рассматриваемого ряда? Что мешает промышленному синтезу, широкому применению «титано-ниобо-цирконосиликатов»? Слишком сложный состав или структура? Или и то и другое? Сколько всего синтезировано на сегодня чистых структурных аналогов в виде монофазных поликристаллических агрегатов соединений рассматриваемого класса?

Основным методом исследования минералов титаносиликатов, предоставленных автору коллегами минералогами и коллекционерами, является монокристалльный рентгеноструктурный анализ. И здесь диссертант является специалистом мирового уровня. Решенные впервые или уточненные кристаллические структуры, представленные в работе, отличаются высокой сложностью, как в плане структурной архитектуры, так и с точки зрения методологии РСА. Изучены действительно сложные схемы катионного упорядочения в минералах и описан целый ряд сверхструктур, возникающих в результате упорядочения. Относительно небольшое количество структур, представленных в работе, компенсируется индивидуальностью каждой из них. Это подтверждается отдельным защищаемым положением докторской диссертации, посвященным ильмаюкиту. Последний минерал является вообще одним из самых сложных неорганических веществ и минералов. В работе рассмотрена его структурная сложность с использованием подхода, разработанного научным руководителем диссертанта С.В. Кривовичевым. Кристаллические структуры всех

описанных в диссертации А.А. Золотарева минералов рассмотрены очень детально и в то же время прозрачно и легко для восприятия и понимания. Даже для очень сложных кристаллических структур с большими параметрами элементарных ячеек получены весьма хорошие параметры уточнений. У меня не вызывает сомнений правильность всех структурных моделей, представленных в диссертации.

Отдельная глава диссертации посвящена высокотемпературному рентгенографическому исследованию слоистых титаносиликатов: астрофиллита, лобановита, бафертисита. Для исследования были отобраны минералы, содержащие катионы Fe^{2+} . С возрастанием температуры ожидаемо наблюдается окисление железа, сопровождающееся интересными механизмами структурных трансформаций.

Очень приятно видеть, что все минералы, изученные автором, были открыты на территории России (или СССР).

К диссертанту есть несколько вопросов по тематике исследования и представленным результатам:

1. Чем с кристаллохимической точки зрения можно объяснить сложность как по составу, так и структурам титаносиликатов? Какой минерал не возьми, а он содержит довольно много разнообразных внекаркасных (или межслоевых) катионов, часто в нескольких степенях окисления одновременно. Для меня, этим титаносиликаты напоминают цеолиты. Но если последние образуют огромные месторождения и являются породообразующими в ряде случаев, то титаносиликаты — это акцессорные и редкие минералы, в значительных количествах нигде не встречающиеся. Почему так?

2. Формулы у изученных минералов довольно длинные. Даются эти формулы в работе не единообразно. Где-то силикатный анион дается в круглых скобках, в другом минерале в квадратных, а для части вообще не выделяется, т.е. дается формула в валовом виде. В части формул присутствуют опечатки. Работа кристаллохимическая все же. Возможно ли выделение в формулах именно титаносиликатной постройки по примеру силикатов, алюмосиликатов? Это позволило бы легче сравнивать между собой минералы, сразу предполагать наличие того или иного структурного мотива.

3. Многие из представленных минералов содержат в значительном количестве воду и/или гидроксильные группы. Для каких минералов формулы по результатам рентгеноструктурного анализа подтверждались по количеству воды независимыми методами?

Диссертация Золотарева Андрея Анатольевича на тему: «Кристаллохимия природных титаносиликатов» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Золотарев Андрей Анатольевич заслуживает присуждения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 - минералогия, кристаллография. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета Сийдра О.И.

профессор кафедры кристаллографии

Института Наук о Земле

Санкт-Петербургского Государственного Университета

25 сентября 2020 года

