

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Садовниченко Романа Васильевича «Минералого-технологические особенности  
шунгитовых пород Максовского месторождения (Зажогинское рудное поле)»,  
представленную на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических  
наук по специальности «25.00.05 – Минералогия, кристаллография»

Уникальные шунгитовые породы Карелии и возможности их использования в различных технологиях изучаются достаточно давно, однако структурная и химическая неоднородность шунгитового сырья и связанные с этим технологические затруднения его обработки и применения до сих пор представляют собой важнейшую комплексную (имеющую как фундаментальный, так и технологический аспект) проблему, решение которой **актуально** в связи с востребованностью промышленно значимых свойств шунгитовых пород.

С тех пор как были развиты представления о шунгитовых породах как об органо-минеральном композите, у истоков которых стоял В.В. Ковалевский, в рамках этого подхода удается раскрывать все новые и новые свойства и структурные особенности шунгитовых пород. Несмотря на то, что термины «композит», «композиционные материалы» используются, как правило, для синтетических или техногенных объектов, а для геологических объектов используется термин «порода», такой терминологический поворот позволил заинтересовать и подключить к изучению шунгитов множество специалистов из физики, химии и ряда других областей науки, что существенно продвинуло вперед наши физико-химические представления о шунгитовых породах.

Диссертанту, используя этот подход, удалось, выйдя на новый структурно-вещественный уровень исследования шунгитовых пород Максовского месторождения не столько как геологических тел, а именно как композита из шунгитового углерода и сопутствующей ему минеральной компоненты, прежде всего кварца, детально раскрыть как индивидуальные структурно-вещественные характеристики наиболее значимых компонент этого композита – углерода и кварца, так и их сочетания, обусловленные геологической предысторией. Этот результат можно отметить как основное достижение автора, определяющее **научную новизну** рассматриваемой работы. Как другой аспект научной новизны можно рассмотреть обоснование способов и подходов к обогащению шунгитового сырья, предложенных на основе вышеупомянутых результатов диссертанта (минералого-технологическое картирование, выделение наиболее богатой равномерно распределенным углеродом фракции шунгитовых пород и метод их сепарации).

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**, определяется выбором достаточно представительного объекта исследования, теоретической проработкой проблем формирования шунгитовых пород, тщательной обработкой данных аналитических исследований, раскрывающих минералого-петрографические, структурные и геохимические особенности основных компонент шунгитовых пород, проведением экспериментальных работ по оценке методов технологической обработки шунгитового сырья, основанных по большей части на результатах, полученных автором в ходе выполнения диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения общим объемом 145 страниц машинописного текста, включает 46 иллюстраций, 17 таблиц и список литературы из 174 наименований.

