

Отзыв на автореферат диссертации и диссертацию

Лыковой Инны Сергеевны

Минералы группы эпистолита: посткристаллизационные преобразования и их кристаллохимические механизмы (природные системы и модельные эксперименты)

От Зайцева Виктора Анатольевича, проживающего; г. Москва, ул. Зеленоградская д. 21 к. 1 кв. 64, моб. телефон +79104736108, адрес электронной почты va_zaitsev@inbox.ru, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Диссертация Инны Сергеевны Лыковой является высококвалифицированной научной работой и посвящена изучению минералогии и кристаллохимии минералов группы эпистолита и родственных им соединений.

Актуальность работы определяется широким развитием и разнообразием этих минералов в агпатитовых минеральных ассоциациях, поэтому они имеют важную роль как индикаторные минералы. Ионнообменные свойства этих минералов позволяют рассматривать их как возможные прототипы будущих катализаторов, сорбентов и т.д. Кроме того, первичные фосфорсодержащие минералы группы в ряде случаев важными с точки зрения геохимического баланса фосфора, поэтому понимание их первичной природы минералогии является критическим для оценки состава магмы.

В диссертационной работе детально изучены образцы гетерофиллосиликатов группы эпистолита и родственных им минералов из пяти щелочных массивов Мира, проведены экспериментальные работы с целью выявления роли гидролиза и ионнообменных реакций в преобразовании фосфорсодержащих и бесфосфорных членов группы, с формированием новых минеральных форм. В ходе работы Решено 11 кристаллических структур. Детально изучена кристаллохимия Cu-, Ag- и Zn-замещенных форм гетерофиллосиликатов группы эпистолита – мурманита и ломоносовита, уточнена кристаллическая структура вигришинита – цинкового титаносиликата, близкородственного мурманиту. Диссертантом и при участии диссертанта описано три минеральных вида – кальциомурманит, винришинит и звягинит, выявлены Открыты разновидности мурманита, обогащенного халькофильными элементами Zn, Pb, и показан ионнообменный генезис этих разновидностей.

Установлено, что практически все минералы гр. эпистолита (исключая беталомонософит) обладают сильными катионообменными свойствами.

Исследования проведены на высоком научном уровне с применением огромного комплекса современных аналитических методов.

По результатам исследования опубликовано 12 статей, и что сближает эту работу с докторскими диссертациями.

Вместе с тем, к автореферату существует ряд замечаний. Поскольку автореферат принципиально не может вместить всю полноту информации, для прояснения ситуации мне пришлось обратиться к соответствующим разделам полного текста диссертации, таким образом эти замечания являются замечаниями и к автореферату и к диссертации.

1) Восприятие результатов экспериментов осложняется тем, что таблицы с условиями экспериментов вынесены в отдельную главу. К ней приходится постоянно обращаться при чтении.

2) Ни в автореферате, ни в диссертации не указывается размерность используемой для экспериментов фракции минералов, что читатель должен считать все кристаллы равными по размерам тем, что приведены на фото? Между тем, именно распределение частиц твердой фракции по размерам являются критическим фактором для гетерогенных реакций, поскольку площадь поверхности быстро растет с увеличением степени дробления. В результате непонятно,

как в дальнейшем трактовать оценку скорости обмена, поскольку она выражена в % от объема зерен к времени. Гораздо логичнее было бы указывать ее как отношение ширины замещенной зоны ко времени.

3) Не очень хорошо выглядит употребление в диссертации и особенно в автореферате термина «высоконатриевые растворы» к растворам NaCl и NaHCO_3 с концентрацией 0.01 моль/л, при том, что в автореферате их концентрация численно не обозначена, а растворы других солей, используемых в большинстве экспериментов – 1 моль экв/л или $1/5 \div 1/2$ моль экв/л.

4) В работе не проведено анализа тех линейных зависимостей, которые образуют точки составов. В результате автор проходит мимо выводов, которые находятся прямо на поверхности.

