

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Геологический факультет

СТЕНОГРАММА
ЗАСЕДАНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 501.002.06

12 мая 2017 года

Защита диссертации ХАНИНЫМ ДМИТРИЕМ АЛЕКСАНДРОВИЧЕМ

на тему:

«Хроматная минерализация в зоне гипергенеза месторождений Урала»
на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук
по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Москва – 2017 г.

Стенограмма

заседания диссертационного совета Д 501.002.06

12 мая 2017 года

ПРЕДСЕДАТЕЛЬСТВУЕТ – и.о. председателя диссертационного совета

д.г.-м.н., проф. БОРИСОВ М.В.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ – д.г.-м.н., вед.н.с. КИСЕЛЕВА И.А.

На заседании присутствовали:

1. Борисов М.В. д.г.-м.н., 25.00.09, геол.-мин. науки
2. Киселева И.А. д.г.-м.н., 25.00.05, хим. науки
3. Акинфиев Н.Н. д.х.н., 25.00.09, геол.-мин. науки
4. Балицкий В.С. д.г.-м.н., 25.00.05, хим. науки
5. Белоконева Е.Л. д.х.н., 25.00.05, хим. науки
6. Боруцкий Б.Е. д.г.-м.н., 25.00.05, геол.-мин. науки
7. Гаранин В.К. д.г.-м.н., 25.00.09, геол.-мин. науки
8. Гурский Ю.Н. д.г.-м.н., 25.00.09, геол.-мин. науки
9. Еремин Н.Н. д.х.н., 25.00.05, хим. науки
10. Кошуг Д.Г. д.г.-м.н., 25.00.05, геол.-мин. науки
11. Леонюк Н.И. д.х.н., 25.00.05, хим. науки
12. Матвеев А.А. д.г.-м.н., 25.00.09, геол.-мин. науки
13. Осадчий Е.Г. д.х.н., 25.00.05, хим. науки
14. Пеков И.В. д.г.-м.н., 25.00.05, хим. науки
15. Пушаровский Д.Ю. д.г.-м.н., 25.00.05, геол.-мин. науки
16. Спиридонов Э.М. д.г.-м.н., 25.00.05, геол.-мин. науки
17. Ульянов А.А. д.г.-м.н., 25.00.05, геол.-мин. науки
18. Якубович О.В. д.г.-м.н., 25.00.05, геол.-мин. науки

Борисов М.В.:

Уважаемые члены диссертационного совета давайте начинать нашу работу. Но прежде, чем мы приступим к сегодняшней повестке дня, я

хотел сказать следующее, наш диссертационный совет, по всей вероятности, прекращает свою деятельность в ближайшее время и здесь некоторые статистические данные. Практически все, кто здесь присутствует из членов диссовета, были на этом ста сорока одном заседании диссовета, но часть - это защиты были, часть - это были организационные заседания за это время. Первое заседание у нас прошло 12 октября 2001 года. За это время было защищено девяносто девять диссертаций. Из них девять докторских и девяносто кандидатских. Кроме того, можно причислить еще одну докторскую - мы делали доп. рассмотрение докторской диссертации. У меня здесь не записано какой, то есть в итоге получается девяносто кандидатских и десять докторских работ. Ну, и результаты, я думаю, впечатляют, у нас практически не было ошибок в нашей работе, хотя вы помните некоторые из них. И напоминаю по Федеральному закону от 1 сентября 2017 года ВАКовские советы в "Московском университете" должны закончить свою работу. Ну, а поскольку в мае у нас последняя принятая работа, т. е. сегодняшняя защита, то в июне, в июле, в августе у нас заседаний дис. совета не предусмотрено, тем более у меня полномочий просто на тот период нет. Потому, что полномочия даются на четыре месяца, четвертый месяц у меня кончается в мае, 31-го мая. Ну, и тем более, что мы не можем противоречить Федеральному закону и кого-то принять к защите для того, чтобы его рассматривал новый уже диссертационный совет. Новый дис. совет должен сам принимать к защите, должен сам вести рассмотрение. Ну и поэтому, я хотел поблагодарить Всех коллег, которые входят в диссертационный совет, за ту работу, которую мы провели вот за эти почти шестнадцать лет. Большое спасибо! Ну, а теперь давайте перейдем к повестке дня. Значит, сегодня мы рассматриваем кандидатскую диссертацию Ханина Дмитрия Александровича по направлению, по специальности 25.00.05 - минералогия кристаллография под таким названием, так, где оно у меня: "Хроматная минерализация в зоне

гипергенеза месторождений Урала". Научным руководителем является член-корреспондент РАН, доктор наук, профессор Пеков Игорь Викторович. Официальные оппоненты - это доктор геол.-мин. наук, профессор Кривовичев Владимир Герасимович из Санкт-Петербургского университета и кандидат геол.-мин. наук Карпенко Владимир Юрьевич из Минералогического музея. И ведущая организация - это "Институт минералогии УрО РАН", город Миасс. Ну, после этого я предлагаю ученому секретарю ознакомить нас с материалами дела.

Киселева И.А.:

Ханин Дмитрий Александрович - уроженец города Свердловска, родился в 1989 году, в 2006 году поступает в "Уральский государственный горный университет" на очное отделение. В 2013 году он оканчивает университет и получает квалификацию: "горный инженер" по специальности: "прикладная геохимия, петрология, минералогия", и получает диплом с отличием. В 13-м году он поступает в аспирантуру "Московского университета". Работает на кафедра минералогии техником и вот в 16-м году поступает на работу в Черноголовку младшим научным сотрудником Института экспериментальной минералогии. Им представлены в совет все необходимые для защиты документы, оформленные в соответствии с правилами ВАК. Если нет вопросов к личному делу, то мы можем продолжать заседание.

Борисов М.В.:

Есть вопросы по личному делу? Вопросов нет. Слово предоставляется Вам (обращается к Ханину) для оглашения основных результатов. 20 минут.

Ханин Д.А.:

Спасибо!

Добрый день, уважаемые члены диссертационного совета. Позвольте Вам представить свою работу посвященную "Хроматной минерализации в зоне гипергинеза месторождений Урала". Как Вам, наверно, известно минералогия хроматов на Урале изучается более двух с половиной веков. Но, основной объем данных получен по минералогии хроматов с Берёзовского месторождения (пропала связь на микрофоне).

Борисов М.В.:

Я включил у себя. И? Нет? (связь появилась).

Ханин Д.А.:

Но основной объем данных (прерывание связи на микрофоне) получен по минералогии хроматов с Берёзовского месторождения, но к сожалению данных этих недостаточно. Тем более данных по минералогии с так называемых "малых объектов".

Основной целью работы является комплексная характеристика хроматной минерализации в зоне гипергинеза уральских месторождений, установление химических и кристаллохимических особенностей минералов содержащих 6-ти валентный хром. Выявление причин приводящих к появлению хроматной минерализации, определению условий благоприятных для ее возникновения.

На данном слайде Вы можете видеть те объекты, на которых проводился сбор материалов и полевые работы. Все они сосредоточены на Среднем Урале и на Южном.

Помимо сбора полевых материалов, привлекались материалы из музеев. Также на этом слайде вы можете увидеть основные количественные характеристики работы.

Ну, теперь, собственно, перейдем к хроматам. Наиболее распространенным хроматом на Урале является крокоит. Стоит отметить, что все известные на Урале хроматы - свинцовые. Крокоит, как наиболее

распространенный хромат, встречается на всех объектах. Мы видим, что минерал содержит достаточно незначительное количество примесей. Все они, изоморфны, преимущественно хромом. Крупных же катионов не было встречено, которые могли бы замещать свинец.

