

ОТЗЫВ

об автореферате диссертации **Н. Н. Кошляковой** «*Кристаллохимия и особенности минералогии эксгальционных арсенатов и ванадатов*», представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Судя по автореферату, представленная к защите диссертация обобщает значительный по объему и научно актуальный материал исследований поликомпонентных фосфат-ванадат-арсенатных минерализаций фумарольного происхождения с современных камчатских вулканов и некоторых палеовулканогенных и техногенных аналогов. Работа заслуживает подробного анализа, но вследствие ограниченности времени нам приходится ограничиться лишь кратким откликом.

В качестве защищаемых диссертанткой выдвинуто четыре научных вывода.

1. *В фумарольных эксгальциях при высоком окислительном потенциале формируется особый химико-генетический тип богатой мышьяковой минерализации. Она представлена только безводородными высокотемпературными (> 400–500 °С) арсенатами, в большинстве своем являющимися эндемиками этой формации. Набор видообразующих катионов в эксгальционных арсенатах и ванадатах: Cu^{2+} , Mg, Al, Fe^{3+} , Ti, Zn, Ca, Na, K. Среди всех геологических формаций, где известны минералы этого химического класса, поствулканическая фумарольная формация характеризуется наибольшим разнообразием и распространением арсенатов с щелочными металлами и оксоарсенатов.*

Диссертанткой исследованы активные фумаролы Арсенатная и Ядовитая на Втором конусе Северного прорыва БТТИ, Южное фумарольное поле на Толбачике, палеофумаролы на хребте Томас Рэйдж (США), техногенные эксгальционные осадки в составе металлургических шлаков (г. Лаврион, Греция). В составе современных природных фумарольных минерализаций, образовавшихся в интервале температур 400–1000 °С, обнаружено и исследовано множество поликомпонентных фосфат-ванадат-арсенатных кислородных солей, включая открытие 7 новых арсенатов и двух ванадатов. В качестве основных методов использованы аналитическая СЭМ и рентгеновская дифрактометрия.

Рассматриваемое защищаемое положение выглядит достаточно обоснованным. В качестве небольших замечаний можно выдвинуть следующее. Во-первых, фумарольные минерализации являются не поствулканическим, а вполне вулканическими, как это и

написала сама диссертантка в автореферате на стр. 9, – т. е. эти минерализации представляют собой один из конкретных продуктов единого процесса вулканизма. Во-вторых, фумарольные минерализации не следует рассматривать в качестве формации. В действительности в рассматриваемом контексте формацией является не фумарольная минерализация, а весь комплекс продуктов вулканизма, который и представляет собой геологическую вулканогенную формацию. Исследованные диссертанткой минерализации гораздо естественней рассматривать в статусе одной из довольно многочисленных фаций вулканизма. Кроме того, нельзя не отметить ряд нелепых словосочетаний, лишь затуманивающих смысл полученных автором результатов: «выполнена характеристика» (характеристику делают, а не выполняют), «решены кристаллические структуры» (решают задачи, здесь – очевидный жаргонизм), «отложения современных фумарольных систем» (отлагаются минералы, а не системы), «безводородные минералы» (без групп (ОН) и (или) H₂O? Или что-то другое, например, протоны в катионной решетке?); «минералы химического класса» (так могли писать в эпоху Й. Я. Берцелиуса, а после А. С. Поваренных классификации минералов стали кристаллохимическими).

2. Для проявлений эксгаляционной арсенатной и ванадатной минерализаций характерна температурная зональность, обусловленная фракционирование компонентов с различной летучестью в вулканических газах. В фумароле Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка), являющейся крупнейшим в мире проявлением эксгаляционной арсенатной и ванадатной минерализации, парагенетические ассоциации с ростом температуры сменяются в следующем порядке: [арсенаты и оксоарсенаты меди] → [разнообразные арсенаты, содержащие видообразующие Mg, Cu²⁺, Zn, Fe³⁺, Al, Ti⁴⁺, K, Na, Ca и часто в качестве дополнительных анионов Fe⁻, Cl⁻ или O²⁺] → [арсенаты, фторарсенаты и ванадаты Na, Ca и Mg, в которых как существенная примесь может присутствовать P, замещающий As⁵⁺ и V⁵⁺]. Такая зональность четко говорит о том, что в данных условиях летучесть мышьяка существенно выше, чем у фосфора и ванадия.

