

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Д.А. Ханина "**Хроматная минерализация в зоне гипергенеза месторождений Урала**", представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

В ёмкой по фактическому материалу и глубине его анализа диссертационной работе Дмитрия Александровича Ханина рассмотрен широкий круг вопросов, касающихся условий локализации, минералогии, геохимии и особенностях формирования хроматной минерализации в зоне гипергенеза месторождений Урала.

Актуальность работы Д.А. Ханина в практическом отношении очевидна, так как полученные данные и сделанные обобщения важны для развития минералогии, кристаллохимии и геохимии хрома и кристаллохимически близких элементов (V^{5+} , As^{5+} , и P^{5+}) в зоне окисления рудных месторождений. Полученные автором данные позволили дополнить и уточнить характеристику минералов и расширить представления о вариациях химического состава хроматов, ванадатов, арсенатов и фосфатов и системах твердых растворов между этими минералами. Последнее необходимо для прогноза вещественного (минерального) состава исходных пород и руд, правильной постановки поисково-оценочных работ скрытого оруденения, а также для вскрытия механизмов взаимодействия продуктов выветривания с биотическими составляющими ландшафта.

Актуальность в научном плане определяется тем, что в этой работе минералогия и геохимия выступили как вполне конкретное знание о судьбе кристаллического вещества в процессе химического выветривания пород и накопления хроматов в продуктах их изменения. Такой системный подход к изучению процессов, протекающих в приповерхностных обстановках, является естественным и актуальным. Следует особо подчеркнуть, что полученные данные являются надежной фактической основой для построения количественных моделей, отражающих условия формирования вторичных минералов в зонах окисления рудных месторождений.

Главным достоинством диссертационной работы Д.А. Ханина является детальный анализ закономерностей эволюции вещественного состава пород и руд в процессе химического выветривания обогащённых хромом пород и окисления сульфидных руд в приповерхностных обстановках. Это позволило

автору надежно диагностировать природные хроматы, установить их связь с ванадатами, арсенатами и фосфатами, изучить особенности химического состава и выявить главные схемы изоморфных замещений. Эта часть работы наиболее ценна еще и потому, что основана на богатом фактическом материале, не теряющем своего значения – независимо от времени и генетических построений.

В основу работы положен обширный фактический материал (более 1050 образцов хроматов и сопутствующих вторичных минералов и 48 образцов вмещающих метасоматитов и продуктов их выветривания из восьми месторождений Урала). Особое внимание уделено получению реальных цифр содержаний химических элементов в породах и минералах методами рентгенофлуоресцентного анализа и электронно-зондового микроанализа. В неменьшем объеме в работе обсуждаются в плане защищаемых положений данные, заимствованные из 150 литературных источников.

Прежде всего, необходимо отметить объективное и подробное представление фактического материала, что само по себе имеет большую практическую ценность. Работа ориентирована на широкий круг исследователей. В ней подробно обсуждаются полученные результаты, т.е. читателю предоставляется возможность проверить самому ход рассуждений диссертанта от конкретных фактов к обобщающим идеям и теоретическим построениям.

Обоснованность всех защищаемых теоретических положений, в целом, не вызывает сомнений: они безусловно могут быть приняты. Все защищаемые положения в основе своей базируются на обширном фактическом материале, полученным автором в ходе полевых работ и лабораторных исследований с помощью современных методов исследования вещества.

Первое защищаемое положение относится к характеристике хроматных проявлений Урала, которые сформировались в очень близких условиях и которые характеризуются тем, что все хроматы и обогащенные хромом оксосоли других химических классов содержат в качестве видаобразующего катиона Pb^{2+} .

Изучение зон окисления восьми месторождений Урала позволило диссертанту выявить общие черты хроматной минерализации. На основании анализа эмпирических данных автором убедительно показано, что для образования хроматной минерализации необходимо сочетание трех факторов, два из которых очевидны – это источники свинца (присутствие в рудах галенита и/или сульфосолей свинца) и хрома (обогащенные хромом слоистые силикаты и

алюмосиликаты (слюда, хлорит) околоврудных метасоматических пород), которые входят в состав природных хроматов. Третий фактор: наличие пирита, который при выветривании даёт свободную серную кислоту, под воздействием последней разлагаются слоистые силикаты метасоматитов, что приводит к переводу хрома в раствор и образованию хроматов. Этим трем факторам и отводится главная роль в процессе образования минеральных ассоциаций в зонах окисления изученных месторождений.

В рамках второго защищаемого положения в работе детально обсуждаются твердые растворы с участием анионных групп $(CrO_4)^{2-}$, $(VO_4)^{3-}$, $(PO_4)^{3-}$ и $(AsO_4)^{3-}$. На основании большого объёма химических анализов минералов автором убедительно обоснованы кристаллохимические особенности изученных минералов.

