

**Отзыв официального оппонента на диссертацию
Сандалова Федора Дмитриевича на тему: «Оксидная минерализация в
фумаролах окислительного типа (вулкан Толбачик, Камчатка)»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 –
«Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых»**

В диссертации Сандалова Федора Дмитриевича представлены результаты минералогических и кристаллохимических исследований минеральных ассоциаций фумарол окислительного типа вулкана Толбачик (Камчатка). Фумарольные ассоциации Толбачика очень разнообразны, здесь выявлено более 350 минеральных видов, сформировавшихся в необычных геохимических условиях при высокой активности кислорода и низком давлении, а также повышенной концентрации халькофильных элементов в вулканических экзгаляциях. Широкая вариативность составов минералов в фумаролах из разных участков одного вулкана, определила цель работы, как комплексное минералогическое и кристаллохимическое изучение минералов класса оксидов с выявлением их типоморфных особенностей. В работе решались задачи детального изучения морфологии оксидов гематита, минералов групп рутила, псевдобрукита и шпинели и их парагенетических взаимоотношений, в том числе с другими минералами фумарольных ассоциаций; исследования состава оксидов с определением основных схем изоморфизма, описывающих наблюдаемые вариации; определения условий вхождения Cu, Sn, Sb, Te в оксиды и факторов, влияющих на изменение их видового состава в пространстве.

Актуальность диссертации в научном и практическом аспекте обусловлена особыми геохимическими условиями кристаллизации минеральных ассоциаций вулканических систем, которые способствовали образованию большого числа необычных по составу и кристаллохимии

минералов, в том числе эндемичных. Фундаментальная составляющая работы заключается в получении новых данных о вариациях химического состава оксидов фумарольного генезиса и возможных схемах изоморфизма в них, что может быть использовано для развития генетической минералогии и кристаллохимии простых и сложных оксидов. Обнаруженное и изученное свойство оксидов Fe, Mg, Al, Ti и Cr концентрироваться в газовых средах Cu, Sn, Sb и Te при повышенных температурах и низком давлении, может быть использовано при разработке новых технологий переработки руд цветных металлов.

Фактический материал, положенный в основу диссертации представителен и информативен. В ходе выполнения полевых работ на палео- и активных фумаролах различных участков вулкана Толбачик получен при изучении достаточного объема каменного материала, отобранного автором при проведении полевых работ, который в совокупности с материалом из других коллекций составил более 300 образцов. В диссертации представлены результаты изучения 28 представителей класса оксидов, что составляет около половины минералов класса оксидов, установленных в вулканических обстановках мира. Для идентификации минералов, исследования особенностей их химического состава и кристаллохимических характеристик в работе использовались прецизионные современные методы: оптическая и растровая электронная микроскопия, ИК и КР спектроскопия, термометрические и рентгенографические исследования. Выводы об эволюции состава оксидов фумарольного генезиса основаны на более 500 оригинальных электронно-зондовых анализах минералов и представительной выборке аналитических данных из литературных источников (более 260). Все исследования выполнялись самостоятельно или при непосредственном участии автора в лабораториях кафедр минералогии и кристаллографии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН (г. Москва).

Научная новизна работы Н.Д. Сандалова обусловлена выбранным объектом исследования - оксидами эксгальционного генезиса, сформировавшимися в окислительных условиях и отличающихся сильными вариациями состава, детальное изучение которых современными методами ранее проводилось фрагментарно. Комплексное изучение минералов позволили диссертанту впервые показать, что широко распространенные в природе оксиды - гематит, минералы гр. рутила, шпинели и псевдобрукита, формирующиеся из вулканической газовой фазы являются главными носителями Fe и Ti, и концентраторами халькофильных элементов. Высокие содержания Sn, Sb и Cu установлены в гематите, Sn, Sb, Cu и Te в минералах гр. рутила, Sn в псевдобруките, Sn, Sb, Zn и главным образом Cu - в минералах гр. шпинели, в вплоть до формирования купрошпинели и нового минерального вида термаэрогенита. Для природного рутила впервые выявлена разновидность с высокой концентрацией Te, описан кристаллохимический механизм его вхождения. Для описания вариаций содержания халькофильных элементов в изученных оксидах предложены оригинальные изоморфные схемы. Детальные кристаллохимические исследования оксидов кремния из фумарол позволили автору предложить газовой-метасоматический механизм образования моноклинного и ромбического тридимита без переноса Si и формирование тетрагонального кристобалита при осаждении из газовой фазы путем переноса кремния в форме SiF₄.