Диссертанткой установлено, что исследованная ею Арсенатная фумарола характеризуется вертикальной зональностью, обусловленной в основном температурным фактором. В рамках этой зональности в направлении снизу вверх (вектор снижения температуры минералообразования) выделены три минеральные зоны: А – «ангидритовая, от 700°C (сульфаты (?) + арсенаты > ванадаты > фосфаты) → «аллюодитовая» (арсенаты > ванадаты) → «полиминеральная», 550°C (арсенаты). Показано также, что зональный переход осуществляется кристаллохимически неконтрастно, реализуясь как тенденция практически непрерывного изменения состава поликомпонентных смесей как в катионной

(1), так и анионной (2) решетках (снизу вверх): 1) (Na, Ca, Mg) \rightarrow (Mg, Ti, Al, Fe³⁺, Ca, Na, Zn, Cu²⁺) \rightarrow (Cu²⁺, Ca, Na, Mg); 2) (S + As, V, P) \rightarrow (As, V) \rightarrow (As).

Рассматриваемое защищаемое положение выглядит хорошо обоснованным, особых замечаний не вызывает. Единственное, что остается не совсем понятным, так это способ определения температуры минералообразования — то ли это результат непосредственного измерения на фумароле, то ли вычисления по фазовым диаграммам.

3. *Арсенаты группы аллюодита в фумарольных эксгальциях формируют сложную систему многокомпонентных твердых растворов лишь с одним существенным разрывом. В ней выделяются ряд брадачекит $A^{(2)}Na^{A(1)}Cu^{M(1)}Cu^{M(2)}[{}^TAsO_4]_3$ – цинкобрадачекит $A^{(2)}Na^{A(1)}Cu^{M(1)}Cu^{M(2)}Zn_2[{}^TAsO_4]_3$ и обширное поле, охватывающее остальные восемь известных в данной формации арсенатов этой группы (йохиллерит, никенихит, кальциййохиллерит, бадаловит, магнизохатерит, хатерит, параберцелиит и хреновит) с широкими вариациями состава катионов в позициях A и M, включая видообразующие Na, Ca, Cu²⁺, Mg, Al и Fe³⁺. Существование разрыва в данной системе объясняется деформацией структуры вследствие ян-теллеровского искажения октаэдра M(1)O₆ при заселении катионом Cu²⁺ позиции M(1), что приводит к существенному увеличению параметра c и угла β моноклинной элементарной ячейки у минералов ряда брадачекита по сравнению с остальными членами группы. Максимумы распространенности приходятся на те химические разновидности арсенатов группы аллюодита, у которых суммарные содержания крупных катионов (Na, Ca и примесный K, в атомах на формулу) близки к целым числам 1, 2 или 3.*

На примере наиболее многочисленной по видам группы аллюодита диссертанткой проанализированы наиболее принципиальные вопросы катионного изоморфизма в твердых растворах арсенатов. Ею показано, что в условиях непрерывной смесимости, распределение катионов по структурным позициям характеризуется достаточно высокой степенью упорядоченности, что и приводит к целочисленным коэффициентам. Это реализуется и в позициях крупноразмерных ионов щелочных и щелочноземельных металлов, и в позициях более мелких и более сильно поляризующих (ян-теллеровское искажение) ионов. Однако при всем этом можно предположить, что зарегистрированное кристаллохимическое состояние минералов в рассматриваемой группе не является окончательным. Нельзя исключить, что по мере «старения» таких арсенатов распределение катионов по позициям может несколько измениться, что приведет к некоторому изменению номенклатуры внутри группы и появлению нехитрых

предпосылок для дальнейшего наращивания числа новых минеральных видов и разновидностей.

Рассмотренное защищаемое положение мы признаем вполне обоснованным, заслуживающих внимания замечаний к этой части диссертации у нас не нашлось.