Например, на диаграмме Na-Zn для минералов серии мурманит - виргерштейнит (рис. 3.18) было бы логично ожидать, что точки составов должны лежать на прямой с наклоном 1:2, соответствующий замене $4\text{Na}^+ \rightarrow 2\text{Zn}^{2+}$. Вместо этого, они образуют поле, в котором можно выделить три группы, две из них близки к линиям с таким наклоном: одна из которых перемыкает ось Na в значении 3, вторая – в значении 1.5 (эти группы наблюдаются на разных месторождениях), и еще одна – в которой содержания этих элементов не коррелированы между собой и часто наблюдается избыток катионов против теоретического – только для анализов из пегматита на Малом Пункуруайве. Таким образом, очевидно, что может идти речь идет о нескольких изоморфных рядах. С другой стороны, поскольку не приведены ни микрофотографии, на которых было бы видно соотношение разных по содержанию Na и Zn разностей, ни зависимости параметров элементарной ячейки от соотношения этих элементов, у дотошного читателя может возникнуть вопрос, не являются ли наблюдаемые зависимости результатом анализа тонкой механической смеси?

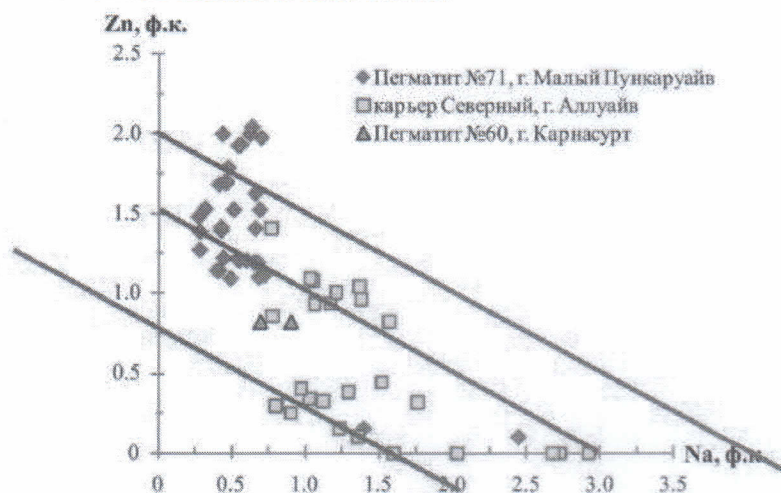


Рис. 3.18. Содержания Na и Zn (а.ф., рассчитанные на 4 Si+Al) в минералах ряда мурманит-виргерштейнит из трех ультраапатитовых пегматитов Ловозерского массива (на основании 63 электронно-зондовых анализов).

В экспериментах диссертанта, напротив, наблюдается наличие зависимостей с наклоном 1:1 (рис. 4.20), что требует какого-то другого объяснения, нежели замещение $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. Например, $\text{Na}^+ + \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$ (но это требует исследования).

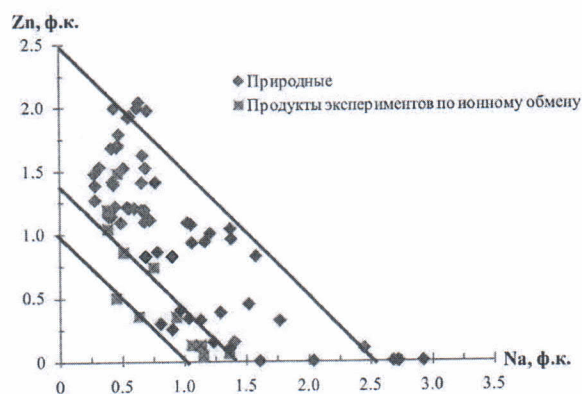


Рис. 4.20. Содержания Na и Zn (а.ф., рассчитанные на 4 Si+Al) в продуктах опытов по ионному обмену мурманита в растворе $ZnSO_4$ в сравнении с членами природного твердого раствора мурманит-вигришинит.