Полученный большой объем новых минералогических и кристаллохимических данных достоверен. Результаты диссертации были представлены в виде докладов на 17 российских и международных конференциях, в том числе: Международных научных конференциях молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва, МГУ), Съездах Российского минералогического общества (г. Санкт-Петербург); XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (г. Апатиты); Геологическом международном студенческом саммите (г. Санкт-

Петербург, 2021); X International symposium «Mineral Diversity: Research and Preservation» (г. София, Болгария, 2019); III European Mineralogical Conference (г. Краков, Польша, 2021) и др. По теме диссертации опубликовано 16 тезисов, статья в сборнике материалов конференции и 8 статей в рецензируемых научных журналах.

Кристаллографические и минералогические исследования выполнены на высоком уровне, полученные диссертантом результаты являются достаточными для выдвижения четырех защищаемых положений, обоснованность которых не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из 290 страниц, включает введение, 6 глав, 65 рисунков и 30 таблиц, размещенных в главах и трех приложениях. Список литературы насчитывает 262 наименования.

Введение полностью отражает суть диссертации, фактический материал, цель и задачи, краткое обобщение полученных результатов и сформулированные защищаемые положения.

В первой главе рассмотрена терминология, используемая при описании фумарол окислительного и восстановительного типа. На основе обобщение литературных данных по минералогии фумарольных образований вулкана Толбачик и других вулканических обстановок мира, где выявлена оксидная минерализация, представлены данные о температурном режиме ее образования.

В главе 2 приведено описание каменного материала, отобранного из фумарол Арсенатная, Ядовитая, Главная Теноритовая, Безымянная, проявленных на разных территориях вулкана Толбачик, а также приповерхностных отложений и палефумарольных отложений. Приведено подробное описание использованных в работе методов и методик.

Третья глава является наиболее значимой для диссертации. Помимо авторских минералогических и кристаллохимических данных, она включает литературный обзор по минералогии оксидов вулкана Толбачик, а также сравнительный материал по вариациям состава соответствующих оксидов из

других природных обстановок и их синтетических аналогов. Основной материал главы посвящен детальному изучению 23 оксидов фумарол Толбачика из групп гематита, рутила, шпинели и псевдобрукита, обогащенных Cu, Sn, Sb и Te, а также минералов кремнезема. Детально изучены, впервые обнаруженные в фумарольной формации - ганит, франклинит, термаэрогенит, купрошпинель, магнезиохромит, цинкохромит, армолколит, цинкит и церианит-(Ce), а также Sb-обогащенный гематит, Ti- и Sb-обогащенный касситерит, Sn- и Te-обогащенный рутил, Cu-обогащенная шпинель. Очень подробно, с использованием замечательного иллюстративного материала описаны морфологические особенности и взаимоотношения оксидов с парагенетическими минералами из разных фумарольных локализаций Толбачика. Результаты исследования представлены в сравнении с большим числом примеров, описывающих вариативность химического состава соответствующих оксидов из разных геологических обстановок, рассмотрены и сопоставлены различные варианты изоморфизма и механизмы вхождения халькофильных элементов в структуру минералов.

Интересным наблюдением является обнаруженная закономерность формирования на глубоких участках фумарол мощных зон с оксидной минерализацией, где гематит выступает в качестве главного минерала ассоциаций. Обнаружены сильные вариации Mg, Mn, Cu, Zn, Al, V, Cr, Sn, Sb и Ti (самая распространенная примесь) в разных генерациях этого минерала. Sn-, Cu- и Sb-обогащенные разновидности гематита описаны автором впервые и являются типоморфной особенностью Толбачинского гематита. Вхождение Mg, Cu, Sn и Ti в структуру минерала могут объясняться как компенсационной, так и вакансионной схемами изоморфизма, а для Sb выполняется гетеровалентная схема изоморфизма – $Sb^{5+} + 2(Cu, Fe)^{2+} \rightarrow 3Fe^{3+}$.

Необычным, довольно широким в отношении примесных элементов, отличаются фумарольные минералы группы рутила. В отличии от других

природных обстановок они, как и гематит, могут концентрировать халькофильные Fe, Sb, Sn, Zn, Cu и Te, формируя протяженный ряд твердых растворов рутил – трипугиит и с разрывом рутил – касситерит. Замещение Ti на Sb и Sn происходит с участием гетеровалентной и изовалентной схем соответственно, реализуется изоморфная система рутил–трипугиит–касситерит. Для впервые обнаруженной Te-обогащенной разновидности рутила показана возможность реализации замещения Ti по схеме - $Te^{6+} + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Ti^{4+}$.