4. Особенности катионного и анионного изоморфизма для представителей различных групп (структурных типов) арсенатов и ванадатов в фумарольных системах Толбачика заметно различаются. Для гранатов ряда шеферита $(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2[\text{VO}_4]_3$ – берцелита $(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2[\text{AsO}_4]_3$ и имеющих ту же общую стехиометрию новых минералов – членов ряда удинаита $\text{NaMg}_4[\text{VO}_4]_3$ – арсенудинаита $\text{NaMg}_4[\text{AsO}_4]_3$ существенно только замещение $\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{As}^{5+}$, а для членов ряда вагнерита $\text{Mg}_2[\text{PO}_4]\text{F}$ – арсеновагнерита $\text{Mg}_2[\text{AsO}_4]\text{F}$ – только $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{As}^{5+}$. Для минералов группы апатита, представленных членами изоморфной системы свабита $\text{Ca}_5[\text{VO}_4]_3\text{F}$ – плинцусита $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ – фторапатита $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$, в широких пределах реализуются лишь замещения $\text{As}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{P}^{5+}$. В отличие от минералов этих четырех структурных типов, для которых в фумарольной формации значим только изоморфизм в тетраэдрически координированных позициях (T^{5+}) при постоянстве состава катионов, арсенаты группы дюрангита с общей формулой $\text{AM}(\text{AsO}_4)\text{X}$ формируют здесь сложную поликомпонентную систему твердых растворов тилазит–дюрангит–максвеллит–арсенонатротитанит с сопряженными изо- и гетеровалентными замещениями в позициях А (Ca, Na), М (Mg, Al, Fe^{3+} , Ti) и X (F, O).

В части минеральной систематики диссертантка обобщила результаты минералого-кристаллохимических исследований 4 групп минералов, 4 изоморфных рядов и одного нового техногенного минерального вида.

Группа аллюодита включает 10 моноклинных минералов состава $(\text{Na,Ca,Cu})_3(\text{Mg,Fe})_3[\text{AsO}_4]_3$ – $(\text{Na,Ca})_3(\text{Mg,Fe,Cu})_2[\text{AsO}_4]_3$, в том числе 6 новых минеральных видов – *цинкобрадачекита* $\text{NaCu}(\text{CuZn}_2)[\text{AsO}_4]_3$, *бадаловита* $\text{Na}_2(\text{Mg}_2\text{Fe})[\text{AsO}_4]_3$, *кальцийохиллерита* $\text{NaCaMg}_3[\text{AsO}_4]_3$, *магнезиохатертита* $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_2[\text{AsO}_4]_3$ и *хреновита* $\text{Na}_3\text{Fe}_2[\text{AsO}_4]_3$. «**Группа граната**» объединила кубические минералы со структурой гранатов из современных фумарол, образующие изоморфный ряд *берцелита* $(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2[\text{As}_3\text{O}_{12}]$ –*шеферита* $(\text{NaCa}_2)\text{Mg}_2[\text{V}_3\text{O}_{12}]$, и тройную систему техногенных фосфатсодержащий ванадатов $(\text{NaCa}_2)_3(\text{Mg,Ni,Fe})_2[\text{V}_{2.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{12}]$ из металлургических шлаков плавилен г. Лаврион (Греция). **Группу апатита** образуют твердые растворы гексагональных фаз с апатитовой структурой – $\text{Ca}_{10}[\text{P}_6\text{O}_{24}]\text{F}_2$ (*фторапатит*)– $\text{Ca}_{10}[\text{As}_6\text{O}_{24}]\text{F}_2$ (*свабит*)– $\text{Ca}_{10}[(\text{Si,S})_6\text{O}_{24}]\text{F}_2$ (*эллестадит*)– $\text{Ca}_{10}[\text{V}_6\text{O}_{24}]\text{F}_2$. В рамках этой группы диссертанткой выявлена особая разновидность твердого раствора, которой

