

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Каневой Екатерины Владимировны
«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 Каневой Е.В. посвящена развитию комплексного подхода для наиболее полного изучения строения, химического состава и колебательных свойств группы редких и сложных минералов щелочных пород, сравнительному кристаллохимическому описанию и выявлению зависимости и связей между кристаллической структурой, свойствами и условиями образования минералов.

Актуальность работы обусловлена как объектами исследования - редкие и сложные силикатные минералы щелочных пород в качестве уникальных моделей для изучения технологических свойств материалов благодаря своим уникальным составам и структурам, стабильности и устойчивости к различным физико-химическим воздействиям, так и комплексным подходом изучения внутреннего строения, физико-химических свойств, условий образования указанных минералов, а также нахождением обобщающих корреляций «генезис – структура – свойства». Полученные в данной работе результаты дают представление о механизмах формирования и преобразования материалов при различных условиях, что актуально для разработки новых технологических решений, а исследование этих фаз способствует разработке новых подходов к созданию инновационных материалов с заданными свойствами, способствующих оптимизации производственных процессов и повышению их эффективности. Следует отметить, что тематика диссертационной работы Каневой Е.В. соответствует перспективному направлению использования природоподобных технологий для получения новых материалов и отвечает п. 27 Перечня важнейших наукоемких технологий согласно Указу Президента РФ от 18 июня 2024 г. № 529.

Научная новизна диссертационной работы заключается в уточнении кристаллических структур и проведении детального кристаллохимического анализа 20 природных соединений, относящихся к классам цирконо- и титаносиликатов, алюмосиликатов, бериллосиликатов, боросиликатов, а также слоистых, кольцевых, трубчатых и силикатов с гибридным анион-радикалом и несколькими типами анион-радикалов в структуре, что позволило:

- Выявить и зарегистрировать Международной комиссией по новым минералам, номенклатуре, и внести в классификацию Международной минералогической ассоциации (IMA CNMNC) новый минеральный вид – фторкарлтонит (IMA 2019-038).
- Впервые получить результаты монокристалльного рентгеноструктурного анализа в комбинации с данными электронно-микронного анализа и ИК-спектроскопии для туркестанита и агреллита из массива Дара-й-Пиоз, нарсарсукиита и мизерита из Мурунского массива и гакманита из Инаглинского массива.
- Впервые определить кристаллическую структуру и химический состав минерала фторкарлтонита из Мурунского массива.

- Существенно дополнить предложенные ранее модели и получить новые данные о заселенности полиэдрических и анионных позиций по уточнённым структурам канкринита из Жидойского массива, карлтонита из массива Мон-Сент-Илер, а также одинцовита, франкаменита, мизерита, тинаксита и токкоита из Мурунского щелочного комплекса.
- Скорректировать симметрию и/или химические формулы армстронгита из массива Хан-Богдо, власовита из Бурпалинского массива и Fe-обогащенного согдианита из массива Дара-й-Пиоз.
- Описать механизмы ионообменного процесса, происходящего в структуре минерала эльпидита из Бурпалинского месторождения и массива Дара-й-Пиоз.
- Впервые изучить кристаллохимические аспекты высокотемпературного поведения федорита и фторкарлтонита из Мурунского массива, а также исследовать особенности кристаллохимии боросиликатов стиллуэлита-(Ce) и ридмерджнерита из массива Дара-й-Пиоз в процессе нагревания.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные новые данные расширяют знания о минералогии и кристаллохимии группы силикатных соединений щелочных, щелочноземельных и переходных элементов и полезны для их идентификации, а также определения новых возможностей использования синтетических аналогов данных минералов в различных областях промышленности.

Разработанный мультиметодологический подход, сочетающий различные аналитические методы, позволяет всесторонне исследовать строение, состав, колебательные свойства и кристаллохимические характеристики группы редких и сложных минералов щелочных пород, что имеет важное фундаментальное значение для понимания их структурных особенностей и практического применения в области геохимии и создания новых функциональных материалов.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа Каневой Е.В. четко структурирована. Она состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложения. Каждый раздел в главе, посвященной результатам, оканчивается краткими выводами, которые легли в основу защищаемых положений. Объем диссертации составляет 396 страниц печатного текста, включая 94 рисунка и 141 таблицу (из них 97 таблиц приведено в приложении). Список цитированной литературы содержит 715 наименований. В тексте диссертации выдержан общий научный стиль изложения. Рисунки, таблицы и цитируемость использованных источников оформлены в соответствии с действующими правилами и стандартами.

