

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Екатерины Владимировны Каневой «Кристаллохимия редких и сложных силикатов щелочных пород», представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

Диссертационная работа Екатерины Владимировны Каневой посвящена комплексному изучению группы минералов щелочных пород, в большинстве своем низкосимметричных, характеризующихся разнообразием структурных мотивов. Хотя щелочные породы не являются наиболее распространенными магматическими породами, в них обнаружено около 30% всех минеральных видов, и этот список наверняка будет пополняться. Степень изученности многих редких силикатов из этого типа пород, с учетом сложности их кристаллических структур, недостаточна, тогда как они могут быть использованы как индикаторы определенных геологических сред и процессов, происходящих в них. Это обуславливает актуальность темы и самого обсуждаемого диссертационного исследования.

В работе Е.В. Каневой главные акценты сделаны на комплексном подходе в определении кристаллохимических закономерностей для группы редких и сложных минералов щелочных пород в зависимости от их химического состава и структурного мотива. Результаты дают возможность выявления зависимости и связей в триаде структура–свойства–условия образования минералов.

Такой подход является во многом новым и помог автору работы получить значительный объем оригинальных, интересных и научно значимых результатов, в полной мере отвечающих уровню хорошей докторской диссертации. Научная новизна работы не вызывает сомнения.

Диссертация Екатерины Владимировны состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитированных работ (715 ссылок) и приложения с 97-ю таблицами. Во введении обоснованы актуальность и научная новизна работы, поставлены цель и задачи исследования и приведены четыре защищаемых положения, выносимых на защиту.

Первая глава содержит общие сведения об объектах исследования, дано методологическое описание получения и обработки экспериментальных данных.

Очень интересные и принципиально новые данные получены для ряда минералов с гетерополиэдрическими каркасами: власовита, эльпидита, канкринита, армстронгита, нарсарсукита, гакманита (глава 2). Так, уточнена симметрия власовита и армстронгита; для

цинкосиликата эльпидита установлена связь условий образования с особенностями изоморфных замещений как в его внекаркасной подсистеме, так и полиэдрических катионов. Кристаллохимические особенности эльпидита способствуют определению его потенциала для возможного использования в различных областях технологий в качестве материала, альтернативного цеолитам. Должен, однако, упомянуть, что в отличие от широкораспространенных цеолитовых пород находки эльпидита достаточно редки. Очевидно, альтернатива, предложенная автором, возможна лишь при наличии синтетического аналога эльпидита. Выявленные структурные особенности минералов позволили сформулировать первое защищаемое положение.

Кольцевые силикаты согдианит и одинцовит (глава 3) интересны в первую очередь сложностью их химического состава, в том числе – в случае одинцовита – присутствием катионов с переменной валентностью. Структуры обоих минералов содержат смешанные катионные позиции, распределение атомов по которым представляет собой весьма сложную задачу. Екатерина Владимировна успешно решила эту проблему, что позволило надежно уточнить структуру минералов. Согласно результатам уточнения, изученный согдиан представляет собой твердый раствор, состоящий из сугилитового, согдианитового с незначительным присутствием безазанскитового и алюмосугилитового минералов. Проведена оценка деформации структуры одинцовита с учетом химически различающихся структурных единиц. Согласно оценке, всю кристаллическую структуру можно считать значительно напряженной. Рассмотрев систему внутренних полостей в гетерополиэдрическом каркасе одинцовита, Е.В. Конева справедливо отмечает, что минерал нельзя считать микропористым. Трудно, однако, согласиться с высказанным Екатериной Владимировной предположением о возможности диффузии крупных катионов и молекул H_2O в «каналах» одинцовита. Их сечение ограничено 6-членными кольцами Si_6O_{18} , апертюра которых не допускает, по крайней мере, при нормальных условиях, диффузию ни крупных или даже среднеразмерных катионов, ни молекул H_2O (о чем, собственно, написано Екатериной Владимировной выше в этом же абзаце). Та же претензия имеется к описанию системы полостей и «каналов» туркестанита (глава 4, стр. 116–117). Хотя приведенные Екатериной Владимировной их апертюры свидетельствуют об отсутствии диффузии по ним сколь-нибудь крупных частиц, автор все же предполагает ее теоретическую возможность. Здесь не помешало бы прямое определение методом ЯМР диффузионной подвижности катионов и молекул H_2O .

В главе 4 представлены результаты изучения слоистых силикатов (туркестанита, карлтонита и фторкарлтонита, федорита) с разной топологией кремнекислородных слоев. Очень подробно большим комплексом методов исследованы карлтонит и фторкарлтонит. Последний, надо отметить, впервые обнаружен и изучен Е.В. Каневой с коллегами и

зарегистрирован Международной комиссией по новым минералам Международной минералогической ассоциации (IMA) как новый минеральный вид. Получены очень интересные и, на мой взгляд, весьма неожиданные результаты изучения природы синей окраски этих минералов – наличие в структуре дырочных дефектов (CO₃)⁻. Более того, доказано, что эти дефекты локализованы в конкретной структурной позиции. Результаты термоаналитических методов (термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия) и масс-спектропии использованы, на мой взгляд, в недостаточной степени, при интерпретации данных высокотемпературной дифрактометрии в главе 6. В частности, нет сравнения потери массы по данным ТГ и изменения суммарной заселенности водных позиций при нагревании фторкарлтонита, все сопоставления носят качественный характер.

Детальный анализ результатов структурного определения трех образцов федорита из разных локаций, а также литературных данных по структурно родственным минералам позволил Е.В. Каневой связать особенности структуры изученных минералов с условиями их образования.