Следующий, чисто хромат свинца - это феникохроит. Минерал, который известен также с 19-го века. В ходе наших исследований нам не попало сколько бы значительных содержаний примесей в нем, и этот минерал, как и крокоит, отличается достаточно высокой стехиометричностью. В ходе исследований и работы с коллекцией "Санкт-Петербургского университета" нами были встречены образцы, которые по описанию соответствуют "березовиту", который Яков Владимирович Самойлов описал в конце 19-го века. Вот эти образцы. В ходе исследования нам удалось установить, что так называемый феникохроит представляет собой частичную псевдоморфозу. Частичную псевдоморфозу феникохроита и церуссита по крокоиту.

Ну а теперь, перейдем к более сложным хроматам, которые известны на этих объектах. Наибольшим распространением среди них пользуется минерал ряда вокеленит-форнасит. Среди этих двух минералов наибольшим распространением пользуется вокеленит, который на объектах может образовывать корки значительной площади - до нескольких квадратных метров.

Минералы эти образуют ряд твердых растворов. Ранее были сделаны сообщения о том, что существует этот ряд, но прослежен он был со значительными разрывами. В нашей же работе нам удалось проследить полностью этот ряд без существенных разрывов по фосфору и мышьяку. Так же нам удалось установить, что по мере увеличения содержания мышьяка происходит постепенный рост объема ячейки.

Совместно с вокеленитом на хроматных объектах встречается его отдаленный родственник - эмбрейит. Первоначально Вильямсом для него была предложена формула полностью безмедистая, но в ходе

исследований нам так и не удалось найти ни одного образца, в котором медь бы отсутствовала полностью. В любом случае в нем содержится медь в том или ином количестве. Так же нам удалось решить структуру этого минерала и уточнить его формулу, которая в современной интерпретации выглядит вот так. Мы видим, что хром и фосфор в нем неупорядочены. Также нами наблюдается достаточно редкое явление, как вхождение в одну позицию свинца и меди.

На этой диаграмме мы видим, что содержание меди и свинца в вокелените и эмбрейите обратно коррелируют. Оказывается, что несмотря на принадлежность их к разным структурным типам, они все же образуют ряд твердых растворов и структурный переход в них происходит при содержании меди порядка 0.5 атомов на формулу. Как оказывается, в целом, вокеленит, форнасит и эмбрейит образуют достаточно сложную систему твердых растворов. Центральной частью этой системы является вокеленит, от которого протягиваются две ветви. Первая это - ветвь между вокеленитом и форнаситом. Вторая ветвь - между вокеленитом и эмбрейитом.

При изучении образцом из коллекции Минералогического музея имени Александра Евгеньевича Ферсмана нам удалось сделать находку самого редкого из известных на Урале хроматов - касседаннеита. До недавнего времени образцы его, точнее единственный образец, хранился в музее Высшей горной школы, в Париже. Стоит отметить, что изученный нами касседаннеит по сравнению с касседаннеитом, который был изучен с Ф. Сесброном, отличается повышенным содержанием меди и фосфора. Мы, также как и Сесброн, сделали предположение о существовании ряда твердых растворов между касседаннеитом и эмбрейитом. В принципе хорошо подтверждается данными зондового анализа и рентгеновским изучением минерала.

Как видим, изученный нами касседаннеит занимает промежуточное положение между эмбрейитом и усредненными данными по

касседаннеиту Сесбронна. На основании этого можно и предположить существовании нового ряда твердых растворов между эмбрейитом и касседаннеитом.

Также стоит отметить, что в ходе полевых работ нами были найдены достаточно интересные материалы ранее неописанные и неизвестные на горе Суховяз. При этом в них удалось найти ранее неизвестную цинкистую разновидность эмбрейита. С существенным преобладанием цинка над медью.

Наряду с образованием собственных хроматов, хром рассеивается и в сопутствующих гипергенных оксосолях. Наибольшим сродством он обладает к ванадатам, но реже он встречается и в арсенатах, и в фосфатах. Наиболее распространенный структурный тип, в котором встречается хром, это минералы группы апатита, алуниита, карминита, цумкорита и байлдонита. Но наибольший интерес вызывают минералы группы бракебушита. Где отмечается максимальное содержание хрома. Стоит также отметить, что два известных на уральских объектах хромата - вокеленит и форнасит, также кристаллизуются в структурном типе бракебушита.

Как выяснилось, бушмакинит, феррибушмакинит и вокеленит образуют непрерывную серию твердых растворов. При рассмотрении всей совокупности анализов мы видим, что разрывов в этом ряду практически нет. Также нам удалось выявить новую фазу нового водного фосфато-ванадата свинца и меди, которая занимает промежуточное положение между бушмакинитом, феррибушмакинитом и вокеленитом. Стоит в данном случае отметить, что мышьяковистый аналог вокеленита - форнасит, практически не содержит ванадия, и в этой схеме у нас участвует только вокеленит.

На этой диаграмме видно, что для системы характерны также два разветвления при гетеровалентном изоморфизме между медью и железом, это в ряду феррибушмакинит - вокеленит и между вокеленитом и

бушмакинитом между медью железом. Но при этом стоит отметить, что изовалентного изоморфизма в системе не наблюдается между железом и алюминием.

В целом, если вспомнить систему вокеленит-форнасит видно, что преимущественно изоморфизм там изовалентный между фосфором и мышьяком. В системе же бушмакинит - ферробушмакинит и вокеленит изоморфизм преимущественно гетеровалентный между хромом и ванадием, это прекрасно видно на диаграмме. Это, по всей видимости, объясняется некоторым сродством и близостью хрома и ванадия, поэтому они предпочитают замещать один другой, и некоторым сродством фосфора и мышьяка в паре вокеленит-форнасит, которые также замещают друг друга. Для компенсации гетеровалентного изоморфизма в ряде бушмакинит - ферробушмакинит - вокеленит присутствует еще один гетеровалентный изоморфизм, когда двухвалентные медь и цинк замещаются на трехвалентное железо и алюминий. И общая схема изоморфизма для этой системы выглядит вот так.

В целом же для всей системы нам удалось выявить пять рядов твердых растворов. Центральной частью которых является вокеленит, то есть первый ряд, второй и, соответственно, третий, четвертый и пятый. Стоит отметить, что здесь широко проявлен изоморфизм практически во всех позициях кроме свинца. То есть свинец тут остается единственным постоянным элементом, который не подвергается замещению.

Ну, собственно говоря, чтобы установить, с чем же связана столь богатая хроматная минерализация на уральских объектах, нами была предпринята попытка изучить связь хроматной минерализации с сопутствующими метасоматическими породами, что мы и выполнили. И нам удалось установить, что все проявления гипергенных хроматов на Урале пространственно связаны с метасоматическими породами двух групп, которые сопровождают кварцевые жилы с богатой сульфидной минерализацией приставленной преимущественно пиритом и галенитом.

Для пород метасоматических, развивающихся по гипербазитам, у нас характерно повышенное содержание хрома. Для апогранитных пород у нас характерно повышенное содержание серы за счет богатой сульфидной вкрапленности и достаточное значительное содержание фосфора.

Главными же минералами носителями хрома в породах являются хромшпинелиды, слюды и хлорит. Главные же минералы, которые передают хром для образования гипергенных минералов в данных породах, являются хлорит и слюда. Стоит отметить, что хлорит и слюда наследуют свой хром при преобразовании хромшпинелидов, это очень хорошо прослежено по изменению содержания хрома в слюде и в хлорите по мере удаления их от зёрен хромшпинелида, то есть вокруг зерен хромшпинелидов в рубашке хлорита или слюды мы наблюдаем максимальное содержание хрома. В слюде содержание хрома достигает 20%. В хлорите же содержание Cr_2O_3 достигает 3%. По мере удаления содержания эти снижаются в несколько раз.

В общем же группу этих пород можно разделить на два больших типа – высокомагниевого, куда входят листвениты, тальк-хлоритовые, тальк, тальк-карбонатные породы, и низкомагниевого, куда входят, собственно говоря, березиты и мусковит-кварцевые породы. По мере выветривания мы наблюдаем такую картину - что магний у нас достаточно быстро выходит из состава пород, в то время как содержание хрома остается практически неизменным, и возможно сделать предположение, что этот хром идет в дальнейшем на образование новых хроматов.