1/39-11  
07.12.08.1017

Во *введении* изложены требуемые для диссертационной работы её основные положения – актуальность, цель и задачи исследования, научная новизна и др. В *первой главе* описывается геологическое строение Онежской палеопротерозойской структуры, затрагиваются общие вопросы особенностей строения и состава шунгитовых пород. В *главе 2* приводится детальная характеристика геологического строения уже непосредственного объекта диссертационного исследования – Максовского месторождения, входящего в состав Зажогинского рудного поля. Среди многочисленных и зачастую противоречивых представлений о формировании шунгитовых пород, отраженных в *главе 2*, автор выработал собственную платформу взглядов на формирование Максовского месторождения, синтезировав гипотезы ряда авторов (Е.Н. Афанасьевой, С.О. Фирсовой, М.М. Филиппова и др.), учтя результаты собственных исследований, и вполне разумно оставив в стороне (до поры до времени) особенно спорные вопросы генезиса шунгитового углерода. Эта платформа опирается на положение о многостадийности процессов формирования Максовского месторождения, сводящейся к последовательному катагенетическому преобразованию органо-минерального протовещества, локальным магматическим и тектоническим воздействиям и метаморфизации в условиях зеленосланцевой фации. В рамках этих представлений, автор дает детальную минералогическую петрографическую характеристику особенностей шунгитовых пород Максовского месторождения (*глава 3*). Морфологические различия кварцевой и углеродной составляющих шунгитовых пород Максовского месторождения и их текстурные разновидности были подробно описаны предыдущими исследователями, например, в работах С.О. Фирсовой, М.М. Филиппова, Д.В. Рычанчика, что позволило диссертанту, опираясь на эти работы, четко систематизировать петрографическую характеристику изучаемых пород и частично дополнить их минералогическое описание. Выявление по результатам рентгеноструктурного анализа и Рамановской спектроскопии тонких структурных (*части 2 и 3 главы 3*) и по результатам масс-спектрометрии геохимических (*глава 4*) различий этих составляющих, прежде всего терригенно-хемогенного кварца массивных шунгитовых пород и пневматолитово-гидротермального кварца прожилков и цемента брекчий, и, что представляет особый интерес для изучения шунгитов – изменения спектральных характеристик углерода при переходе от пород с массивной и прожилковой текстурой к брекчированным, что свидетельствует о различии структурных параметров, является значительным научным результатом, дополняющим существующие представления о геологии и минералогии шунгитовых пород. Результаты исследований структурных и вещественных характеристик кварца и углеродного вещества шунгитовых пород можно рассматривать и как продуктивный вклад в имеющиеся на данный момент дискуссионные представления об условиях образования этих пород, например, о температурном режиме. Важным практическим результатом является и минералогическое картирование Максовского месторождения (*в главе 3*), опирающееся на результаты минералогическо-петрографического анализа, которое может способствовать оптимизации разработки данного месторождения. Также в плане практической значимости работы следует отметить адаптированный автором оптический метод для обогащения шунгитовых пород, обоснование которого базируется на результатах структурно-вещественного изучения шунгитов и изложено в *главе 5*.

При этом следует отметить, что ряд авторских формулировок этих результатов видится не совсем удачным. Первое защищаемое положение в представленной общей формулировке смотрится очевидным. В такой редакции это положение не совсем полно отражает полученные диссертантом результаты. Данное положение выиграло бы, особенно в плане новизны и

доказательности, если бы диссертант расширил его, включив наиболее значимые данные экспериментальных исследований.

В формулировке второго положения неудачным видится использование выражения «степень совершенства кристаллической структуры». В работе это понятие используется как конкретный термин для обозначения одного из анализируемых структурных параметров, наряду с индексом кристалличности и областью когерентного рассеяния. И вариации степени упорядочения кристаллической решетки кварца разного генезиса были установлены диссертантом по всей совокупности этих параметров. Интуитивно понятно, что здесь хотел сказать диссертант, но формально выходит, что он использует только один из структурных параметров для формулировки защищаемого положения. Использование термина «фазовый состав ШУ» также не совсем удачно, так как он недостаточно обоснован в работе, хотя различия структурных особенностей ШУ в работе показаны вполне достоверно.

В формулировке третьего защищаемого положения присутствует излишняя осторожность. Фраза, построенная, например, следующим образом: «Дезинтеграция и последующая сортировка шунгитовых пород на минеральные составляющие методом оптической сепарации способствует повышению качества высокоуглеродистого шунгитового сырья», смотрелась бы гораздо убедительнее, тем более что в работе именно в таком виде результат и был обоснован.

В целом, выполненная диссертантом работа является завершенным исследованием, вполне корректно опирающаяся на опубликованные материалы предшественников. Фактический материал, на котором базируется работа, вполне достаточный для кандидатской диссертации.

**Достоверность результатов** диссертационной работы определяется большим объемом геолого-структурной, минералого-петрографической, структурно-вещественной и геохимической информации, полученной для исследуемого месторождения, проведением экспериментов по адаптации технологии оптической сепарации к шунгитовым породам. Все аналитические данные, которые представляют собой наиболее значимый информативный материал диссертации, получены с использованием современного оборудования зарубежного производства для микроскопических, спектроскопических, рентгенодифракционных и масс-спектрометрических исследований. Результаты работы хорошо апробированы публикациями в научных журналах и обсуждением на научных конференциях и семинарах. Общее положительное впечатление от выполненного соискателем исследования дополняет то, что автор диссертации в течение 3 лет лично принимал участие в полевых работах.