Во введении обосновывается актуальность и значимость исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, защищаемые положения, приведена информация об апробации исследовательского материала.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме диссертационной работы, приведены общие сведения о редких и сложных силикатах щелочных пород, на основе которых поставлены цели и задачи исследования в рамках диссертационной работы.

Начиная со второй и по пятую главу, диссертация содержит данные по сравнительной кристаллохимии цирконо- и титаносиликатов с гетерополиэдрическим каркасом и микропористых каркасных алюмосиликатов, кольцевых и слоистых силикатов, а также силикатов с трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре.

Шестая глава содержит данные по высокотемпературной кристаллохимии редких и аксессуарных силикатов щелочных пород.

Заключение содержит основные выводы, полученные при выполнении диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность защищаемых положений и выводов определяется применением и сочетанием широкого спектра экспериментальных, аналитических и расчетных методик. Исследования выполнены на современном оборудовании, их данные являются взаимодополняющими, что обеспечивает высокую степень достоверности полученных результатов.

Исследования, представленные в диссертации, были **апробированы** на российских и международных научных конференциях. Основные результаты, содержащиеся в диссертации, изложены в 92 публикациях: **33 рецензируемых научных статей** в журналах из Перечня ВАК РФ и из списка Web of Science и Scopus, также 59 тезисов в сборниках трудов международных и российских совещаний.

Личный вклад. Результаты диссертационной работы получены автором лично или при его непосредственном содействии. Каневой Е.В. была обоснована актуальность проблемы, определены цель и задачи, определены методы исследования. Автор принимала активное участие на всех этапах исследовательской работы, включая предварительный отбор кристаллов, сбор и обработку экспериментальных данных, проведение расчетов, сравнительный кристаллохимический анализ полученных результатов, подготовку научных публикаций в рецензируемых научных изданиях, а также лично представляла результаты работы в виде научных докладов на ведущих международных и российских конференциях.

Автореферат и научные публикации полностью отражают содержание диссертации. Тематика, методы исследования и полученные результаты полностью соответствует паспорту научной специальности 1.6.4. «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых», в частности разделам 2, 3, 5, 8, 10, 13, 15.

Комментарии и замечания по диссертационной работе:

Прежде всего, хочется отметить сами объекты исследования – двадцать редких, в том числе новых и малоизученных силикатных минералов щелочных комплексов. Соискателем получены уникальные данные по структурным особенностям при изучении минеральных видов из щелочных комплексов России и зарубежных стран: уточнены структурные модели, осуществлен анализ данных колебательной спектроскопии, определены пределы устойчивости минералов при нагревании с использованием экспериментальных методов и пр.

Следующее, что привлекает внимание при ознакомлении с диссертационной работой, это внушительный список литературы (715 наименований), который полностью обоснован как количеством изучаемых объектов, так и комплексом методов, используемых при проведении исследований в рамках диссертационной работы.

Формулировки защищаемых положений, с одной стороны, кажутся несколько общими и недостаточно конкретными, без указания установленных кристаллохимических характеристик изучаемых образцов, на получение которых и направлена вся диссертационная работа, а с другой – являются следствием необходимости обобщить (суммировать) большой объем полученных результатов по различным минеральным объектам.

Общее замечание по поводу применения изученных минералов в качестве перспективных функциональных материалов. Конечно, изученные минералы обладают необходимыми физическими свойствами для их использования в прикладных областях знания, например, материаловедения, но только в перспективе. Поэтому, учитывая специфику уникальности и редкости данных минералов, выводы об их практическом применении и создании на их основе новых функциональных материалов несколько преждевременные, в особенности, без должных экспериментальных исследований (например по синтезу наиболее перспективных минералоподобных соединений с составами, приближенными к идеальным и/или с добавлением необходимых примесей в нужной концентрации, и дальнейшей разработке методики получения/синтеза этих материалов в производственных масштабах).