И, для подтверждения этого мы попытались воспроизвести процесс выветривания околожильных метасоматических пород. То есть стоит сразу оговориться, что в ходе этого процесса не происходит изменение кварца и хромшпинелидов. На первой стадии у нас происходит окисление пирита с образованием свободной серной кислоты, которая идет на растворение карбонатов. На следующем этапе у нас происходит частичное замещение пирита лимонитом, полное растворение всех карбонатов и

начало разложения слоистых силикатов. Стоит отметить, что на втором этапе у нас все карбонаты уже разрушены, но серная кислота у нас может образовываться поскольку пириты у нас разрушены еще не полностью. На следующем этапе у нас идет полное окисление сульфидов и разложение слоистых силикатов с выносом трехвалентного хрома и его окислением до шестивалентного состояния. Начало образования хроматов, и на последнем этапе у нас происходит образование, так называемых кварцевых "сухарей", это когда внутри кварцевой матрицы, оставшейся от породы, у нас заключают только отдельные зерна хромшпинелидов, а все остальные полости и пустоты у нас заполнены вторичными минералами в частности хроматами, которые кристаллизуются на этом этапе. На основании этого мы сформулировали первое защищенное положение:

Все хроматные проявления Урала находятся в сопоставимых геолого-геохимических обстановках и сформировались в очень близких условиях, а все хроматы и обогащенные Cr^{6+} оксосоли других химических классов здесь содержат в качестве видообразующего катионов Pb^{2+} . Для образования хроматной минерализации в зоне гипергенеза халькогенидных руд необходимо сочетание в исходной эндогенной системе трех главных факторов – (1) присутствие в рудах галенита или сульфосолей свинца; (2) развитие высокохромистых околорудных метасоматических пород, где основным носителем хрома являются слоистые силикаты - в данном случае слюда и хлорит; (3) обогащенность пиритом, при выветривании дающим свободную серную кислоту, которая разлагает слоистые силикаты метасоматитов, высвобождая из них хром, а также способствующая окислению Cr^{3+} до шестивалентного состояния.

И следующее защищаемое положение. Относиться к тому, что я говорил ранее. Второе защищаемое положение - минералы с бракебушитоподобными структурами образуют сложную протяженную систему твердых растворов с участием анионных групп: хроматной, ванадатной, фосфатной, арсенатной, членами которой являются форнасит,

вокеленит, бушмакинит, феррибушмакинит и водный фосфато-ванадат свинца и меди. В данной случае в системе в широких пределах реализуется замещение хроматного аниона на ванадатный, а главная схема изоморфизма для неё такова. Третье защищаемое положение - вокеленит и эмбрейит, обладая хотя и разными, но родственными структурами, образуют непрерывный ряд твердых растворов, где главная варьирующая величина – отношение Pb:Cu. Структурный переход между ними происходит в области близкой к точке, отвечающей 0.5 атомов Cu на формулу, рассчитанную на сумму катионов тетраэдров, равную двум.

И последнее защищаемое положение - шестивалентный хром в зоне гипергенеза не только формирует собственные фазы – хроматы, но и в существенном количестве рассеивается в виде примеси в сопутствующих свинцовых ванадатах, арсенатах и фосфатах, замещая в них в первую очередь ванадий и в меньшей степени мышьяк и фосфор. Наибольшее сродств к примесному Cr^{6+} проявляют представители этих классов, относящиеся к структурным типам бракебушита, алуниита, аделита, цумкорита.

Борисов М.В.:

Так, какие вопросы появились к соискателю? Не вижу желающих задать. Да, пожалуйста. Сейчас я отдам микрофон.

Якубович О.В.:

Меня заинтересовала очень ваша новая фаза, в которой вы предполагаете существование этого минерала. Формула его у вас записана в виде оксида это $\text{PbCr}_4\text{O}_{13}$. Если помните.

Ханин Д.А.:

Да.

Якубович О.В.:

Да. Вопрос у меня такой. Во-первых, какое экспериментальное основание выделения минерального вида у вас было? Только химический анализ, больше ничего? Да?

Ханин Д.А.:

Да. У нас был только химический анализ, и расчет его очень походил на синтетическую фазу, которая была синтезирована китайцами, с такой же формулой. И расчет, соответственно, был на эту формулу и очень близкий.

Якубович О.В.:

Да, это я заметила. У меня вопрос такой. Вот, может быть Вы знаете, что в структурном типе бушмакинита существуют синтетические фазы, в которых хром находится в двух степенях окисления. Там есть Cr^{3+} и Cr^{6+} . При этом хром в степени окисления 3+ заселяет октаэдры, а хром в степени окисления 6+ находится в тетраэдрах. То есть, есть две такие калиевые и натриевые синтетические фазы изоструктурные бушмакиниту, которые абсолютные изоструктурны. В связи с этим у меня возник такой вопрос: вот эта фаза, которую предполагаете, как новый минерал, не может ли она содержать хром в двух степенях окисления и иметь как бы соответствующую структуру такого типа, что хром там есть и в октаэдрах и в тетраэдрах. Что Вы думаете об этом? Я имею в виду двойственную степень окисления хрома. Возможно ли это в тех условиях, которые вы, как бы анализировали и изучали или нет? Спасибо.

Ханин Д.А.:

Скорей всего, нет. Поскольку очень сильные окислительные условия, то весь хром будет окислен до шестивалентного состояния. То есть, скорей всего, в данных условиях существование трехвалентного хрома невозможно.

Якубович О.В.:

Но у вас же есть третья стадия, которую вы описываете, как начало окисления Cr^{3+} в Cr^{6+} , в этой стадии может образоваться такой минерал? Если мы пересчитаем вашу формулу, то есть такой минерал как карминит. У вас он тоже был. Да?

Ханин Д.А.:

Да.

Якубович О.В.:

Это арсенат. Вот мы можем такую же формулу для хромата вашего написать. Там не нужно будет больше кислорода, его можно будет рассчитать?

Ханин Д.А.:

Ну.

Борисов М.В.:

Ну.

Ханин Д.А.:

В любом случае минерал надо изучить и посмотреть.

Борисов М.В.:

Хорошо. Есть еще желающие задать вопрос? Ну, члены совета, будьте энергичнее. Да, пожалуйста.

Гричук Д.В.:

Ваша работа очень интересная, в том числе и не только для минералогов, но и для геохимиков. Кора выветривания по кристаллическим породам и

хром характерны для пород ультраосновных, а вот свинец, который у вас постоянно ассоциирует с хромом, это элемент характерный для среднекислых пород. Такие ситуации обычно трактуются, как какой-то гибризм метасоматических процессов на контакте ультраосновных и кислых пород. Есть у вас признаки того, что хроматы свинца связаны с такими ситуациями гибризма метасоматоза.

Ханин Д.А.:

Не знаю, как ответить на ваш вопрос, но я могу дать некоторые комментарии по поводу объектов, то есть все эти объекты у нас приурочены к двум типам пород, то есть из первых пород мы берем хром, это породы метасоматически развиты по гипербазитам, в непосредственной близости от которых находятся апограниты, породы метасоматит по апогранитам. То есть березиты и листовениты находятся на расстоянии метра друг от друга, если это можно назвать этим термином, то, собственно говоря, мы наблюдаем этот эффект.

Борисов М.В.:

Ладно. Понятно. Еще желающие задать есть вопрос? Больше вопросов нет. Спасибо. Садитесь (обращается к Ханину).

Ханин Д.А.:

Спасибо.

Борисов М.В.:

Слово предоставляется научному руководителю.