5) Ни в автореферате ни в диссертации практически не рассматривается соотношение выноса/привноса катионов и анионов в исследуемых ионообменных процессах. Между тем, оно является очень интересным, если не сказать одним из ключевых аспектов для понимания этого процесса, и имеет значение как для кристаллохимии образующихся фаз, так и для общей химии процесса.

5а) Рассмотренное автором декатионирование соболевита (если предположить, что в этом процессе выносятся Na_3PO_4) должно характеризоваться в координатах Na:P образованием тренда с наклоном 3:1. Вместо этого точки на приводимой автором диаграмме образуют тренд с наклоном, близким к 1:5 (рис. 3.8),

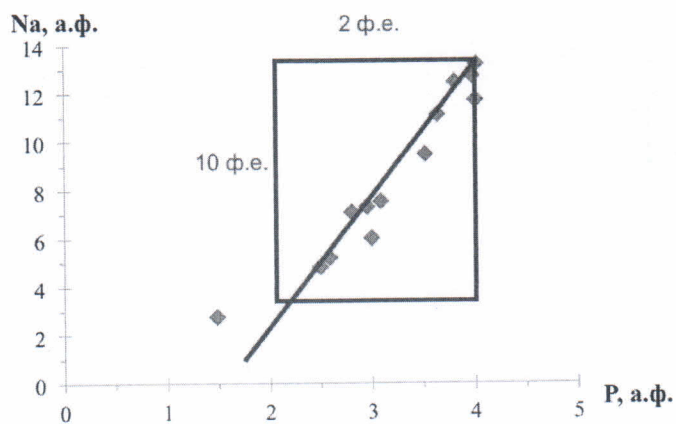
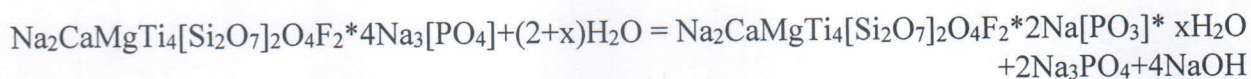
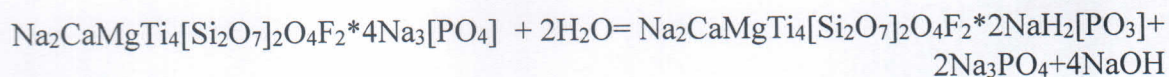


Рис. 3.8. Содержания Na и P (а.ф., рассчитанные на 4 Si+Al) в соболевите и продуктах его декатионирования в природе. Образец из отвалов подземного рудника Умбозеро, г. Аллуайв, Ловозеро. Диаграмма построена на материале 13 электронно-зондовых анализов.

Это показывает, что процесс может быть описан как реакция:



либо



Это значит, что процесс должен приводить либо к полимеризации остающихся в межпакетном пространстве групп PO_4 , либо к формированию в межпакетном пространстве кислого фосфата, либо, к частичному протонированию каких-то атомов кислорода, формирующих пакеты. Эти рассуждения кажутся очевидными, они возникают прямо в ходе чтения и отсутствие обсуждения: что же именно происходит в этом процессе, отсутствие попыток обнаружить протонирование или полимеризацию спектральными методами выглядят как недоделки.

5б) Значимое превышение соотношение Na над P наблюдалось выщелачивании ломоносавита, Н.И. Забавниковой (1967): при по ее данным в растворах выщелачивания среднее соотношение $\text{Na:P} = 4.5$ и самим диссертантом: отношение дефицита Na к дефициту P в пределах 4.56-4.65, а также при выщелачивании вуонимита диссертантом: отношение дефицита Na к дефициту P на первой стадии выщелачивания 6.1-6.8, сквозное 4.1-4.8. Рассмотрение баланса Na, K и фосфора в ионообменных экспериментах с вуонемитом в растворах KCl и KH_2PO_4 также показывают, что происходит преимущественный вынос катионов по отношению к анионам.