Вполне естественно, что к работе, содержащие новые факты и интерпретации, могут возникнуть **вопросы, замечания и предложения**.

1. Отнесение шунгитового углерода к самостоятельной аллотропной форме углерода видится, по меньшей мере, преждевременным. Пока он вполне вписывается по структурным характеристикам и физико-химическим свойствам в рамки уже признанной аллотропной формы – стеклоуглерода.

2. Стр. 36. Если рассматривать ШВ привнесенным в осадок в виде терригенной примеси, образованной при разрушении шунгитовых пород заонежской свиты, то получается, что эти породы представляют собой механическую смесь, и тогда непонятно, почему при очень малом (единицы процентов) содержании углерода у этих пород имеется хорошая электропроводность.

3. На стр. 73 приведена информация о ранее полученных методом МУРР результатах определения структурных характеристик кварца в шунгитовых породах, а именно, о размере

кристаллитов. Можно предположить, что этот результат приведен из работы (Кривандин и др., 2002), на которую дается ссылка в следующем предложении, хотя в списке литературы присутствует только работа А.В. Кривандина с соавторами, датируемая 2000-ым годом. Вопрос в следующем - Как размер кристаллитов кварца в принципе может являться структурной характеристикой? Структура – это закономерности в расположении структурообразующих элементов (например, атомов или молекул) в пространстве, и их собственный размер не может являться структурной характеристикой. И желательно пояснить смысл загадочной фразы о «структуре с фрактальной поверхностью???».

4. Небольшое замечание относительно нижней границы размеров зерен кварца, указанной на стр. 73 как первые микрометры. При изучении образцов более высокоразрешающими методами видно, что нижний размер зерен кварца установить очень трудно, так как встречаются зерна размерами и несколько десятков нанометров, и единицы нанометров. Тем более, что буквально через предложение приводятся данные Ю.К.Калинина о том, что наиболее вероятный размер зерен составляет менее 1 мкм.

5. Стр. 74 – «перекристаллизация опала в явнокристаллический кварц». Мы не знаем, каким именно был первичный опал – кристобалитовым, кристобалит-тридимитовым или аморфным. Поэтому говорить о перекристаллизации, предполагая его все-таки изначальное скрытокристаллическое строение, не совсем корректно.

6. При расчете ОКР по формуле Дебая-Шерера использовалось приближение для сферических частиц (коэффициент К равен 0.9). Тогда как для кварца можно определить этот коэффициент более приближенным к реальности по формуле для кубических кристаллитов, который, например, для отражения (101) равен единице.

7. Анализируя данные рентгеноструктурного анализа, диссертант только предполагает большее содержание структурных примесей в кварце шунгитовых пород в сравнении с эталонными образцами, тогда как на этот вопрос можно ответить экспериментально, так как ряд вполне доступных методов (прежде всего ЭПР) позволяют оценить содержание примесей в структуре.

8. Не совсем понятно указание на возможность влияния механической обработки кварца на значения размеров ОКР (стр. 82). К сожалению, автор нигде не указал детали подготовки образцов кварца непосредственно для рентгеноструктурного анализа, что сразу вызывает множество вопросов: Как производилась растирка в порошок? Анализировался ли размер частиц этого порошка? В какой ступке производилась растирка? Если в агатовой, то возможно влияние частиц ступки на результаты анализа.