В главе подробно обсуждаются данные, полученные для минералов группы шпинели, которые характеризуются максимальным разнообразием примесных элементов. Вариации состава рассмотрены с помощью изовалентных и гетеровалентных схем изоморфизма на соответствующих диаграммах с привлечением большого числа аналитических данных. Показано существования непрерывного ряда твердого раствора магнезиоферрит-шпинель, неполных рядов между ганитом и термаэрогенитом, термаэрогенитом и купрошпинелью, магнезиоферритом и купрошпинелью, последние два ряда имеют разрыв в области купрошпинели. Разрыв в ряду магнезиоферрит-купрошпинель достаточно логично объясняется автором структурным переходом от кубической к тетрагональной симметрии, связанным с увеличением содержания $CuFe_2O_4$. Детальное исследование взаимоотношений минералов гр. шпинели на примере фумаролы Арсенатная, позволили проследить эволюцию их состава при изменении температурного режима. Наиболее ранние представители - магнезиоферрит или магнезиоферрит, и шпинель сформировались в глубинных высокотемпературных условиях, а Cu-Zn представители группы шпинели характерны для полиминеральной зоны фумарол со средними температурами эксгаляций. Для Cr-доминантных шпинелей также зафиксировано эволюционное увеличение Zn при снижении температуры от магнезиохромита к цинкохромиту.

Состав минералов гр. псевдобрукита из фумаролы Арсенатной отличается числом примесных компонентов (Mg, Fe, Al, Mn, Sn, Cu, Zr, Sc, V, Cr) и рассмотрен в главе наиболее подробно. Для определения всех возможных уравнений, описывающих вариации состава минералов группы псевдобрукита, автором обобщены собственные и литературные данные из разных природных систем (203 анализов) и показано, что в окислительной приповерхностных обстановке формируется псевдобрукит, предельно насыщенный трехвалентным железом, а в резко восстановительной (Лунные породы) – минералы, обогащённые Ti и содержат только двухвалентное железо. Образцы из глубинных пород разных геохимических обстановок могут содержать псевдобрукит, ферропсевдодрукит и армоколлит, сильно варьирующими в отношении Cu, Mn, Sc, Cr, V, Ca, REE, Sn, Zr, Hf, Nb, Ta. Главной особенностью фумарольных минералов этой группы является повышенное содержание Cu и Sn, при этом главными примесями являются Mg, Fe²⁺ и Al. Вхождение этих в структуру минералов описываются изовалентными и гетеровалентными схемами изоморфизма компенсационного типа, характерными для минералов группы псевдобрукита из других природных обстановок.

Также в этой главе представлены данные и о наиболее поздних оксидах фумарол – кристобалите, тридимите и опале которые были идентифицированы и изучены комплексом методов - рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрии, электронно-зондового микроанализа, ИК и КР спектроскопии. Детально охарактеризованы цинкит, тенорит, церианит-(Ce) и не идентифицированный высокомарганцевый оксид.

В качестве резюме по этой главе, пожалуй, стоит отметить, что в высокотемпературных условиях около 700-800°C развиты преимущественно гематит и в меньшей степени минералы группы шпинели, эти ассоциации с понижением температуры существенно обогащаются касситеритом, а при средних, порядка 400°C температурах ассоциации становятся максимально разнообразными и включают гематит, минералы групп рутила, шпинели и

псевдобрукита, арсенаты, сульфаты щелочных и щелочноземельных элементов, эксгальсионные силикаты могут накапливаться существенные количества халькофильных элементов. Это важное наблюдение предполагает, что уже на ранних стадиях образования фумарольных отложения содержание халькофильных элементов в газовой фазе было высоким и существовал геохимический барьер, на котором резко повышалась активность кислорода, что приводило к осаждению халькофильных элементов в виде оксидов. Данный вывод нашел отражение в четвертой главе, которая логически обобщает данные по химическому составу и типохимизму фумарольных оксидов. Высокие температуры и низкие, близкие к атмосферному, давления являются обычным условием фумарольной активности, а сочетание высокой фугитивности кислорода и обогащения вулканического газа халькофильными элементами, уникальной чертой вулканической системы Толбачика, что и привело к наблюдаемому минеральному разнообразию. Геологический разрез, описанный для этой фумаролы Арсенатная выбран в качестве основного для характеристики такого разнообразия. Выделенные по глубинности и смене температурного режима (от менее 300 до более 850 °С) 8 зон фумаролы, полностью отображают состав минеральных ассоциаций, образование которых тесно связано с типом газовых метасоматитов. При этом формирование ассоциаций проходило при активном участии галогенсодержащих газов, гтаких как HС и HF.