Пеков И.В.:

Я не буду говорить о самой диссертации. Так сказать, еще будут отзывы. О работе, собственно, диссертанта в течение этого времени. Значит, должен

сказать, что работа выполнена действительно за срок аспирантуры, то есть Дима пришел к нам из Уральского горного, и тематика его предыдущих работ не имела ничего общего с этой. И летом 13-го года мы решили поставить такую работу. Прошлый год был юбилейным годом в Российской минералогии - 250 лет первому русскому минералу –крокоиту, открытому в 1766 году. И вот за этот период ничего вразумительного по минералогии хроматов на современном уровне так и не было написано. Последняя обобщающая работа - это работа Вильямса 74-го года на старом музейном материале и практически без использования электронно-зондовых данных. После этого были разрозненные отдельные небольшие работы. Но, вот Дмитрий взялся за это. И вот все мы видим сегодня результат трех с половиной лет работы. Результат, на мой взгляд, весьма внушительный, не стыдно. Почему он мог быть достигнут? Благодаря, конечно, качествам Димы: в первую очередь, большому интересу к делу, работоспособности - он не боится работы, не боится переработать, как многие, к сожалению, сегодняшние молодые специалисты, которые этого боятся. Самые разные виды работ вызывают у него интерес и желание делать, то есть, им сделана действительно огромная работа, и к этому была приложена голова, что очень приятно. За эти три года Дима очень сильно вырос в профессиональном отношении. Уже отмечали, что он работал параллельно с очной аспирантурой техником на нашей кафедре на электронно-зондовом микроанализаторе Cameбах под руководством Игоря Алексеевича Брызгалова. Он освоил этот метод, стал хорошим аналитиком, и большая часть анализов выполнена им лично. Потом он работал на общественных, можно так выразиться, началах еще в лаборатории Минералогического музея имени Ферсмана, где под руководством уже Леонида Анатольевича Паутова, освоил и рентгенно-флюорисцентный анализ. Его руками выполнены все анализы, и сам он их обрабатывал, то есть, это все реально сделано им. В порошковой рентгенографии тоже он стал специалистом. Ну, и вот, как результат

синтеза всего этого, начиная с полевых работ (семь из восьми объектов - это его полевые сборы) – то, что мы видим. Я доволен тем, что получилось. Ну, конечно, гладко было не все и, конечно, некоторые вещи еще требуют доработки, но работа вышла, на мой взгляд, цельная и, собственно говоря, законченная и, на счастье, действительно интересная. Важный вклад в фундаментальную минералогию, в минералогию хрома и даже в геохимию. Конечно же, я сказать считаю, что Дмитрий Ханин вполне заслуживает степени кандидата наук.

Борисов М.В.:

Спасибо. Теперь слово предоставляется ученому секретарю для ознакомления нас с заключением организации, где выполнялась работа, отзывом ведущего предприятия, отзывами, поступившим на автореферат.

Киселева И.А.:

Я, сидя, да?

Борисов М.В.:

Да, да. Присаживайтесь.

Киселева И.А.:

Итак, предварительная защита этой работы слушалась на кафедре минералогии. Кафедра в своем заключении отмечает личное участие соискателя в постановке задачи, отборе материала при полевых исследованиях, выполнении инструментальных лабораторных исследований, анализе и систематизации полученных результатов. Формулировка защищаемых положений и подтверждающих их выводов были сделаны непосредственно автором или при его участии. Приведенные в работе данные получены с использованием комплекса современных методов исследования вещества. На материале, большая

часть которого была собрана автором во время полевых работ. Новизна проведенных исследований: впервые систематически изучена хроматная и сопутствующая ей гипергенная минерализация на 6 уральских объектах. Выявлены условия, необходимые для возникновения хроматной минерализации в зоне окисления халькогенидных руд: это присутствие высокохромистых околорудных метасоматитов, где основным носителем хрома являются слоистые силикаты, и обогащение этих пород и самих руд пиритом, при выветривании которого возникает свободная серная кислота, способная разлагать хромсодержащие слоистые силикаты и благоприятствующая окислению трехвалентного хрома в шестивалентный. В листовенитах Берёзовского месторождения зафиксирован хромфиллит - слюда содержащая до 20 мас.% Cr_2O_3 , и показано, что он и другие высокохромистые слоистые силикаты возникают здесь только при непосредственном метасоматическом изменении реликтовых хромшпинелидов. В отношении практической значимости отмечается, что полученные экспериментальные данные и сделанные обобщения важны для развития практической минералогии и геохимии хрома, минералогии и в том числе генетической минералогии зоны окисления рудных месторождений и кристаллохимии хроматов, ванадатов, арсенатов и фосфатов. Полученные экспериментальные данные и новые обобщения важны для дальнейшего развития генетической минералогии и кристаллохимии. В результате кафедра постановила считать работу Д. Ханина завершённым научным трудом, рекомендовать её к защите на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук и просить наш диссертационный совет принять работу к защите. Основное содержание и защищаемые положения рассмотренной работы соответствуют требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Мы получили целый ряд отзывов на эту работу. Прежде всего, отзыв ведущей организации. Ведущей организацией был Институт минералогии

Уральского отделения РАН. Отзыв написан главным научным сотрудником лаборатории региональной минералогии Владимиром Анатольевичем Поповым и главным научным сотрудником лаборатории минералогии рудогенеза Еленой Витальевной Белогуб. Утвержден и подписан директором Института минералогии Уральского отделения В.Н. Удачным. В отзыве отмечается, что диссертация Д.А. Ханина посвящена минеральным формам хрома в высшей степени окисления, сформировавшимся в зоне окисления сульфидных месторождений преимущественно на Среднем Урале в связи с активной хозяйственной деятельностью на этой территории. Большинство месторождений, на которых хроматы были описаны еще в позапрошлом веке, практически отработаны, что обуславливает актуальность изучения на современном уровне немногих сохранившихся объектов. Диссертационная работа носит фундаментальный характер и значительно расширяет знания о кристаллохимии хроматов, в частности, характер изоморфизма в большом количестве изученных минеральных серий. Основная цель работы - комплексная характеристика хроматной минерализации в зонах окисления Уральских месторождений. Цель - достигнута. Автор детально изучил минеральный состав гипергенных ассоциаций, содержащих минералы хрома, химический состав минералов метасоматитов и хроматов, сделал обоснованные выводы о необходимости для формирования минералов класса хроматов, выводы о необходимых для формирования минералов класса хроматов условиях в зоне окисления. Подкупает бережное отношение автора к трудам предшественников. Результаты работы получены на базе изучения представительной коллекции. В приложении к диссертации содержится описание более 1000 образцов. Жаль, что эти описания не сопровождаются цветными фотографиями, которые вполне можно было бы разместить в интернете. Выводы в диссертации преимущественно обоснованы, основные результаты работы опубликованы в достаточной мере в ведущих минералогических

журналах. Практическая значимость работы состоит в уточнении структурных особенностей и пределов изоморфизма минералов класса хроматов. Выяснены пределы изоморфной смесимости между хромат-ванадат ионами в минералах группы бракебушита. Результаты могут быть использованы при минералогическом анализе окисленных руд, чтении специализированных курсов лекции по минералогии, технологической минералогии и месторождениям полезных ископаемых.

Первое защищаемое положение опирается на литературные данные и авторское исследование околожильных метасоматитов. В целом, выводы автора не вызывают сомнений, т.е. достаточно очевидны. К первому защищаемому положению также имеет прямое отношение глава 8 об источнике хрома и его мобилизации в зоне гипергенеза. Построена модель источника хрома и предложены механизмы его мобилизации, доказательная база второго, третьего и четвертого защищаемых положений.

Основные недостатки работы сводятся к следующему:

Отсутствует карта, хотя бы географическая, с точками месторождений – не все специалисты настолько хорошо знакомы с Уралом, чтобы знать положение изученных объектов без обращения к дополнительным источникам. В работе вообще не приведено ни одной геологической карты, хотя автор, вне сомнения, владеет этой информацией. Отсутствуют схемы отбора образцов, принцип их разработки также неясен.

В тексте встречаются смысловые повторы, в частности – фотографии шпинелидов и замещающих их слоистых силикатов рассеяны в двух главах.