9. Диссертант предположил, что уширение рентгеновских линий кварца вызвано уменьшением блоков мозаики (кристаллитов). Измельчение блоков мозаики увеличивает, главным образом, ширину рентгеновских линий, расположенных в области малых углов  $\theta$ , а микродеформации (упругие напряжения второго рода) приводят к уширению линий, находящихся в области больших углов  $\theta$ . Для того, чтобы выяснить какой из этих факторов преобладает, можно использовать отношение полуширин рентгеновских линий, представляющих собой два разных порядка отражения от одной плоскости (А.А. Русаков. Рентгенография металлов. Атомиздат, М. (1977). 480 с.; Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Изд-во «Металлургия» 1970 г. 368 с.). Анализируя угловую зависимость уширения, можно определить, что именно вносит в него основной вклад: если уширение пропорционально  $(1/\cos \theta)$ , оно вызвано дисперсностью кристаллитов; если пропорционально  $\tan \theta$ , то причиной уширения являются дислокации и их скопления.

10. Какой величиной температуры автор может оценить тепловое влияние силла долеритов?

11. В выводах автор часто смешивает структурные данные и геологические условия. Например, на стр. 87 автор пишет, что «вариации ИК кварца массивных шунгитовых пород вызваны неоднородной тонкодисперсной размерностью минеральных зерен, высокой степенью дефектности кристаллической решетки и различной степенью метаморфических преобразований самих пород». Однако, здесь первые две причины, скорее всего, являются следствием третьей.

12. Стр. 91. Автор называет выводы, сделанные на основе спектральных характеристик ШУ и кварца, структурными, более того, связывает их со структурными параметрами ШУ. Однако, КРС не является методом структурного анализа. И о каких тогда именно «параметрах структуры ШУ, определенных из спектра КРС шунгит-кварцевого цемента...» говорит диссертант, например, на стр. 99? Полуширины пиков и положения их центров не являются структурными параметрами ШУ, а являются спектральными характеристиками. КРС - это метод выявления преобладающего типа гибридизации, например, в случае ШУ, атомов углерода. Действительно, для наноструктурных углеродных материалов  $sp^2$ -гибридизация сопоставляется с упорядоченной частью структуры, а  $sp^3$  - с неупорядоченной, однако их взаимоотношения сложны, и корректнее говорить все-таки о различии спектральных характеристик, так как дальнейшие интерпретации относительно упорядоченности структур в углероде должны быть очень осторожны.

13. Стр. 91. Автор утверждает, что D-линии наблюдаются в спектре аморфных органических соединений, но в спектре аморфных мы ничего не наблюдаем. Собственно эта линия характерна для алмаза, либо проявляется как резонансная линия дефектов графитоподобной структуры, но наличие такой структуры уже не дает возможности называть вещество аморфным. Надо проявлять аккуратность в употреблении таких терминов, так как «аморфное» и «рентгеноаморфное» - это разные понятия, в первом случае речь идет о полностью разупорядоченном твердом теле, во втором - о твердом теле, элементы упорядочения в котором не имеют трехмерного порядка и не диагностируются рентгенографически, но они могут присутствовать. Рентгеноаморфное твердое тело может показать себя нанокристаллическим, например, при изучении в ПЭМ.

14. Не совсем понятно, что автор понимает под фазовым составом ШУ. Фаза - довольно строгий термин, и его использование должно быть обосновано.

15. Стр. 98. Автор не уточняет, интегральная или абсолютная интенсивность полос D1 и G была рассчитана. Сравнение спектральных характеристик с шунгитом I проведено не совсем корректно, без приведения параметров основных полос, только по рисунку.

16. Из сравнения рисунков 36 и 37 непонятно, какой же все-таки шунгит - массивный или из цемента брекчий - более упорядочен. Существенным спектральным признаком упорядочения по графитовому типу служит более высокий пик S2. На рис. 36 этот пик незначительно больше у шунгита с массивной текстурой, тогда как на рис 37 уже наблюдается явное превосходство пика S2 у шунгита из цемента брекчий. Судя по полуширинам пиков D1 и G, спектральные характеристики этих шунгитов схожи, и их упорядоченность должна быть сопоставимой. Единственное, удивляет положение пика G у образца из массивной породы вблизи положения для высококристаллического графита ( $1582 \text{ см}^{-1}$ ). Большая упорядоченность, судя по приведенным в таблице спектральным характеристикам, шунгита из кварцевой жилы может быть связана с влиянием кварцевой матрицы как подложки, упорядочи-

вающей близлежащие углеродные слои. Но при этом на рисунке совершенно не видно второго порядка отражения из-за выбранного масштаба.