Результаты экспериментов диссертанта по выщелачиванию ломоносавита и вуонемита растворами NaHCO_3 и NaCl также почти всегда демонстрируют преимущественное выщелачивание из этих минералов Na по отношению к P. При этом концентрация Na в используемых растворах – невелика, она сопоставима с той концентрацией Na, которая возникает в воде за счет выщелачивания Na из минералов в процессе экспериментов.

Изменение соотношения анионов и катионов при выщелачивании ломоносавита и вуонемита во всех этих экспериментах должно приводить к существенному изменению pH, для ломоносавита об этом дисбалансе диссертант знал заранее, почему же не было проконтролировано pH растворов?

б) Диссертант детально документирует изменение состава твердых фаз в продуктах ионообменных экспериментов в растворах KCl, K_2HPO_4 и CuSO_4 , AgNO_3 , CuSO_4 , ZnSO_4 и CsNO_3 , и др. но при этом химия процесса особенно подробно не обсуждается, и автор проходит мимо очевидных парадоксов:

ба) Не сопоставляется поведение содержаний фосфора и натрия с продуктами выщелачивания водой, и не обсуждается вопросом о том, что поведение этих элементов существенно меняется в растворах. Например, почему дистиллированная вода активно выщелачивает из ломоносавита и натрий и фосфор, а добавка сравнительно небольшой концентрации CuSO_4 или KCl -останавливает этот процесс, хотя ни анионы, ни катионы этих солей в процессе не задействованы?

бб) Диссертантом отмечается образование на ломоносавите кристаллов сульфата цинка в эксперименте при 150°C в их 1M раствора ZnSO_4 , т.е. 16%, тогда как табличная растворимость сульфата Zn в воде возрастает с ростом температуры и составляет 60% уже при 100°C . Этот можно объяснить, если предположить, что в результате взаимодействия с ломоносавитом раствор становится щелочным и выпадает не сульфат, а основной сульфат цинка. То же самое можно сказать и о кристаллизации хорида кобальта.

7) Наблюдения, описанные в замечаниях 5б, 6а, 6б свидетельствует о важной роли такого фактора как кислотность/щелочность. Более того, по определению, гидролиз это

взаимодействие с водой, в котором происходит разрушение молекул воды с образованием новых соединений, поэтому одной из главных характеристик процесса гидролиза является показатель pH. Но именно влияние этого фактора и не обсуждается автором.

8) Возникает недоумение по поводу соотношения длительности экспериментов при разной температуре: эксперименты по ионному обмену при 130°C проводились в диапазоне времен до 5 часов до 7 суток, а при 90°C – всего пять часов. Как известно, скорость химических реакций существенно возрастает с температурой, поэтому есть смысл увеличивать длительность экспериментов при понижении температуры для получения сравнимых результатов, а не наоборот.

9) С другой стороны, говоря о длительности экспериментов по ионному обмену, нельзя не остановиться на том интересном результате, что начальная стадия выщелачивания в вуонемите составляет 170-180 часов как при температуре 55°, так и при температуре 90 °C. Наблюдение это требует некоего обсуждения со стороны автора для обоснования времени дальнейших экспериментов, но это не сделано.

10) При рассмотрении приводимых в автореферате и диссертации изображений вещества после эксперимента складывается впечатление, что в экспериментах по ионному обмену происходит метасоматическое образование новой фазы, частично наследующей структуру и особенности состава, но контрастной с исходным веществом, а наблюдаемые в микронзондовых анализах вариации являются лишь отражением пропорций, в которых новая фаза и старая смешаны в области анализа (в явном виде о существовании фазовой границы диссертантом говорится лишь в отношении Ag-замещенной фазы в мурманите. В этом случае теряет смысл понятие изоморфной емкости в отношении катионов, селективности обмена, поскольку процесс управляется не наступлением равновесной концентрации между раствором и твердой фазой, а истощением твердой фазы в обменном равновесии с раствором. При этом имеет смысл оперировать соотношением активности катионов при котором достигается равновесное сосуществование двух твердых фаз, но задача такого рода в работе не ставилась и не решалась.