Не вполне ясно, каким методом получен количественный минеральный состав метасоматитов. В работе не приведено ни одной фотографии шлифов, также отсутствуют данные количественного рентгеноструктурного анализа. Помимо визуального описания, анализов

химического состава и качественной расшифровки дифрактограмм, образцы метасоматитов более ничем не охарактеризованы, а сами дифрактограммы не приведены. Автор оценивает содержание фуксита на глаз в объемных процентах, что также кажется слишком приблизительным для количественного анализа. Фотографии и анализы электронного микроскопа, учитывая использование автором петрографических методов, явно недостаточны.

Разделение образцов на «выветрелые» и «слабо выветрелые» нуждается в минералогическом обосновании. Какие минералы, и в какой степени изменены в выветрелых образцах, не указано. Автор даже не попытался выяснить последовательность изменения слоистых силикатов, несмотря на то, что именно этот подкласс минералов считается источником хрома.

Хлоритовые (и фукситовые) «рубашки» вокруг хромшпинелидов в лиственитах встречаются довольно часто, практически на всех месторождениях с лиственитами, и очень красиво выглядят в петрографических шлифах. Неясно, почему автор их не привел, создается впечатление, что для диагностики минералов использовался исключительно электронный микроскоп.

В диссертацию помещены многочисленные рисунки кристаллов из публикаций предшественников, но работу бы очень украсили авторские чертежи, а их нет. Часть иллюстраций вообще представляет собой отсканированные и никак не улучшенные рисунки из книг. В анатомическом устройстве кристаллов иногда видна секториальность, которая важна для кристаллохимических построений, но она не рассмотрена автором. По поводу рисунков. Рисунки часто не демонстрируют никакой зависимости содержания хрома в метасоматитах от содержания магния, практически все анализы по содержаниям хрома близки. Выводы, сделанные на основании рисунка 4.2.3, кажутся недостаточно обоснованными.

Замечания носят редакционный характер и не относятся к существу работы. Несмотря на них, считаем, что квалификационная работа Ханина соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности минералогия, кристаллография.

На автореферат мы получили 16 отзывов. Все отзывы положительные. В ряде отзывов есть замечания.

Отзыв Прибавкина Сергея Владимировича кандидата геолого-минералогических наук, старшего научного сотрудника Института геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург).

Первое: нет необходимости рассматривать апогранитные метасоматиты, поскольку они не являются при развитии зоны гипергенеза поставщиками необходимого количества хрома для формирования хроматной минерализации;

Второе: в работе не рассматриваются такие важные моменты, обуславливающие формирование хроматной минерализации, как палеогидрологическая обстановка, формы переноса хрома в зоне гипергенеза, геохимические барьеры.

Отзыв Иванова Олега Константиновича доктора геолого-минералогических наук, профессора, старшего научного сотрудника Института геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН. Замечание: вызывает сомнения предложенный механизм выноса хрома, так как серная кислота, образовавшаяся из пирита, должна моментально прореагировать с карбонатами.

Отзыв Чернышова Алексея Ивановича доктора геолого-минералогических наук, профессора, заведующего кафедрой петрографии

Национального исследовательского Томского государственного университета. Первое замечание: вызывает сомнения новизна утверждений в первом защищаемом положении, что для образования хроматов в зоне гипергенеза необходимо присутствие в исходных "рудах галенита или свинцовых сульфосолей, развитие высокохромистых околорудных метасоматических пород, где основным носителем хрома являются слоистые силикаты (слюда, хлорит)". Это, в общем-то, известный факт. Второе замечание: также вызывает сомнение утверждение, что присутствие пирита в околорудных метасоматитах является одним из определяющих факторов высвобождения хрома, поскольку при окислении пирита образуется серная кислота, которая и разлагает хромсодержащие слоистые силикаты (слюды, хлориты). Как известно, хлориты разлагаются серной кислотой, а слюды - нет, испытывают гидролиз, это да. Это с одной стороны, а с другой - из текста реферата не понятно, какое же количество пирита в метасоматитах, без чего судить о роли серной кислоты достаточно трудно. Содержание пирита оценивается как просто "большое количество" в работе. Третье замечание: противоречиво выглядит роль хлорита при описании метасоматических пород месторождения (глава 4), которые рассматриваются в качестве источника хрома. С одной стороны, при характеристике минерального состава метасоматитов роль хлоритов как породообразующих минералов отмечается "иногда" в тексте, как иногда встречающиеся. С другой стороны, при характеристике химического состава метасоматитов указываются породы с высоким содержанием магния, которое автор связывает с присутствием талька и хлорита. В целом, количественная характеристика минерального состава метасоматитов отсутствует в работе. Поэтому не вполне убедительно выглядит вывод о том, что слюды и хлориты являются основными источниками хрома при формировании хроматной минерализации. Следующее, пятое замечание: в автореферате многие положения (глава

8) при описании механизма образования гипергенных минералов хрома звучат декларативно, и в целом химическая сторона процесса дается в описательном варианте, из которого не понятно, на каком основании выделялись четыре стадии выветривания пород, каков химизм среды минералообразования, непонятен механизм перехода свинца из сульфидной формы в хроматную.

Отзыв Кисина Александра Юрьевича доктора геол-мин. наук, заведующего лабораторией геохимии и рудообразующих процессов Института геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург).
Замечание: в главе 8 выделяется 4 стадии "выветривание околожильных пиритсодержащих пород". В чем соискатель видит отличие первой стадии (начало окисления пирита и частично разложение карбоната) от второй (продолжение окисления пирита, полное растворение карбоната). Может, правильнее объединить их в одну стадию (окисления пирита и растворения карбоната)?

Отзывы, содержащие небольшие замечания, в основном редакционного характера, получены от:

Зверевой Валентины Павловны доктора геолого-минералогических наук, главного научного сотрудника профессора Дальневосточного геологического института (Школа естественных наук Дальневосточного федерального университета, город Владивосток).

Юргенсона Георгия Александровича доктора геол-мин. наук, профессора, заведующего лабораторией геохимии и рудогенеза (Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения РАН, Чита).

Чайковского Ильи Ивановича доктора геолого-минералогических наук, заведующего лабораторией геологии месторождений полезных ископаемых (Горный институт Уральского отделения Российской академии наук, Пермь).

Пака Николая Тимофеева кандидата геолого-минералогических наук, заведующего лабораторией металлогении рудогенеза (Институт геологии имени Адышева Национальной академии Кыргызской Республики, Бишкек).

Берзина Степана Васильевича кандидата геолого-минералогических наук и Иванова Кирилла Святославовича доктора геолого-минералогических наук (Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, Екатеринбург).

Суставова Сергея Геннадьевича кандидата геолого-минералогических наук, доцент кафедры минералогии, петрографии и геохимии, и Русина Анатолия Ивановича доктора геолого-минералогических наук, профессора кафедры минералогии, петрографии и геохимии (Уральский государственный горный университет, Екатеринбург).

Волошина Анатолия Васильевича (Геологический институт Кольского научного центра, Апатиты).

Житовой Елены Сергеевны кандидата геолого-минералогических наук, научного сотрудника (Петропавловск-Камчатский Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук).

Нишанбаева Турсына Прназоровича кандидата геолого-минералогических наук (Естественно-научный музей "Ильменский государственный заповедник", Миасс).

Сокол Эллины Владимировны доктора геолого-минералогических наук, ведущего научного сотрудника (Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделение академии наук, Новосибирск).

Бритвина Сергея Николаевича доктора геолого-минералогических наук, профессора кафедры Института наук о Земле (Санкт-Петербургский государственный университет).

Сийдры Олега Иоханнесовича доктора геолого-минералогических наук, доцента кафедры кристаллографии (Санкт-Петербургский государственный университет).