Результаты комплексного изучения силикатов с трубчатым (франкаменит, агреллит) и гибридным анион-радикалом (мизерит, токкоит, тинаксит) в структуре представлены в главе 5. Отдавая должное сложности структур этих минералов и в большинстве своем успешному их решению, все же необходимо отметить крайне низкое качество структурных характеристик Франк-2 (образец франкаменита зеленого оттенка). Погрешность расстояний Si–O можно оценить в величину $\pm 0,2 \text{ \AA}$; следовательно, и прочие межатомные расстояния имеют ту же погрешность. Такая неопределенность в расстояниях «съедает» все различия между структурами разного состава. Видимо, поэтому какие-либо выводы или предположения о влиянии состава на структуру франкаменита в диссертации отсутствуют. Непонятно, зачем эти результаты вообще приведены.

Результаты структурных определений и кристаллохимического анализа сложных силикатов, описанные в главах 3–5, позволили сформулировать второе и третье защищаемые положения.

В главе 6 приводятся результаты изучения минералов при высокой температуре. Методом ИК-спектропии исследованы агреллит и чароит; с использованием высокотемпературной порошковой рентгеновской дифрактометрии изучены согдиан и боросиликаты стиллуэллит-(Се) и ридмерджерит. Для исследования поведения федорита и фторкарлтонита использован метод высокотемпературной монокристалльной рентгеновской дифрактометрии.

Поведение согдиана при его нагревании и последующем охлаждении, изученное методом высокотемпературной дифрактометрии, вызывает недоумение. Так, при нагревании зависимости параметров его элементарной ячейки (э.я.) ведут себя немонотонно,

демонстрируя максимальное увеличение c -параметра при 450°C с последующим уменьшением при нагревании до 750°C . Параметр же a в области $350\text{--}450^{\circ}\text{C}$ уменьшается, тогда как до и после этого интервала наблюдается термическое расширение по этому направлению. Зависимости, полученные на обратном ходе, аномалий не содержат, наблюдается монотонное сжатие структуры по a и c при охлаждении. Полученные результаты расходятся с опубликованными ранее данными. Е.В. Канева не упоминает, проверялись ли на воспроизводимость полученные нетривиальные зависимости, или эксперимент был проведен единожды.

Если говорить в целом, то объем и качество кристаллохимических исследований диссертанта вызывают самую положительную реакцию. Изучение образцов комплексом лабораторных аналитических (физических и физико-химических) методов и физико-химическое моделирование осуществлены диссертантом на современном мировом уровне. Определенное недоумение вызывают результаты изучения высокотемпературного поведения согдиана (что отмечено выше), в остальном же достоверность полученных результатов сомнений не вызывает. Автор работы демонстрирует хорошее знание литературы, в том числе знакомство с самыми последними публикациями по данной теме. Защищаемые положения диссертации представляются вполне обоснованными: они надежно подкреплены экспериментальным материалом, продуманы и, за малым исключением, четко сформулированы. Результаты исследований диссертанта увидели свет в 33-х статьях, подавляющее большинство из которых опубликовано в весьма серьезных научных журналах. Эти результаты также докладывались на российских и международных научных конференциях, что дополнительно подтверждает актуальность диссертационного исследования и достоверность результатов работы. Диссертация Е.В. Каневой – выполненный на высоком уровне тематически единый завершённый научный труд, результаты которого могут быть квалифицированы как крупный вклад в кристаллохимию силикатов.

Как к любой большой работе, есть, конечно, к обсуждаемой диссертации замечания и вопросы. Часть из них уже нашла свое место в отзыве.

Первое защищаемое положение весьма обширно и в то же время не закончено. Диагностическими критериями чего могут служить структурно-химические особенности каркасных алюмосиликатов? Очевидно, здесь требуется уточнение.

Третье защищаемое положение также требует корректировки. Не все перечисленные силикаты, в том числе и исследованные в данной работе, способны к сорбции и ионному обмену, по крайней мере, при нормальных условиях. На мой взгляд, достаточно заменить слово «поскольку» на слово «если».

Структурные определения выполнены с использованием наблюдаемых рефлексов

($I > 3\sigma$). Вместе с тем, малоинтенсивные и нулевые рефлексы также несут структурную информацию, и корректнее было бы использовать весь накопленный дифракционный массив, хотя это и привело бы к ухудшению формальных показателей уточнения.

Подразделы «Основные выводы» в конце каждой главы в значительной степени содержат результаты исследований. Следовало бы их назвать «Основные результаты и выводы».

Мелкий масштаб рисунков, в значительной степени присутствующих в диссертации, не способствует пониманию того, что на них изображено. Если малый размер иллюстраций объясним (но не поощряется) в автореферате, объем которого ограничен, их уменьшение в самой диссертации неуместно.


Прочие комментарии носят либо дискуссионный, либо редакционный характер.

Несмотря на сделанные замечания, рецензируемая работа достойна высокой оценки.

Диссертация и ее автореферат написаны ясным, грамотным научным языком, практически без опечаток, и хорошо оформлены. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Диссертация полностью отвечает критериям, установленным в пунктах 9-11, 13 и 14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 «Положение о присуждении ученых степеней», а ее автор Екатерина Владимировна Канева заслуживает присуждения ей ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 "Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых".

Доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории метаморфизма и метасоматоза
Института геологии и минералогии
Сибирского отделения
Российской академии наук


Сереткин Юрий Владимирович

3 марта 2025 года



ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ
ЩИЛОВА Е.Е.
02.03.2025 г.