В качестве замечаний хочется отметить следующие:

Глава 2 (стр. 46): в приведенной химической формуле власовита из Бурпалинского массива $\text{Na}_{1.98}(\text{Zr}_{0.97}\text{Hf}_{0.02})(\text{Si}_4\text{O}_{10.94}\text{OH}_{0.06})$ (вычисленная на основе 11 атомов кислорода) не соблюден баланс зарядов. Согласно общему правилу, формула минерала должна быть электронейтральной, поэтому, если ошибок в расчетах нет, то должно выполняться равенство $\Sigma(+)=\Sigma(-)$. Небольшое расхождение при подсчете баланса зарядов (порядка $\pm 0,01-0,02$) может быть обусловлено погрешностями анализа. В приведенной формуле разница составляет $-0,06$, что указывает или на существенные погрешности анализа, или необходимость введения в формулу позиции вакансии, что автором и предлагается на этапе обсуждения схем изоморфного замещения $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \square + \text{OH}^-$. Далее по тексту диссертации встречаются формулы, в которых также не соблюден баланс зарядов, например, в сложных многокомпонентных формулах эльпидита (стр. 54).

(стр. 87-88) При демонстрации изменения КР-спектров канкринита до и после облучения, автор указывает, что полосы $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ колебаний изменили свою конфигурацию без объяснения/предположения, почему подобные изменения имеют место. Хотя в начале соответствующего раздела (стр. 85) есть упоминание, что при облучении изменяется окраска минерала в следствии образования дырочных $(\text{CO}_3)^{\cdot -}$ радикалов, что как раз и отражается на топологии КР спектра. Кроме того, автор сообщает (стр. 88), что после нагрева образца до 550 К (277 °С) спектр КР становится таким же, как и до облучения, но при этом соответствующий спектр на рис.15 не приведен.

Глава 3 (стр. 104) таблица 21 (и далее по тексту): насколько уместно приведение низких содержаний оксидов для $\text{V}_2\text{O}_3 - 0,06$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0,01$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,08$, $\text{Ce}_2\text{O}_3 - 0,03$ и т.д.? Не являются ли данные значения ниже предела обнаружения (2σ)?

Глава 6 (стр. 191): на рисунке 66 приведены ИК-спектры образцов агреллита при нагреве. Из текста не совсем ясно, данные спектры были получены непосредственно при нагреве (*in situ*) или уже с остывших образцов? Оценивалась ли обратимость дегидратации, т.е. возможен ли обратный процесс вхождения воды в кристаллическое пространство агреллита?

Редакционные замечания:

В работе используются рисунки с подписями на английском языке (например, подписи осей графиков), что не в полной мере соответствует правилам оформления диссертационной работы, поскольку официальный язык представления работы - русский.

Иногда встречается нарушение в ссылках на нумерацию рисунков при соответствующем описании (например, стр. 87, при описании КР-спектров канкринита указана ссылка на рис. 14 с инфракрасным спектром этого минерала).

В таблицах присутствуют обозначения сносок без их приведения в тексте, а также в каких единицах приведены значения (например, таблица 21 стр. 104)

Заключение

Представленная диссертационная работа «КРИСТАЛЛОХИМИЯ РЕДКИХ И СЛОЖНЫХ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД» является законченной научно-исследовательской квалификационной работой. По своему содержанию, объему, новизне, научной и практической значимости результатов она отвечает критериям, установленным в пп. 9-11, 13 и 14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 «Положение о присуждении ученых степеней», а ее автор Канева Екатерина Владимировна заслуживает присуждения научной степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Отзыв составлен на основании рассмотрения текста диссертации, автореферата Каневой Екатерины Владимировны «Кристаллохимия редких и сложных силикатов щелочных пород» на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук.

Спивак Анна Валерьевна
доктор геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник ИЭМ РАН

Организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН),

Почтовый адрес: 142432, Московская обл., г.о. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д.4. Web-сайт организации: <http://www.iem.ac.ru>, адрес электронной почты: IEM_direct@iem.ac.ru, postmaster@iem.ac.ru, spivak@iem.ac.ru, телефон: +7(49652)44425, +7(49652)49687.

Подпись Спивак А.В. удостоверяю:

Дата 14.03.2025



*зав. лабораторией
ИЭМ РАН В.И. Кошурова*