Борисов М.В.:

Спасибо. Дмитрий Александрович, я предлагаю Вам отвечать на вопросы, замечания после выступления оппонентов. Согласны? Ну, хорошо. Вы сгруппируете их. Так что, переходим теперь к оглашению отзывов официальных оппонентов. У нас два официальных оппонента, но Кривовичев не приехал из Санкт-Петербурга, поэтому я предлагаю заслушать здесь присутствующего оппонента, а потом будет зачитан отзыв отсутствующего оппонента. Так что, слово предоставляется Карпенко В.Ю. Будьте добры.

Карпенко В.Ю.:

Ну, я еще раз хочу, сказать, что когда выбирали тему для диссертации и решили изучать хроматную минерализацию, то при этом и не особо верили, что что-то хорошее получится. Конечно, в любой работе есть какая-то цель но вот здесь сразу возник вопрос - вот Березовское месторождение, которому уже 250 лет, да и что там можно найти. Ну, тем не менее, к чести Дмитрия Александровича, он нашел свою золотую жилу здесь, точнее хроматную и доказал, что на любом объекте и вот, в данном случае, на примере Березовского месторождения, которое не одно поколение минералогов изучало, можно найти и интересный материал и его представить и изучить. Вот такую попытку сделал Анатолий Федорович Бушмакин, и у него были хорошие результаты, интересные находки, но, к сожалению, его не стало. Но погиб он скоропостижно. И вот, отрадно, что Дмитрий Александрович эту эстафету принял по изучению хроматов и взглянул под несколько иным углом на хроматную минерализацию не только Березовского месторождения, но и всего Урала,

в целом, то есть здесь присутствует и "малые", так называемые "малые" объекты, вот, конечно, это крайне интересно и, нужно сказать, я сам на Урале работал, но не сказать, что много. Но, как я немного представляю минералогию, практически ни один объект не ускользнул от Дмитрия. Просматриваешь список литературы, начиная от Лемана и кончая последними работами, и видишь, что даже если какой-то объект детально не изучался, то он хотя бы упоминается. Вот, чем, на мой взгляд, ценна работа, и чем она в первую очередь поражает. Когда Дмитрий Александрович принес диссертацию и сказал, что есть еще и второй том, я увидел действительно «кирпич», но «кирпич» в хорошем смысле этого слова. Это фактура, причем фактура высокого качества, которую Дмитрий в большинстве случаев своими руками получил, сам обработал, систематизировал. Если и возникают какие-то сомнения, вопросы по поводу интерпретации этих результатов, когда проходят годы, и наше представление меняется о механизмах реакций химических, то фактура, которая здесь была получена, как я считаю, фундаментальная и надежная - это одно из важнейших его достижений. Тем более, что выполнена работа не только на собственном материале, но и на музейном материале. Вот я прикинул, порядка десяти процентов изученных образцов - это музейный материал, образцы Минералогического музея, Горного Санкт-Петербургского Университета, и, конечно, ценность этих данных еще больше возрастает. И, если Дмитрий Александрович передаст образцы (об этом вроде бы речь шла с руководством Минералогического музея) в наш музей, то их ценность работы возрастет, и этими результатами будут пользоваться все последующие поколения минералогов.

Борисов М.В.:

Дальше замечания.

Карпенко В.Ю.:

Да, конечно, замечания есть, они частично совпадают с теми, что уже высказывались. Хотелось бы, конечно, видеть обзорную геологическую карту, где вынесены все объекты. Небольшой, но минус. В плане исследований Дмитрий, конечно, вырос сильно и показал, что это действительно квалификационная работа, которая подтверждает, что человек своими руками многое сделал, но хотелось бы здесь пожелать в дальнейшем шире использовать и оптические исследования, да и те же петрографические шлифы. Конечно, хотелось бы при описании пород видеть шлифики наряду с BSE-изображениями и шире использовать спектроскопические исследования, которые бы подтверждали хотя бы наши предположения о трех- или шестивалентном хrome, ванадии и так далее. Хотелось бы рекомендовать внимательней относиться к результатам, точнее к значащим цифрам результатов. Речь идет таблице рентгено-флуоресцентного анализа, где мы видим содержание хрома в несколько тысяч ppm, а значит цифра один ppm - это получается очень нереальная точность определения, то есть здесь нужно округлять до десяти ppm. На этом мои замечания кончаются, и я бы хотел в заключении сказать, что в практическом плане и в фундаментальном отношении, главное, что несет в себе диссертация – это, конечно, новые данные, которые получены по хроматам и носителям хрома, которые попадут и в музейную базу данных, я надеюсь, и будут опубликованы в виде статьи. Данными, которые получены для хрома и ванадия, автор дополнил наше понимание поведения этих элементов в зоне гипергенеза. Я считаю, что выполненная автором работа вполне соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. И таким образом, Дмитрий Александрович Ханин заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности минералогия, кристаллография

Борисов М.В.:

Спасибо. Вы не возражаете, если он ответит несколько позже на Ваши замечания и прочее? Хорошо. Ирина Александровна, надо зачитывать отзыв Кривовичева.

Киселева И.А.:

Читает отзыв официального оппонента Кривовичева Владимира Герасимовича (текст положительного отзыва прилагается).

Борисов М.В.:

Спасибо. Дмитрий Александрович, давайте отвечайте на замечания и вопросы.

Ханин Д.А.:

Сначала мне хотелось ответить на ряд вопросов, которые поступили от моего оппонента - Владимира Герасимовича Кривовичева. Первое замечание: «изученная с участием автора кристаллохимической структуры эмбрейита позволила вывести кристаллохимическую корректную формулу этого минерала. Однако по преобладающему катиону в позициях структуры электронейтральная формула $Pb_2Pb(CrO_4) \cdot 2H_2O$ не получается. Возможны следующие варианты кристаллохимических формул». Далее Владимир Герасимович приводит ряд формул с пересчетом из моих анализов. В данном случае ситуация выглядит следующим образом: как и целый ряд других минералов, эмбрейит не может быть охарактеризован через понятие «конечного члена, имеющего формулу с целочисленными коэффициентам» из-за того, что в нем принципиальным является гетеровалентное замещение в целом ряде позиций хрома и фосфора, которые в структуре этого минерала занимают неупорядоченные позиции. Отсюда и необходимость введения вакансии в формулу, позиции свинца и меди действительно почти на половину вакантны, что и демонстрирует эта

формула. Следующее замечание связано с тем, что роль серной кислоты как окислителя сильно преувеличена, поскольку серная кислота является сильным окислителем только в концентрированном виде и при нагревании. Для разбавленной серной кислоты окислительные свойства нехарактерны. В данном случае в тонком, практически пленочном слое серной кислоты, которая наблюдается вокруг сульфида, кислота будет очень концентрированная, и окисление там же будет происходить очень быстро, поэтому весь объем работы происходит именно в этом слое.

Следующее замечание - по поводу распространенности церуссита, малахита и азурита, которые встречаются вместе с хроматами, которые, как он сообщает, достаточно не устойчивы в кислой среде, то есть при низких значениях pH. В данном случае малахит и азурит встречаются как более поздние минералы, образовавшиеся уже после образования хроматов, следовательно они образуются уже в другой среде, а церуссит при этой. Главное, видимо, в том, что устойчиво в сернокислой среде у нас происходит только переход хрома в раствор и, возможно, его окисление, а кристаллизация хроматов происходит позже, скорее всего, уже при более высоких величинах pH, поэтому противоречия между церусситами и хроматами нет.

Следующее замечание - это замечания от ведущей организации. Зачитаю, чтоб было удобнее. Первое замечание: «в работе отсутствуют примеры минералогического картирования». В данном случае выполнить его представляется весьма затруднительным из-за полной отработки 7 из 8 месторождений, которые известны на Урале и не доступности ознакомления с ними "вживую". Основной материал с этих месторождений происходит из отвалов или из коллекций музеев.