Третье защищаемое положение относится к обоснованию непрерывного ряда твердых растворов между вокеленитом и эмбреитом, которые имеют близкие структуры и которые характеризуются закономерными соотношениями Pb:Cu. Установлен структурный переход между этими минералами, который происходит в области, отвечающей 0.5 атомам Cu в формуле. Это положение обосновывается достоверными химическими анализами промежуточных членов изоморфного ряда и результатами обработки полученных данных методами математической статистики.

Четвертое защищаемое положение посвящено поведению шестивалентного хрома в зоне гипергенеза. Автором установлено, что в высшей степени окисления не только формирует собственные фазы (хроматы), но и в виде изоморфной примеси рассеивается кристаллических решетках ванадатов, арсенатов и фосфатов свинца, замещая в них V^{5+} , As^{5+} или P^{5+} . Причем повышенные концентрации CrO_4^{2-} наиболее характерны для минералов, относящиеся к структурным типам бракебушита, алюнита, аделита и цумкорита.

В заключение, несколько замечаний.

1. Изученная с участием автора кристаллическая структура эмбреита позволила вывести «кристаллохимически корректную формулу» этого минерала: $Pb_2(Pb,Cu,\square)[(Cr,P)O_4]_2(H_2O,OH,\square)$. Однако, по преобладающему катиону в позициях структуры электронейтральная формула $(Pb_2Pb(CrO_4)\cdot 2H_2O)$ не получается. Возможны следующие варианты кристаллохимических формул,

вытекающих из обобщенной формулы $Pb_2(Pb,Cu,\square)[(Cr,P)O_4]_2(H_2O,OH,\square)$ (в скобках номера химических анализов, приведенные в табл. 5.3.1.):

- а) $Pb_2(Pb_{0,5}\square_{0,5})_{\Sigma=1,0}[(Cr_{0,5}P_{0,5})_{\Sigma=1,0}O_4]_2 \cdot H_2O$ (1-4, 7, 10 и др.);
- б) $Pb_2Pb[(Cr_{0,5}P_{0,5})_{\Sigma=1,0}O_4]_2(OH)$ (5, 6, 9, 10 и др.);
- в) $Pb_2(Cu_{0,5}\square_{0,5})_{\Sigma=1,0}[(Cr_{0,5}P_{0,5})_{\Sigma=1,0}O_4]_2 \cdot H_2O$ (29);
- г) $Pb_2Cu[(Cr_{0,5}P_{0,5})_{\Sigma=1,0}O_4]_2(OH)$ (28).

2. На с. 208 автор отмечает, что «...возникает обогащенный хроматным анионом $(CrO_4)^{2-}$ кислотный раствор, который способен реагировать с катионами металлов». Это не совсем так, поскольку увеличение степени полимеризации происходит с уменьшением pH, то есть с увеличением кислотности протекает реакция

3. Роль серной кислоты как окислителя сильно преувеличена, поскольку серная кислота является сильным окислителем только в концентрированном виде и при нагревании. Для разбавленной H_2SO_4 окислительные свойства нехарактерны.

4. По данным автора в зоне окисления встречаются карбонаты (церуссит, малахит, азурит), которые неустойчивы при низких pH (в кислой среде).

Отмеченными выше замечаниями мы ограничим разбор основных защищаемых положений диссертации. Не оставляет сомнения достаточный объем фактических данных и научный уровень их анализа при обосновании достоверности полученных автором научных результатов. Сделанные выше замечания не опровергают ни одного из защищаемых положений, будучи не принципиальными и в той или иной мере дискуссионными.

Результаты исследований и разработанные в диссертации Д.А. Ханина положения могут быть успешно использованы в организациях, проводящих геологическое изучение зон окисления рудных месторождений на Урале и в других регионах на предмет их практического применения. Полученный материал может быть использован в курсах лекций по геологии, поискам и разведке твердых полезных ископаемых, минералогии и геохимии, читаемых на геологических факультетах в университетах и других высших учебных заведениях.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертационной работы и ранее опубликованным Д.А. Ханиным работам. Основные результаты исследований достаточно полно опубликованы в научной печати (14 работах, включая 6 статей в периодических изданиях,

рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ), а также доложены на российских и международных конференциях.

Считаю, что диссертационная работа Д.А. Ханина отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9-14), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и её автор Дмитрий Александрович Ханин заслуживает ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.



Кривовичев Владимир Герасимович

доктор геолого-минералогических наук (специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография), профессор

Профессор кафедры минералогии Института наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета

Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

v.krivovichev@spbu.ru

10 апреля 2017 г.



Отзыв получечен

14.04.2017

С отзывом

14.04.2017