Стоит отметить, что замечания в большинстве своем носят частный характер с целью заострить внимание автора на некоторых аспектах будущих исследований и публикаций.

Стиль изложения материала отличается конкретностью и четкостью, стилистические, орфографические и пунктуационные погрешности незначительны, опечатки редки. Текст диссертации достаточно легко воспринимается благодаря содержательным рисункам, компактно смонтированным таблицам и минимальному количеству аббревиатур.

Имеется небольшое количество замечаний редакционного характера:

1. Стр. 16-17. Ошибки в ссылках на рисунок 4 (а, б) – в тексте указана ссылка как на рисунок 3.

2. Ряд неудачных выражений, например: «причина ... осталась неразрешенной» на стр. 81, «в работах, посвященным..» , «изменения термодинамических параметров условий кристаллизации» на стр. 87.

3. Диссертант утверждает (стр. 81), что несовершенства строения кварца «связаны с уменьшением областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей». Однако, в данном случае, ОКР – понятие методическое, связанное с конкретной методикой оценки размеров монокристаллических блоков мозаики в поликристалле, и в этом контексте было бы вернее употреблять терминологию, связанную именно со структурными параметрами, а не методическую.

4. В работе отсутствует методическая глава, что создает некоторые неудобства при восприятии материала, когда при чтении результатов исследования и их интерпретаций автором делаются отступления, иногда довольно значительные по объему, на описание методики получения описываемых результатов.

**Рекомендации по использованию результатов** диссертационной работы Р.В. Садовниченко. Полученные данные о закономерностях изменения химического состава и структурных параметров кварца и фазового состояния углерода шунгитовых пород Максовского месторождения рекомендуются для использования геологическими и производственными организациями, занимающимися поисками и разработкой месторождений промышленно и технологически значимых шунгитовых пород, а также научными сотрудниками институтов и вузов при выполнении фундаментальных геолого-минералогических и прикладных исследований. Оптический метод сепарации рекомендуется к использованию для обогащения шунгитового сырья.

**Соответствие диссертации критериям, установленным Положением ВАК** о порядке присуждения ученых степеней в целом не вызывает сомнений. На основе достаточно представительного материала автором диссертации выявлены новые минералогические и структурно-вещественные особенности шунгитовых пород Максовского месторождения. Результаты исследования имеют теоретическое значение, поскольку содержат новые данные о минерально-структурных и геохимических особенностях шунгитового углерода и кварца - основных составляющих шунгитовых пород. Составление минералого-технологической карты месторождения и обоснование механизмов и способов обогащения шунгитового сырья позволили диссертанту предложить практические рекомендации по более эффективной разработке шунгитовых пород Максовского месторождения. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Основные результаты и научные положения диссертации адекватно отражены в опубликованных автором работах, в том числе в журналах, включен-

ных в перечень ВАК. Тема диссертации полностью соответствует специальности 25.00.05 – Минералогия, кристаллография.

Несмотря на отмеченные недостатки, диссертационная работа Садовниченко Р.В., несомненно, имеет как теоретическое, так и практическое значение. По своему содержанию, кругу и глубине проработки рассмотренных вопросов, диссертация Садовниченко Романа Васильевича «Минералого-технологические особенности шунгитовых пород Максовского месторождения (Зажогинское рудное поле)» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой со структурно-вещественных позиций выполнена детальная характеристика наиболее геологически и технологически значимых разновидностей шунгитовых пород Максовского месторождения и предложен эффективный способ их обогащения. Рецензируемая работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Садовниченко Роман Васильевич, заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности «25.00.05 – Минералогия, кристаллография».

Доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук

Евгений Александрович Голубев

15.03.2017

167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, E-mail: golubev@geo.komisc.ru; тел. 8(8212)245167;

Я, Голубев Евгений Александрович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и на их дальнейшую обработку.