Следующее замечание: «корреляция интенсивности гипергенного минералообразования с количеством пирита во вмещающих породах не доказана, а лишь предположена». Да, на количественном уровне она не доказана, но эмпирические факты за это говорят довольно убедительно - там, где во вмещающих породах много пирита, там соответственно и

много хроматной минерализации. Следующее замечание: «помимо визуального описания, анализа химического состава и качественной расшифровки дифрактограмм, образцы метасоматитов более ничем не охарактеризованы, а сами дифрактограммы не приведены». В данном случае основной упор в работе делался на изучение гипергенной минерализации, а метасоматиты углубленно изучались только в двух аспектах: выявление минералов-носителей хрома и общее его содержание в породе. Результаты рентгендифракционных исследований приводятся в виде таблиц. Следующее замечание: «автор не попытался выяснить последовательность изменения слоистых силикатов, несмотря на то, что именно этот подкласс минералов считает источником хрома». Процесс изменения слоистых силикатов прослежен по изменению их химического состава и отражен в тексте диссертации. Следующее замечание: «на странице 67 в составе метасоматита указан лимонит, а рентгенограмма этого образца не содержит гётит». В данном случае лимонит, по всей видимости, является рентгеноаморфным, поэтому и не приводятся его данные. Следующее замечание: «рис. 4.2.3 не демонстрирует никакой зависимости содержания хрома в метасоматитах от содержаний магния, практически все анализы по содержаниям хрома близки. Выводы, сделанные на основании этого рисунка, кажутся недостаточно обоснованными». На рисунке в первую очередь показано разделение всех пород на две группы: низкомагниевою и высокомагниевою. И по мере выветривания пород происходит вынос магния в результате растворения карбонатов, а содержание хрома при этом остается тем же. Также хотелось бы ответить на ряд замечаний, которые были в отзывах на автореферат. Большинство из них относится к оформительским и редакционным, но на часть я хотел бы ответить. В первую очередь это, наверно, вопрос Александра Юрьевича Кисина: «в Главе 8 выделяется 4 стадии выветривания околожильных пиритсодержащих пород. В чем соискатель видит отличие первой стадии (начало окисления пирита и частичное

разложение карбоната) от второй (продолжение окисления пирита, полное растворение карбоната). Может, правильнее объединить их в одну стадию (окисления пирита и растворения карбоната)?» Самое главное, почему эти стадии разделены, в том что на второй стадии уже полностью разлагается карбонат, в то время как пирит там еще сохраняется и при его дальнейшем разрушении у нас появляется новая свободная серная кислота, которая будет разлагать слоистые силикаты и, соответственно, доокислять трехвалентный хром в шестивалентный. Следующий ответ на вопрос Александра Ивановича Чернышова и Луизы Алексеевны Зыряновой: «вызывает сомнения новизна утверждения в первом защищаемом положении, что для образования хроматов в зоне гипергенеза необходимо присутствие в исходных рудах галенита и/или свинцовых сульфосолей, развитие высокохромистых околорудных метасоматических пород, где основным носителем хрома являются слоистые силикаты (слюда или хлорит)». Это, в общем-то, известный факт. Ответ на этот вопрос заключается в том, что главным источником хрома на месторождениях являются слоистые силикаты, о чем никто определенно не писал, а сам процесс не изучался, особенно с точки зрения смены минеральных форм хрома во времени. Что же касается сульфидов свинца, то, разумеется, очевидно, что именно они были источником этого металла для хроматов. Об этом сказано здесь только для полноты общей картины. Следующее замечание от них же: «также вызывает сомнение утверждение, что присутствие пирита в околорудных метасоматитах является одним из определяющих факторов высвобождения хрома, поскольку при окислении пирита образуется серная кислота, которая и разлагает хромсодержащие слоистые силикаты (слюды, хлорит). Как известно, хлориты разлагаются серной кислотой, а слюды - нет, испытывают гидролиз - да. Это с одной стороны, а с другой - из текста реферата не понятно, какое же количество пирита в метасоматитах, без чего судить о роли серной кислоты трудно. Содержание пирита оценивается как "большое количество"». Что можно

ответить на это вопрос: содержание пирита, конечно, подсчитывалось и оценивалось визуально. Примерное содержание его в породах достигает 20% местами. То есть, это достаточно значимая величина, плюс на отдельных участках кварцевых жил его содержание достигает практически 50%. Что касается хромистых слюд, то, как показывают наши эксперименты, проведенные уже в этом году, т.е. после написания основного текста работы, разложение серной кислоты все-таки происходит, т.е. хром у нас выносятся как из слюд, так и из хлоритов достаточно легко под действием серной кислоты. Следующее замечание: «противоречиво выглядит роль хлорита при описании метасоматических пород месторождения (глава 4), которые рассматриваются в качестве источника хрома. С одной стороны, при характеристике минерального состава метасоматитов роль хлоритов как породообразующих минералов отмечается как "иногда". С другой - при характеристике химического состава метасоматитов указываются породы с высоким содержанием магния, который автор связывает с присутствием талька и хлорита. В целом количественная характеристика минерального состава метасоматитов отсутствует. Поэтому не вполне убедительно выглядит вывод о том, что слюды и хлориты являются основными источниками хрома при формировании хроматной минерализации». Этот вопрос рассмотрен более подробно в тексте диссертации. Там даны содержания хрома в хлоритах метасоматитов и показано, как хлориты разлагаются при выветривании. Следующее замечание: «в автореферате многие положения (глава 8) при описании механизма образования гипергенных минералов хрома звучат декларативно, и в целом химическая сторона процесса дается в описательном варианте, из которого не понятно, на каком основании выделялись четыре стадии выветривания пород, каков химизм среды минералообразования, непонятен механизм перехода свинца из сульфидной формы в хроматную». Объем автореферата не позволил дать эти сведения подробнее, а в самой диссертации некоторые из этих

вопросов рассмотрены. Замечание от Олега Константиновича Иванова: «вызывает сомнения предложенный механизм выноса хрома, так как серная кислота, образовавшаяся из пирита, должна моментально прореагировать с карбонатами». Это я уже затронул в ответе на вопрос А.Ю. Кисина: при практически полном разрушении карбонатов в породе и в кварцевых жилах остается достаточно большое количество пирита (это конец второй стадии), и серная кислота продолжает образовываться уже в отсутствие карбонатов. И вот тогда-то, на третьей стадии, и начинается массовое разложение алюмосиликатов. Кроме того, те силикаты, что непосредственно контактируют с пиритом, могут разлагаться и на более ранних стадиях. Замечание от Сергея Владимировича Прибавкина: «нет необходимости рассматривать апогранитные метасоматиты, поскольку они не являются при развитии зоны гипергенеза поставщиками необходимого количества хрома для формирования хроматной минерализации». В работе они рассматриваются в первую очередь как источники серной кислоты, возникающей из пирита, а также как источник фосфора (в них много апатита), который необходим для образования второго по распространенности хромата - вокеленита.

С большинством других замечаний я согласен. Замечание же по поводу отсутствия выводов и заключения в автореферате, конечно, справедливо, но отсутствие их не критично, так как большая часть их приводится в первой части автореферата.

Борисов М.В.:

Спасибо. Оппонент согласен с ответами? Получил удовлетворение? Спасибо. Теперь время дискуссии. Есть ли среди членов диссовета, либо присутствующих коллег, желающие выступить с реакцией на заслушанное сообщение. Есть желающие? Ну, давайте.

Якубович О.В.:

Спасибо. Ну, я, конечно, в первую очередь хотела бы поддержать эту работу, потому что это колоссальный по объему материал. Я, конечно, соглашусь с мнениями обоих оппонентов, что та фактура, которая вот тут у нас во втором томе лежит, очень важна. Я даже зашла в Интернет, посмотрела, а что там в этом втором томе диссертации. Второй том - действительно эксперимент, который, ну если говорить высокопарно, на века - на будущее. Как мы будем все представлять эти процессы - это трудно сказать, потому что наука идет вперед - методы совершенствуются, приборы совершенствуются. Может быть, многое мы еще сумеем определить, но вот тот материал, который есть - он безусловно очень важен. Возвращаясь к тому вопросу, который я задавала по поводу кристаллической структуры и возможной формулы этого нового хромата или оксида хрома, который Дмитрий Александрович нашел в музейном образце. Мне кажется, что все-таки имеет смысл посмотреть на этот минерал в том аспекте, что может быть в нем хром присутствует в двух степенях окисления. Во всяком случае проверить этот факт не лишне. Поддерживаю диссертацию, считаю, что очень хорошая работа, прекрасно сделан доклад, и желаю успехов на будущее. Спасибо.