11) При детальном рассмотрении получаемые в экспериментах диссертантом зависимости иногда выглядят парадоксально: например, содержание К в продуктах взаимодействия мурманита с раствором (рис. 4.16) : Для экспериментов при 60°C более увеличение концентрации калия в растворе приводит к уменьшению её в продукте реакции. Продукты, полученные при взаимодействии с 0.5 Н раствором при 60 С имеют более высокое содержание К, чем при 90С. Но диссертант делает вид, что этих противоречий не замечает.

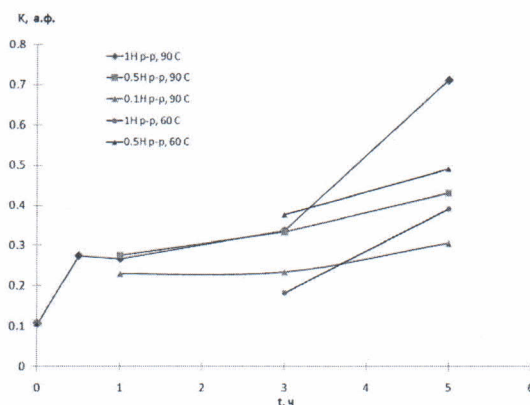


Рис. 4.16. Содержание К в продуктах взаимодействия мурманита с раствором КСl в зависимости от температуры, времени опыта и концентрации раствора. По вертикальной оси отложены формульные коэффициенты в расчете на $4(\text{Si}+\text{Al})$.

12) Значительное место в автореферате и диссертации занимает оценка константы скорости реакции обмена Ag в мурманите. Но уравнения самой реакции не приводится, поэтому остается вопросом, о чем же собственно, идет речь: поскольку под скоростью реакции понимается изменение количества вещества в единицу времени в единице объема, поскольку неясно, к какой среде его относить. Можно предположить, что он относится к жидкости, но это предположение. Строго говоря, в данном случае нужно говорить о кажущемся коэффициенте скорости, эффективном при постоянной площади зерен и при постоянной концентрации раствора, тогда как корректная величина должна иметь другую размерность. При этом, все эксперименты, по которым сделаны оценки, были выполнены при одной концентрации серебра в растворе, значит расчёты каждого из коэффициентов сделаны только косвенным образом - по изменению скорости реакции концентрации в одном эксперименте. Но реакция гетерогенная, поэтому на изменение скорости должно оказывать свое влияние и исчерпание твердой фазы и изменение поверхности зерен, и изменение ширины диффузионной зоны от поверхности кристаллов до зоны реакции. Остается непонятным, как учитывались все эти факторы. Методическая часть этой работы является чрезвычайно интересной, поэтому её отсутствие в работе – очень досадно.

Большинство высказанных замечаний относятся к экспериментальной части работы, которая практически вся может быть опущена без ущерба для обоснованности защищаемых положений. Поэтому несмотря на все высказанные замечания, и учитывая, что диссертантом получен огромный объем новой минералогической информации, и для защиты диссертации в принципе необходим не весь объем полученных данных, а было бы достаточно ограничиться, только наблюдениями на природных объектах и кристаллохимическими исследованиями, обоснованность всех четырех защищаемых положений, приведенных в автореферате не вызывает сомнений. Работа изложена четким и ясным научным языком.

Таким образом, работа соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Лыкова Инна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 - минералогия, кристаллография.

Старший научный сотрудник
геохимии и рудоносности
ГЕОХИ РАН им. В.И.Вернадского

В.А. Зайцев

01.02.2016
В.А. Зайцев
Уч. секр.

с отзывом
01.02.2016

овер

(2016)

Авторская
РАН