приписан статус нового минерала *плиниусита* с эмпирической формулой $(\text{Ca}_{9.78}\text{Na}_{0.12}\text{Sr}_{0.06}\text{Fe}_{0.04})_{10}[(\text{V}_{3.36}\text{As}_{1.32}\text{P}_{0.90}\text{S}_{0.24}\text{S}_{0.18})_6\text{O}_{24}]\text{F}_2$. **Группа дюрантиста** представлена двумя изоморфными по катионной подрешетке рядами моноклинных арсенатов: 1) *тилазита* $\text{CaMg}[\text{AsO}_4]\text{F}$ – *максвеллита* $\text{NaFe}[\text{AsO}_4]$ (современная фумарола Арсенатная) и 2) *дюрантиста* $\text{NaAl}[\text{AsO}_4]\text{F}$ – *максвеллита* $\text{NaFe}[\text{AsO}_4]\text{F}$ (палеофумарола Томас Рейндж, США). **Ряд тетрагональных твердых растворов**, обусловленный непрерывным V–As изоморфизмом в анионных подрешетках двух новых минералов – *удинаита* $\text{NaMg}_4[\text{VO}_4]_3$ и *арсенудинаита* $\text{NaMg}_4[\text{AsO}_4]_3$. Эти минералы обнаружены только в высокотемпературной ангидритовой зоне фумаролы Арсенатной. **Ряд моноклинных твердых растворов**, обусловленный непрерывным P–As изоморфизмом в анионных подрешетках *вагнерита* $\text{Mg}_2[\text{PO}_4]\text{F}$ – *арсеновагнерита* $\text{Mg}_2[\text{AsO}_4]\text{F}$. При этом установлено, что твердые растворы с преобладанием фосфатного минала характерны для высокотемпературной «ангидритовой» зоны фумаролы Арсенатной, а твердые растворы с преобладанием мышьякового минала – для низкотемпературной поликомпонентной зоны. Наконец, в шлаках плавилен г. Лаврион выявлен ранее неизвестный **техногенный никелевый аналог лионсита** с принципиальной формулой $\text{Ni}_2(\text{Mg},\text{Ni})_2(\text{Fe},\text{Ni})_4[\text{VO}_4]_6$.

Эта часть диссертации – наиболее ценная, само участие диссертантки в открытии множества новых минералов говорит о многом. В качестве незначительных замечаний можно отметить шероховатости в расчетах эмпирических формул минералов и, разумеется, неудачное определение «группа граната» в приложении к арсенатам-ванадатам. Группу граната образуют, безусловно, силикаты, а в рассматриваемом случае правильнее говорить и писать о гранатоподобных по структуре минералах.

В качестве общих замечаний к автореферату, а возможно и собственно диссертации мы выдвигаем следующее. Во-первых, вызывает сожаление, что автор не привела ни одной таблицы с фактическими данными своих микронзондовых исследований. Нет сомнений, что она лично осуществила большое и качественное исследование, но все-таки хотелось бы увидеть не только схоластические формулы, но и соответствующие эмпирические данные. У нас имеется собственный значительный опыт изучения фумарольных минерализаций (карбонатных, сульфатных, фосфатных, оксидных) и именно поэтому мы знаем, сколь сложными и даже неопределенными могут быть аналитические данные по твердофазным смесям. Во-вторых, в расчете на будущее можно рекомендовать оценку степени эфемерности минералов в современных фумарольных минерализациях путем хронологически отложенных повторных анализов. Нам приходилось убеждаться, что при повторных исследованиях таких минерализаций некоторые фазы не подтверждаются, зато появляются другие. Понятно, что такое может и

не приключиться, но проверить, имея дело со столь мобильными смесями, было бы полезно.

Подводя итог, мы приходим к общему заключению о том, что выдвинутая на защиту диссертация *«Кристаллохимия и особенности минералогии эксгальционных арсенатов и ванадатов»* обладает высокими достоинствами и, безусловно, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 25.00.05–минералогия, кристаллография. А ее автор – **Кошлякова Наталия Николаевна** – вполне заслуживает присвоения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Главный научный сотрудник Института геологии
Коми НЦ УрО РАН, лаб. петрографии, д. г.- м. н.

15.04.2019

 **Валерий Иванович Силаев**

Старший научный сотрудник Института геологии
Коми НЦ УрО РАН, лаб. экспериментальной минералогии,
к. г.- м. н.

15.04.2019

 **Александр Евгеньевич Сухарев**

Научный сотрудник Института геологии
Коми НЦ УрО РАН, лаб. петрографии, к. г.- м. н.

15.04.2019

 **Антон Фёдорович Хазов**

Институт геологии имени академика Н. П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 74

sukharev@geo.komisc.ru

8(8212) 24-09-70