Борисов М.В.:

Спасибо. Есть еще желающие высказаться? Я не вижу больше желающих, так что я тогда подведу некоторые итоги. Действительно, заслушана очень хорошая и полновесная работа, редко такая встречается. Причем во втором томе и текстовой информации достаточно много. Я думаю у членов диссовета сложилось мнение о том, как можно проголосовать. Работа хорошая. Так, теперь Вам заключительное слово (обращается к Ханину).

Ханин Д.А.:

Я хотел бы поблагодарить своего научного руководителя Игоря Викторовича Пекова, который оказал всестороннюю помощь на всех этапах подготовки работы. Без него, наверное, моя работа не состоялась бы. Также я хотел выразить большую благодарность заведующему нашей кафедрой Дмитрию Гурьевичу Кошугу и сотрудникам кафедры, в частности, Игорю Алексеевичу Брызгалову, Марине Фёдоровне Вигасиной, которые очень активно помогали. Хотелось бы поблагодарить также сотрудников кафедры кристаллографии в лице Дмитрия Александровича Ксенофонтова, Николая Николаевича Еремина, сотрудников кафедры петрографии, которые очень активно помогали мне с получением аналитических данных, особенно группу зондового анализа. Хотелось бы сказать слова благодарности и сотрудникам музея, которые также принимали активное участие не только в моем обучении, но и в подготовке работы. Большое спасибо членам диссовета.

Борисов М.В.:

Хорошо. Перед объявлением технического перерыва я предлагаю выбрать счетную комиссию и приступить к тайному голосованию. Предлагаются следующие товарищи: Гричук, Боруцкий и Еремин. Мы надеемся, что вы эту процедуру проведете тщательно и достаточно энергично. Остальные участники заседания могут пока отдохнуть.

А пока я хочу объявить благодарность нашему бессменному ученому секретарю Киселевой Ирине Александровне. Она приехала на заседание диссовета, потерпев аварию во время праздников. Покалечила себе ребра. Вчера выписалась из больницы специально для того, чтобы присутствовать на сегодняшнем заседании. Благодарю Марину Фёдоровну Вигасину, которая ведет все наши заседания, без нее мы бы погибли.

Технический перерыв (проходит процедура тайного голосования).

После перерыва.

Борисов М.В.:

Работа счетной комиссии закончена, и слово предоставляется председателю счетной комиссии Гричуку Дмитрию Владимировичу.

Гричук Д.В.:

Уважаемые коллеги, в составе избранной комиссии: Боруцкий, Еремин, Гричук. Состав совета 27 человек, никого дополнительно не вводилось. Присутствовало на заседании 18 человек, в том числе докторов наук по профилю диссертации - 12. Роздано бюллетеней - 18. Осталось не розданных - 9. Оказалось в урне - 18. Результаты: «за» - 18, «против» - 0, «недействительных» - 0.

Борисов М.В.:

Просьба проголосовать за утверждения протокола о работе счетной комиссии. Кто «за»? Кто «против»? Кто «воздержался»? Нет. Единогласно. Так что теперь поздравить Вас, Дмитрий Александрович, уже можно, но мы еще пока не закончили нашу работу. Обсуждение проекта Заключения. Проект был роздан. На данный момент некоторые члены совета ко мне подходили и говорили - все просмотрели и вроде замечаний нет. Есть предложение утвердить его в целом. Кто за это предложение, прошу проголосовать. Ну и последнее, что мне нужно произнести. Есть ли вопросы или замечания по работе нынешнего заседания диссертационного совета? Нет таких замечаний. Так что мы закончили нашу работу. Наверное, в целом и данное заседание конкретно. Теперь можно поздравить Диму. Всем, спасибо.

Таким образом, прослушав и обсудив материалы диссертации, диссертационный совет пришел к заключению, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **выявлены** новые разновидности двух хроматов – касседаннеита и эмбрейита, две ранее неизвестных в природе фазы – $\text{PbCr}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{VO}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})$, хромсодержащие разновидности плюмбогуммита, пироморфита, сегнитита, феррибушмакинита, карминита, гартреллита и арсенцумебита;

- **доказано**, что изоморфный ряд вокеленит $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})$ – форнасит $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ является непрерывным;

- **установлено**, что вокеленит и эмбрейит образуют серию непрерывных твердых растворов, в которой главной варьирующей величиной выступает отношение $\text{Pb}:\text{Cu}$, а граница между этими минералами в данном ряду лежит в области, близкой к 0.5 атомам на формулу Cu ;

- **выявлена и изучена** ранее неизвестная система протяженных твердых растворов между вокеленитом, бушмакинитом $\text{Pb}_2\text{Al}(\text{VO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})$, феррибушмакинитом $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}(\text{VO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})$ и фазой $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{VO}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ - первая природная система твердых растворов с широкими пределами замещения хроматного аниона на ванадатный и самая протяженная система с участием аниона $(\text{CrO}_4)^{2-}$, обнаруженная в природе;

- **показано**, что на изученных объектах, помимо собственно хроматов, реализуется и другая форма нахождения Cr^{6+} : он может входить в виде существенной изоморфной примеси в свинцовые ванадаты, арсенаты и фосфаты, замещая в них V^{5+} , As^{5+} или P^{5+} , а наибольшим сродством к Cr^{6+} обладают минералы, относящиеся к структурным типам бракебушита, алунита, аделита и цумкорита;

- **выявлены** условия, необходимые для возникновения хроматной минерализации в зоне окисления халькогенидных руд – это присутствие высокохромистых околорудных метасоматитов, где основным носителем хрома являются слоистые силикаты, и обогащение этих пород (и самих руд) пиритом.

Практическая значимость. Полученные экспериментальные данные и сделанные обобщения важны для развития минералогии и геохимии хрома, минералогии, в т.ч. генетической, зоны окисления рудных месторождений и кристаллохимии хроматов, ванадатов, арсенатов и фосфатов. Члены группы бракебушита оказались удачным объектом для получения и интерпретации данных, позволяющих в целом понять характер гетеровалентного изоморфизма с участием Cr^{6+} и V^{5+} . Сведения, дополняющие или уточняющие характеристику минералов, в первую очередь те, что расширяют представления о вариациях их химического состава и системах твердых растворов между ними, пополняют справочную литературу и базы данных, будут использованы в учебных курсах по минералогии и кристаллохимии.

Оценка достоверности результатов исследования показывает, что приведенные в работе данные надежны, поскольку получены с использованием комплекса современных методов исследования вещества (сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, рентгенофлуоресцентный анализ, порошковая рентгенография и др.), результаты грамотно интерпретированы, а выводы корректны. Диссертация сделана на материале, большая часть которого была собрана соискателем во время полевых работ. Данные, полученные разными методами, обладают воспроизводимостью и не противоречат друг другу.

Личный вклад соискателя был решающим на всех этапах работы, начиная от постановки задачи и отбора материала и заканчивая интерпретацией аналитических данных, обсуждением результатов и выводами. Инструментальные исследования выполнены соискателем или при участии соискателя.

На заседании 12 мая 2017 года Диссертационный совет принял решение присудить Ханину Дмитрию Александровичу ученую степень

кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 12 докторов наук по специальности 25.00.05 - минералогия, кристаллография, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени - 18, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

И. о. председателя
диссертационного совета
профессор

М.В. Борисов

Ученый секретарь
д. геол.-мин. наук

И.А. Киселева