Глава 6 является завершающей и включает расширенное описание результатов и выводов, полученные в ходе работы. Численные вариации концентраций характерных примесных элементов, включая халькофильные, в минералах класса оксидов из фумарольных ассоциаций Толбачика, реализуемые для их вхождения возможные схемы изоморфизма, особенности типохимизма представлены в форме сводной таблицы.

В качестве замечаний к диссертационной работе можно отметить:

1. При описании новизны работы, автор ставит акцент на том, что впервые охарактеризовал необычное свойство оксидов из фумарол окислительного типа обогащаться халькофильными элементами. Однако, способность этих элементов проявлять литофильные свойства и образовывать оксиды в окислительных условиях не является необычной, и лучше сместить акцент новизны на изучение конкретного природного примера, где в высоко окислительной обстановке образуются необычные по составу парагенезисы.

2. Следует с осторожностью относиться к выделению изоморфных схем замещения в качестве новизны, так как это лишь наглядное представление (уравнение), которое по сути является математической записью процесса расчета количества атомов на формулу по схеме компенсации зарядов или заполнения позиции в структуре минерала. Такая новизна может иметь место тогда, когда для выделенных разновидностей определяется не только состав, но и структурные различия, или различия физических свойств, независимо доказывающие наличие стехиометрии.

3. Представленные в 6 пункт новизны выводы о накоплении и распределении Fe, Ti, Sn и Sb в оксидах частично повторяют информацию, отраженную в пунктах 2-4, их можно было бы и объединить.

4. В пункте 9 новизны говорится «о повышении окислительного потенциала со временем», но не говорится на каком этапе и для каких минеральных ассоциаций, в итоге наблюдение реликтов магнетита в мартите оторвано от условий образования таких ассоциаций.

5. Небольшое замечание касается отсутствия графических данных иллюстрирующих реализацию изоморфных замещений в гематите, для которого двухкомпонентные корреляции бы не лишними, особенно с учетом выделенных генераций.

6 Следующее замечание касается описания состава Те-содержащего рутила: приводятся данные о содержании в нем до 0.8 мас. % ZrO_2 , что не зафиксирована в других разновидностях минералов системы рутил–

трипугиит–касситерит. В принципе в природных условиях щелочных магматических систем такое было бы вполне возможным, но поскольку у циркония и теллура при микрозондовом анализе на волновом спектрометре возможно наложение линий спектра 2-го порядка (определяется по кристаллу РЭТ), а для ЭДС это перекрытие еще ближе, то необходимо с осторожностью отнестись к корректности определения содержания циркония.

Указанные замечания являются скорее рекомендательными и не влияют на значимость представленного в работе материала. В целом диссертация Ф.Д. Сандалова представляет собой единую законченную научную работу. Приведенный литературный обзор изученности минералов класса оксидов, а также оригинальный фактический материал, представленный в главах 3-6, позволил диссертанту поставить и обосновать цели и задачи изучения оксидов фумарол окисленного типа на классическом примере – вулканических образованиях Толбачика и убедительно доказать защищаемые положения. К достоинствам диссертации следует отнести высокий уровень представления полученных данных, владение современными методами и методиками.

Диссертация «Оксидная минерализация в фумаролах окислительного типа (вулкан Толбачик, Камчатка)» отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» (по геолого-минералогическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и оформлена согласно приложениям № 8, 9 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Соискатель Сандалов Федор Дмитриевич заслуживает присуждения
ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности
1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых».

Официальный оппонент:

Кандидат геолого-минералогических наук,
Старший научный сотрудник лаборатории
геохимии и рудоносности щелочного магматизма
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)

Сорохтина Наталья Владиславовна




подпись




Контактные данные:

тел.: 7(926)2381704, e-mail: nat_sor_@rambler.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 04.00.20 – минералогия, кристаллография

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина
и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической
химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН),
Лаборатория геохимии и рудоносности щелочного магматизма

Тел.: +7(495)9397063; e-mail: director@geokhi.ru